# Yüksek Değerlikli Metal Katkılı Zno İnce Filmlerinin Ultrasonik Sprey Piroliz Yöntemi İle Üretilmesi, Elektriksel Ve Optik Özelliklerinin Belirlenmesi

**Program Kodu:** 3001

**Proje No:** 115F045


Proje Yürütücüsü:
**Doç. Dr. Ercan KARAKÖSE**

Araştırmacı(lar):
**...**

Danışman(lar):
Yrd. Doç. Dr. Hakan ÇOLAK
**...**

Bursiyer(ler):
**...**



TEMMUZ 2017
ÇANKIRI

## ÖNSÖZ

Günümüzün en önemli problemlerinden biri çevreye zararsız ve sürdürülebilir enerji ihtiyacıdır. Bu önemli problemin çözülmesi için en iyi yaklaşımlardan biri güneş enerjisinden elektrik enerjisi elde etmektir. Fotovoltaik (PV) güneş hücreleri, güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren en iyi uygulamalardır. Teknolojik ve endüstriyel uygulama alanlarına sahip sistemlerde yer alan optoelektronik cihazlar özellikle fotovoltaik piller genellikle saydam bir elektrot kullanımı gerektirir. Bu sebeple yüksek elektriksel iletkenlik ve optik geçirgenliğe sahip, termal ve kimyasal yönden kararlılığı yüksek n-tipi saydam iletken oksit (TCO) yarıiletkenleri fotovoltaik pillerde yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Son yıllarda daha kolay uygulanabilen ve daha düşük maliyetli olan uygun yöntemlerle üretilebilen çinko oksit (ZnO) tabanlı TCO malzemeleri dikkat çekmektedir. ZnO, oda sıcaklığında büyük eksiton bağlanma enerjisine (60 meV) ve geniş bant yapısına (3.37 eV) sahip bir yarıiletken malzemedir. Sahip olduğu yapısal ve optiksel özelliklerden dolayı ZnO malzemeleri için çok değişik teknolojik uygulama alanları öngörülmektedir. Diğer taraftan katkısız ZnO' in optik ve elektriksel özellikleri atmosferik oksijen varlığında süreklilik ve yüksek bir kararlılık sergilemez. Farklı katkı elementleri kullanılarak saf ZnO yarıiletken malzemesinin sahip olduğu özellikler kararlı hale getirilerek, geliştirilebilir. Özellikle son senelerde, eşsiz geometrik yapılarından dolayı 1D nanoyapılar (nanotüp, nanotel ve nanoçubuk) yaygın bir biçimde TCO tabakalarında kullanılmaya başlanmıştır. Bu proje kapsamında, +4' den daha yüksek yükseltgenme basamağına sahip Nb, Mo ve Ta metalleri ile katkılanmış bir boyutlu (1D) ZnO nanoyapılı ince filmler ultrasonik sprey piroliz yöntemiyle üretilmiş ve karakterize edilmiştir. Bu proje çalışması TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir (Proje No: 115F045), TÜBİTAK' a projemize verdiği maddi destekten dolayı çok teşekkür ederim.

TÜBİTAK

**İÇİNDEKİLER**

**Önsöz……i**
**İçindekiler……ii**
**Tablo ve Şekil Listeleri……iv**
**Özet……viii**
**Abstract……ix**
**1. GİRİŞ……1**
**2. LİTERATÜR ÖZETİ……3**
**3. DENEYSEL YÖNTEM……7**
**3.1. Kullanılan Başlangıç Malzemeleri……7**
**3.1.1. USP ile ZnO nanoyapıların hazırlanması……8**
**3.1.2. USP ile katkılı ZnO nanoyapıların hazırlanması……11**
**3. 2. Deneysel Çalışmalar……14**
**3.2.1. Cam Altlıklar ve Yüzeylerinin Temizlenmesi……14**
**3. 2. 2. ZnO Tohum Tabakasının Üretilmesi……18**
**3.2.3.1. ZnO Nanoçubukların Tohum Tabakası Kullanılmadan Üretilmesi……18**
**3.2.3.2. ZnO Nanoçubukların Tohum Tabakası Üzerine Büyütülmesi……18**
**3.2.3.3. Metal Katkılı ZnO Nanoçubukların Tohum Tabakası Üzerine Büyütülmesi……20**
**3.2.3.4. Metal Katkılı ZnO Nanoçubukların İleri Optimizasyonu……21**
**4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA……24**
**4.1. Birinci Gelişim Raporu Dönemi……24**
**4.1.1. ZnO Tohum Tabakası……24**
**4.1.1.1. FE-SEM ve EDX Analizleri ve Tartışma……24**
**4.1.1.2. XRD Analizleri ve Tartışma……26**
**4.1.1.3. Optik Geçirgenlik Analizleri ve Tartışma……28**
**4.1.2. ZnO Nanoçubuk Yapılarının Üretilmesi……30**
**4.1.2.1. ZnO Nanoçubukların Tohum Tabakası Kullanılmadan Üretilmesi……30**
**4.1.2.2. ZnO Nanoçubukların Tohum Tabakası Kullanılarak Üretilmesi……32**
**4.1.2.2.1. FE-SEM Analizleri ve Tartışma……32**
**4.1.2.2.2. XRD Analizleri ve Tartışma……36**
**4.1.2.2.3. Optik Geçirgenlik Analizleri ve Tartışma……37**
**4.2. İkinci Gelişim Raporu Dönemi ……39**
**4.2.1. FE-SEM Analizleri ve Tartışma……39**
**4.2.2. XRD Analizleri ve Tartışma……48**
**4.2.3. Optik Geçirgenlik Analizleri ve Tartışma……53**

**4.2.4. Nanoçubuk İyileştirme Çalışmaları……...55**
**4.3. Üçüncü Gelişim Raporu Dönemi……..58**
**4.3.1. FE-SEM Analizleri ve Tartışma……..58**
**4.3.1.1. Yan Kesit FE-SEM Analizleri……60**
**4.3.2. XRD ve EDX Analizleri ve Tartışma……..61**
**4.3.3. Optik Geçirgenlik Analizleri ve Tartışma……67**
**4.3.4. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları……68**
**5. SONUÇLAR……...71**
**Kaynaklar……73**

## TABLO ve ŞEKİL LİSTELERİ

**Tablo 1.** 1D nanoyapılı ve nanopartiküllü ince film yapılarında elektron mobilite değerleri…..**2**
**Tablo 2.** III. ve IV. grup elementleri katkılanmış ZnO ince filmlerine yönelik çalışmalar……...**4**
**Tablo 3.** Geçiş metali katkılı ZnO ile ilgili çalışmalar……..**5**
**Tablo 4.** Sprey piroliz yöntemiyle tohum tabakası üretim çalışmaları……**14**
**Tablo 5.** Tohum tabakası üzerine sprey piroliz yöntemi kullanılarak nanoçubuk üretilmesi……..**19**
**Tablo 6.** Tohum tabakası üzerine metal katkılı (M5+: Nb, Ta ve Mo) ZnO nanoçubuk üretiminin deneysel parametreleri……**20**
**Tablo 7.** Sıcaklık optimizasyonu deneysel parametreleri……**21**
**Tablo 8.** Püskürtme hacmi optimizasyonu deneysel parametreleri……**22**
**Tablo 9.** Mesafe optimizasyonu deneysel parametreleri……..**22**
**Tablo 10.** Püskürtme hızı optimizasyonu deneysel parametreleri……..**23**
**Tablo 11.** Katkılı ve katkısız ZnO örneklerine ait birim hücre sabiti değerleri……..**65**
**Şekil 1.** Elektron geçiş yollarının kıyaslanması: (a) nanopartiküllü ince film yapısı, (b) 1D nanoyapısı……..**1**
**Şekil 2.** Sprey piroliz sisteminin şematik gösterimi……**8**
**Şekil 3.** USP yönteminde kullanılan ultrasonik püskürtme başlığı ve aerodinamiğinin şematik gösterimi……**8**
**Şekil 4.** Piroliz prosesinin şematik gösterimi……**9**
**Şekil 5.** Hekzagonal ZnO yapısı ve (0 0 1) doğrultusu……**10**
**Şekil 6.** ZnO nanoçubuğunun elektronegativite etkisiyle (0 0 1) doğrultusunda büyümesi…**10**
**Şekil 7.** ZnO nanoçubuğunun (0 0 1) doğrultusunda büyümesine sol miktarı etkisinin şematik gösterimi……..**11**
**Şekil 8.** ZnO nanoçubuklarının büyüme doğrultuları……...**12**
**Şekil 9.** ZnO nanoçubukların büyüme doğrultularına tohum tabakasının etkisi……...**13**
**Şekil 10.** ZnO nanoçubuklara metal katkısının $e^-$ yoğunluğuna etkisi……**13**
**Şekil 11.** ZnO nanoçubuk büyümesi ve topaklanma……**13**
**Şekil 12.** Farklı şartlar altında elde edilen bazı tohum tabakası örneklerine ait FE-SEM görüntüleri……**25**
**Şekil 13.** SD109 numunesine ait EDX ve EDX haritalandırma görüntüleri……...**26**
**Şekil 14.** Bazı tohum tabakası örneklerine ait XRD analiz sonuçları……**27**
**Şekil 15.** Bazı tohum tabakası örneklerine ait UV-VIS spektrofotometre sonuçları……....**29**
**Şekil 16.** Cam yüzeye direkt püskürtme yöntemiyle üretilen ZnO nanoçubukların FE-SEM görüntüleri……**30**

**Şekil 17.** Cam yüzeye tohum tabakası kullanılmadan sprey piroliz yöntemiyle üretilen ZnO nanoçubukların XRD görüntüleri……..**31**
**Şekil 18.** Tohum tabakası olmadan üretilen ZnO nanoyapıların UV-VIS spektrofotometre sonuçları……..**32**
**Şekil 19.** SPD-36 örneğine ait ZnO FE-SEM görüntüsü……**32**
**Şekil 20.** SPD-39 örneğine ait ZnO FE-SEM görüntüsü……**33**
**Şekil 21.** SPD-40 örneğine ait ZnO FE-SEM görüntüsü……**33**
**Şekil 22.** SPD-42 örneğine ait ZnO FE-SEM görüntüsü……**34**
**Şekil 23.** SPD-43 örneğine ait ZnO FE-SEM görüntüsü……**34**
**Şekil 24.** SPD-13 örneğine ait ZnO FE-SEM görüntüsü……**35**
**Şekil 25.** SPD-14 örneğine ait ZnO FE-SEM görüntüsü……**35**
**Şekil 26.** SPD-15 örneğine ait ZnO FE-SEM görüntüsü……**35**
**Şekil 27.** SPD-13, 14 ve 15 örneklerine ait XRD analiz sonuçları……..**36**
**Şekil 28.** SPD-40 ve SPD-36 örneğine ait UV-VIS spektrofotometre sonuçları……..**37**
**Şekil 29.** SPD-13, 14 ve 15 örneklerine ait UV-VIS spektrofotometre sonuçları……**38**
**Şekil 30.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %1 mol $Ta^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait (a),(b) ve (c) farklı büyütme oranlarındaki FE-SEM görüntüleri ve EDX analiz sonucu……..**39**
**Şekil 31.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %5 mol $Ta^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait (a),(b) ve (c) farklı büyütme oranlarındaki FE-SEM görüntüleri ve EDX analiz sonucu……..**40**
**Şekil 32.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %10 mol $Ta^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait (a),(b) ve (c) farklı büyütme oranlarındaki FE-SEM görüntüleri ve EDX analiz sonucu……..**41**
**Şekil 33.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %1 mol $Nb^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait (a),(b) ve (c) farklı büyütme oranlarındaki FE-SEM görüntüleri ve EDX analiz sonucu……..**42**
**Şekil 34.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %5 mol $Nb^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait (a),(b) ve (c) farklı büyütme oranlarındaki FE-SEM görüntüleri ve EDX analiz sonucu……..**43**
**Şekil 35.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %10 mol $Nb^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait (a),(b) ve (c) farklı büyütme oranlarındaki FE-SEM görüntüleri ve EDX analiz sonucu……..**44**
**Şekil 36.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %1 mol $Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait (a),(b) ve (c) farklı büyütme oranlarındaki FE-SEM görüntüleri ve EDX analiz sonucu……..**45**
**Şekil 37.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %5 mol $Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait (a),(b) ve (c) farklı büyütme oranlarındaki FE-SEM görüntüleri ve EDX analiz sonucu……..**46**
**Şekil 38.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %10 mol $Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait (a),(b) ve (c) farklı büyütme oranlarındaki FE-SEM görüntüleri ve EDX analiz sonucu……..**47**
**Şekil 39.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %1 mol $Ta^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait XRD deseni……..**48**
**Şekil 40.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %5 mol $Ta^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait XRD deseni……**49**

**Şekil 41.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %10 mol $Ta^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait XRD deseni…….**49**
**Şekil 42.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %1 mol $Nb^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait XRD deseni……...**50**
**Şekil 43.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %5 mol $Nb^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait XRD deseni……...**50**
**Şekil 44.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %10 mol $Nb^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait XRD deseni…….**51**
**Şekil 45.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %1 mol $Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait XRD deseni……**51**
**Şekil 46.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %5 mol $Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait XRD deseni……**52**
**Şekil 47** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %10 mol $Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait XRD deseni……..**52**
**Şekil 48.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde $Ta^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait UV-VIS grafikleri…… ..**53**
**Şekil 49.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde $Nb^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait UV-VIS grafikleri……..**54**
**Şekil 50.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde $Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait UV-VIS grafikleri……...**55**
**Şekil 51.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde (a)%1 mol $Ta^{5+}$, (b)%5 mol $Ta^{5+}$, (c)%1 mol $Nb^{5+}$, (d)%5 mol $Nb^{5+}$ , (e)%1 mol $Mo^{5+}$, (f)%5 mol $Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait FE-SEM görüntüleri.....**56**
**Şekil 52.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %5 mol a) $Ta^{5+}$, b) $Nb^{5+}$ ve c)$Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait yan kesit FE-SEM görüntüleri……**57**
**Şekil 53.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde (a)%1 mol $Ta^{5+}$, (b)%5 mol $Ta^{5+}$, (c)%1 mol $Nb^{5+}$, (d)%5 mol $Nb^{5+}$ , (e)%1 mol $Mo^{5+}$, (f)%5 mol $Mo^{5+}$katkılı ZnO örneğine ait revize FE-SEM görüntüleri……..**59**
**Şekil 54.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %5 mol a) $Ta^{5+}$, b) $Nb^{5+}$ ve c)$Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait 25º açılı FE-SEM görüntüleri……..…**60**
**Şekil 55.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %5 mol a) $Ta^{5+}$, b) $Nb^{5+}$ ve c)$Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait yan kesit FE-SEM görüntüleri……**61**
**Şekil 56.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde (a)%1 mol $Ta^{5+}$ ve (b)%5 mol $Ta^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait XRD desenleri……**61**
**Şekil 57.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde (c)%1 mol $Nb^{5+}$ ve (d)%5 mol $Nb^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait XRD desenleri……**62**
**Şekil 58.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde (e)%1 mol $Mo^{5+}$ ve (f)%5 mol $Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait XRD desenleri……**62**
**Şekil 59.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %1, 3 ve 5 mol $Ta^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait XRD desenindeki (0 0 2) pikinin katkı miktarıyla değişimi……**63**
**Şekil 60.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %1, 3 ve 5 mol $Nb^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait XRD desenindeki (0 0 2) pikinin katkı miktarıyla değişimi……**63**
**Şekil 61.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %1, 3 ve 5 mol $Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait XRD desenindeki (0 0 2) pikinin katkı miktarıyla değişimi……**64**

**Şekil 62.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde (a)%1 mol $Ta^{5+}$, (b)%5 mol $Ta^{5+}$, (c)%1 mol $Nb^{5+}$, (d)%5 mol $Nb^{5+}$ (e)%1 mol $Mo^{5+}$ ve (f)%5 mol $Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait EDX analizi sonuçları……**66**

**Şekil 63.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde katkısız ve %1, 5 mol $Ta^{5+}$, $Nb^{5+}$, $Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait UV-VIS grafikleri……**67**

**Şekil 64.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %0, 1, 5 ve 10 mol $Ta^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine elektriksel iletkenlik grafiği……**68**

**Şekil 65.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %0, 1, 5 ve 10 mol $Nb^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine elektriksel iletkenlik grafiği……**69**

**Şekil 66.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %0, 1, 5 ve 10 mol $Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine elektriksel iletkenlik grafiği……**70**

## ÖZET

Bu proje çalışmasında, ultrasonik sprey piroliz kaplama yöntemiyle mikroskop camı üzerine % 1-5 mol oranlarında Nb, Mo ve Ta metalleri ile katkılanmış bir boyutlu (1D) ZnO nanoyapılı ince filmlerinin sentezlenmesi gerçekleştirildi. Elde edilen katkısız ve Nb, Mo ve Ta metal katkılı ZnO numunelerinin kristalografik özellikleri x-ışınları difraksiyon (XRD) yöntemi ile analiz edildi. Yapılan XRD analizine göre numunelerin kafes yapısının hekzagonal (würtz) birim hücre türüne ait olduğu tespit edildi. XRD piklerine göre kristallerin c-ekseni (0 0 2) doğrultusunda büyüdüğü anlaşıldı. Ayrıca a ve c birim hücre sabitlerinin % 1-5 mol stokiyometrik aralığında katkı miktarına bağlı olarak arttığı tespit edildi. Elde edilen ince filmlerin morfolojik özellikleri ise taramalı elektron mikroskobu (SEM/FE-SEM) ile incelendi. SEM/FE-SEM fotoğraflarından, katkısız ve Nb, Mo ve Ta katkılı ZnO ince filmlerinin c ekseni doğrultusunda nanoçubuk yapısına sahip olduğu gözlendi. SEM/FE-SEM' e bağlı x-ışınları spektroskopisi (EDX) analiz sonuçlarına göre üretilen filmlerde Nb, Mo ve Ta katkı metallerinin varlığı belirlendi. ZnO nanoçubuk yapılı katkısız ve metal katkılı ince filmlerin optik geçirgenlikleri mor ötesi/görünür bölge spektrofotometresi (UV/VIS) ile 300-1000nm dalga boyu aralığında ölçüldü. Üretilen filmlerin yüksek derecede optik geçirgenliğe sahip olduğu gözlendi. Katkısız ve metal katkılı ZnO nanoçubuk ince filmlerinin elektriksel iletkenlikleri oda sıcaklığı ile 300°C aralığında dört nokta dc yöntemi ile ölçüldü. Nb, Mo ve Ta metal katkılı ZnO numunelerinin elektriksel iletkenlik değerlerinin katkısız ZnO numunelerine göre daha yüksek olduğu belirlendi.


**Anahtar kelimeler**: Fotovoltaik (PV), 1D nanoyapı, metal katkılı ZnO, sprey piroliz kaplama yöntemi

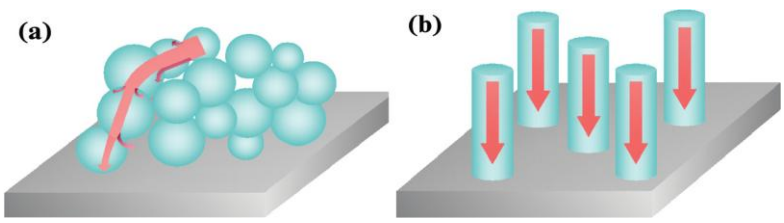
**ABSTRACT**

In this project, synthesis of one-dimensional (1D) ZnO nanostructured thin films doped with Nb, Mo and Ta metals with mole ratios of 1-5 mol% was carried out on a microscope glass by ultrasonic spray pyrolysis coating method. The crystallographic properties of the resulting ZnO samples undoped and doped with Nb, Mo and Ta metal were analyzed by x-ray diffraction (XRD) method. According to the XRD analysis, it was determined that the lattice structure of the samples belonged to the hexagonal (würtz) unit cell. According to the XRD peaks it was understood that the crystals grow in the c-axis (0 0 2) direction. It was also found that the a and c unit cell constants increased in the stoichiometric range of 1-5 mol% depending on the amount of additive. The morphological characteristics of the obtained thin films were analyzed by scanning electron microscopy (SEM / FE-SEM). From the SEM / FE-SEM photographs, it was observed that ZnO thin films doped with Nb, Mo and Ta have nanorod structure in the c axis direction. The presence of Nb, Mo and Ta addition metals in films produced according to X-ray spectroscopy (EDX) analysis results of SEM / FE-SEM was determined. The optical transmittances of ZnO nanocomposite thin films with and without additive metal were measured by ultraviolet / visible spectrophotometer (UV / VIS) at a wavelength of 300-1000 nm. It was observed that the produced films had high optical transparency. The electrical conductivity values of undoped and metal doped ZnO nanorod thin films were measured by four probe dc method at room temperature to 300 ° C. It was observed that the electrical conductivity values of Nb, Mo and Ta metal doped ZnO samples were higher than those of undoped ZnO samples.

**Keywords:** Photovoltaic (PV), 1D nanostructure, metal-doped ZnO, spray pyrolysis coating method

## 1. GİRİŞ

Günümüz modern dünyasında temel enerji kaynağı olarak petrol, doğal gaz ve kömür gibi tükenebilir fosil yakıtlar kullanılmaktadır. Yakın gelecekte bu sınırlı fosil yakıtlar tükenecektir. Bununla birlikte bu kaynaklar enerji üretiminde yüksek karbon salınımlarıyla sera gazı etkisi yaratmakta ve doğaya zarar vermektedir. Bu sebeple alternatif temiz enerji kaynaklarının verimli bir şekilde kullanımı zorunlu hale gelmiştir. Günümüzde en önemli alternatif enerji kaynaklarından biri olan güneş enerjisine yönelik çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir (*Rai ve ark., 2012*). Enerji üretiminde fotovoltaik piller endüstriyel ve teknolojik olarak pek çok uygulama alanına sahiptir ve bu piller genellikle saydam bir elektrot kullanımını gerektirir. Bu amaçla fotovoltaik piller üretilirken yüksek optik geçirgenliğe ve elektriksel iletkenliğe sahip olabilen, termal ve kimyasal kararlılığı yüksek *n-tipi* saydam iletken oksit (TCO) yarıiletkenleri tercih edilmektedir (*Ramirez ve ark., 2013*). Kalay katkılı indiyum oksit (ITO) ve flor katkılı kalay oksit (FTO) en çok kullanılan ve tercih edilen TCO malzemelerdir. Fakat ITO indiyum kaynaklarının sınırlı olması, yüksek zehirlilik, düşük kararlılık ve yüksek maliyet gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Buna karşılık indiyum içermeyen FTO filmlerinin kullanımı, bu malzemenin ITO' ya göre daha düşük olan iletkenliği ve kimyasal kararlılığı sebebiyle sınırlıdır. Bunlardan başka daha ekonomik ve kolay şekilde üretilebilen çinko oksit (ZnO) tabanlı malzemelerde son zamanlarda dikkat çekmektedir. ZnO kimyasal ve termal yönden optoelektronik cihazlarda kullanıma uygundur (*Liu ve ark., 2013*). Oda sıcaklığında ZnO, 60 meV gibi büyük eksiton bağlanma enerjisine ve 3.37 eV gibi geniş bant aralığına sahip yarıiletken bir malzemedir. Dolayısıyla, optiksel, yapısal ve elektriksel özellikleriyle ZnO çok farklı teknolojik alanlarda kullanılma potansiyeline sahiptir. Özellikle son yıllarda, 1D nanoyapıların araştırılması fizik, kimya ve malzeme biliminin en çok ilgi gösterdiği konulardan birisi olmuştur. Bu özel yapılar geniş yüzey alanlarına ve yüksek verimlilik değerlerine sahip yeni nesil güneş hücrelerinin tasarlanmasını sağlamaktadır. Aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi nanopartiküllü ince filmlerle kıyaslandığında 1D nanoyapılar; elektron geçişini tek eksen doğrultusunda daha verimli bir şekilde gerçekleştirmektedir (*Yogamalar ve ark., 2013 ve Han ve ark., 2012)*.




**Şekil 1.** Elektron geçiş yollarının kıyaslanması: (a) nanopartiküllü ince film yapısı, (b) 1D nanoyapısı (*Han ve ark., 2012*).

1D nanoyapıların elektron mobilitesi yaygın olarak kullanılan nanopartiküllü yarıiletken filmlere göre birkaç kat daha fazladır ve yüksek verimlidir (Tablo 1) (*Yu ve ark., 2009*). 1D nanoyapılı filmler geometrik avantajlarından dolayı elektrik ve optik özellikleri bakımından geleneksel üç boyutlu filmlere göre daha üstün özellikler sergilemektedir.

**Tablo 1.** 1D nanoyapılı ve nanopartiküllü ince film yapılarında elektron mobilite değerleri

| Nanomalzemeler | Elektron mobilitesi ($cm^2$ $V^{-1}$ $s^{-1}$) |
|---|---|
| SWCNT | $7.9\text{-}10 \times 10^4$ |
| Si nanotel | 1000 |
| Ge nanotel | 600-700 |
| ZnO nanotel | 1-5 |
| ZnO nanopartiküllü ince film | 0.017-0.066 |
| $TiO_2$ nanopartiküllü ince film | $<10^{-3}$ |

SWCNT: tek duvarlı karbon nanotüp

Isıl işlem ve düşük basınç uygulanarak ve/veya farklı katkı elementleri kullanılarak nanoyapılı ZnO filmlerinin sahip olduğu bazı optik ve elektriksel özellikler geliştirilebilir. Katkılama yapmak malzemelerin fiziksel özelliklerini geliştirmek için kullanılan kolay ve en etkili yöntemlerden biridir (*Hosono, 2007*). Farklı katkı elementleri kullanılarak saf ZnO yarıiletken malzemesinin sahip olduğu özellikler kararlı hale getirilerek, geliştirilebilir. Katkısız ve katkılı ZnO filmleri; sol-jel yöntemi, termal buharlaştırma, kimyasal buhar biriktirme, metalorganik kimyasal buhar biriktirme, elektrokimyasal biriktirme ve sprey piroliz yöntemi gibi farklı yöntemlerle elde edilebilir. Bu yöntemler arasında, sprey piroliz yöntemi endüstriyel olarak uygulama alanı bulmuş, ekonomik, seri üretime olanak sağlayan, çok geniş alanlarda kaplama yapılabilen bir teknik olarak son yıllarda sanayide yaygın olarak kullanılmaya başlanmış bir yöntemdir. TCO filmlerin özelliklerinin kapsamlı bir biçimde araştırılması bu malzemelerin enerji alanında ihtiyaçlar doğrultusunda fatovoltaik uygulamalarında kullanılması bakımından oldukça önemlidir. Ayrıca morfolojik karakterizasyon optik ve elektriksel özelliklerin belirlenmesinde kritik öneme sahiptir ve malzemelerin sergileyeceği özellikler malzeme morfolojisiyle sıkı bir ilişki içerisindedir. Morfolojik özellikleri ve kafes yapısını belirlemede kullanılan analiz yöntemleri; taramalı elektron mikroskobudur (SEM), X ışınları difraksiyonu (XRD). Malzemelerin optik karakteristiğini belirlemede kullanılan en yaygın yöntem ise mor ötesi-görünür bölge (UV-VIS) spektroskopi yöntemidir. Elektriksel özellikleri belirlemede kullanılan en yaygın yöntem ise standart dört prob yöntemidir. En iyi bilgilerimiz dâhilinde Nb, Mo ve Ta metalleri ile katkılanmış bir boyutlu (1D) ZnO nanoyapılı

ince filmlerinin ultrasonik sprey piroliz (USP) yöntemiyle üretimi ve karakterizasyonu ilk defa bu proje çalışması kapsamında gerçekleştirilmiştir.

## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

Son yıllarda ZnO ince filmlerinin özelliklerini geliştirmek amacıyla, Sn (*Sun ve ark., 2011*), Ti (*Raut ve ark., 2012*), Cu (*Wang ve ark., 2011*), Ni (*Mahmoud ve ve ark., 2011*), Fe (*Wang ve ark., 2013*), Co (*Wang ve ark., 2010*), Ga (*Lim ve ark., 2013*), In (*Guo ve ark., 2011*), Al (*Chong ve ark., 2012*) gibi farklı elementlerin katkılanmasıyla çalışmalar yapılmıştır (*Mani ve ark., 2014)*. Bu amaçla ZnO ince filmlerini üretmede şimdiye kadar kimyasal buharla depolama yöntemi (metal organik buhar faz epitaksi (MOVPE) (*Tabares ve ark., 2013*), kimyasal buhar depolama (CVD) (*Ying ve ark., 2011*), buhar-sıvı-katı faz (vapor-liquid-solid) (*Song ve ark., 2013*)) gibi yöntemler pek çok araştırmacı tarafından kullanılmaktadır. Bu metotların pek çoğu geniş yüzeylere kaplama imkânı ve düşük üretim maliyeti sağlamak için uygun değildir. Günümüzde ise elektronik cihazların temelini oluşturan yarıiletken malzemelerin basit, ekonomik ve geniş yüzeylerde üretimine imkân veren tekniklerle üretilmesi önem taşımaktadır. Kimyasal püskürtme (ultrasonik sprey piroliz) yöntemi geniş yüzeylerde verimli malzeme üretimi ve maliyet bakımından diğer yöntemlerden daha ucuz bir yöntemdir (Kenanakis *et al.* 2014). ZnO yapılarıyla ilgili çalışmalara bakıldığında III. ve IV. grup elementleri ile geçiş metalleri gibi farklı elementlerin ZnO' e katkılanması ile ilgili çok sayıda sistematik çalışma mevcuttur. Katkı malzemesi olarak en yaygın olarak kullanılan element aluminyumdur. Fakat bazı elementler, örneğin bazı nadir toprak elementleri ve/veya yüksek değerlikli elementler, ile ilgili (*Bharati ve ark., 2011*, *Yongsheng ve ark., 2009*, *Mereu ve ark., 2013*) sprey proliz yöntemiyle üretilen az sayıda çalışma mevcuttur. Bu projede ultrasonik sprey proliz yöntemi kullanılarak nano yapılı ZnO ince filmleri +4' den daha yüksek yükseltgenme basamağına sahip Nb, Mo ve Ta metalleri ile katkılanacaktır. Katkılama, ZnO kristal örgüsünde yer alan $Zn^{2+}$ iyonlarıyla katkılanan elementin iyonlarının yer değiştirmesi şeklinde gerçekleşmektedir. Burada, katkı malzemesi olarak düşünülen metal iyonlarının $Zn^{2+}$ iyonundan daha küçük iyonik yarıçapa sahip olması önemlidir. Dörtlü koordinasyonda $Zn^{2+}$ iyonunun yarıçapı 0.74 Å iken, $Nb^{5+}$ 0.69, $Mo^{6+}$ 0.62 ve $Ta^{5+}$ 0.68 Å'luk iyonik yarıçaplara sahiptirler (*Weast, 1975-1976)*. Bu nedenle katkı malzemesi olarak düşünülen metallerin rahatlıkla ZnO kristal örgüsü içine girebilecekleri düşünülmektedir. Diğer taraftan, ZnO, hekzagonal sıkı paketleme yapısına sahip $Zn^{2+}$ ve $O^{2-}$ iyonlarından oluşan iyonik bir yarıiletken malzemedir. Hekzagonal (altıgen) yapı için örgü parametrelerinin $a=b\neq c$ ve $\alpha = \beta = 90$, $\gamma = 120$ olduğu bilinmektedir. ZnO' in iyonik yapısı +2 ve -2 iyonik yüklerden kaynaklanır ve iyonik bağın kuvveti iyonların yükleri ne kadar büyük olursa o kadar kuvvetli olur. İyonik kararlılığı ve iletkenliği arttırmak için de yüksek yükseltgenme basamağına sahip katkı metalleri en iyi çözüm yoludur. Diğer taraftan kristal örgü içerisinde bir iyon çifti için birden

fazla etkileşim söz konusudur. ZnO örgüsünde bir iyon ile ona en yakın zıt yüklü dört iyon arasındaki çekime ilaveten aynı yüklü 8 iyonla da itme kuvveti söz konusudur ve bu geometrik etkileşimlerin toplamı Madelung enerjisi olarak ifade edilir. Coulomb çekim enerjisiyle dengelenen madelung enerjisi kararlı yapıyı meydana getirir. Yapılacak yüksek değerlikli iyon katkısı Coulomb çekim enerjisine katkıda bulunarak dengeyi elektriksel iletkenlik lehine çevirir ki buda elektriksel iletkenliğe serbest elektron sayısını artırarak katkıda bulunur (*Borwein ve ark., 1985*). Bu nedenle bu projede elektriksel iletkenlikte kararlılığı sağlamak ve daha iyi iletkenlik değerleri elde etmek için ZnO' e +4' den daha yüksek yükseltgenme basamağına sahip Nb, Mo ve Ta metallerinin katkılanması tercih edilmiştir. $Nb^{5+}$, $Mo^{6+}$ ve $Ta^{5+}$ katkılı 1D ZnO nanoyapılı ince film örneklerinin elektriksel iletkenlik ve optik geçirgenlik mertebesi yönünden en uygun olanı/olanları x-ışınları difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), dört nokta dc yöntemi ve mor ötesi-görünür bölge (UV-VIS) spektroskopi yöntemleri ile yapılacak analizlerle belirlenmeye çalışılmıştır. Aşağıdaki tabloda ise farklı katkı türlerinin değişik yöntemler kullanılarak katkılanmasıyla elde edilen ZnO yapılarıyla ilgili çalışmalar kısaca özetlenmiştir.

**Tablo 2.** III. ve IV. grup elementleri katkılanmış ZnO ince filmlerine yönelik çalışmalar

| Katkılanan Tür | Kullanılan Sentez Yöntemi | Gözlenen Sonuç | Kaynak |
|---|---|---|---|
| $Al^{3+}$ | Darbeli Lazer Depolama (PLD) | - Al katkısıyla resistivity ($r_o$) düşmüştür ve % 4 Al' de $(r_o)_{min} = 2 \times 10^{-4}$ Ω.cm dir,<br>- Transmittance T > 80' dir. | *Kodu ve ark., 2014* |
| | Metal Organik Kimyasal Buhar Depolama (MOCVD) | - Yapılan katkılamayla $r_o$ azalmıştır ve $(r_o)_{min} = 6.2 \times 10^{-4}$ Ω.cm,<br>- % T = 91. | *Myong ve ark., 1997* |
| | Sol-Jel | - Tavlama sıcaklığı arttıkça $r_o$ azalmıştır,<br>- Transmittance % T = 86.7' dir. | *Liu ve ark., 2014* |
| | Sprey Piroliz | - 550 Cº tavlama sıcaklığında %4 Al katkısında en düşük direnç değeri $(r_o)_{min} = 6.2 \times 10^{-4}$ Ω.cm ölçülmüş,<br>- T > 80. | *Xu ve ark., 2010* |
| $In^{3+}$ | Sprey Piroliz | - Katkıyla $(r_o)_{min} = 8 \times 10^{-3}$ Ω.cm lik bir değer gözlenmiştir,<br>- Katkıyla görünür bölgede % T > 85 dir. | Alejandre *ve ark., 2012* |
| $In^{3+}$, $Al^{3+}$ | Sprey Piroliz | - λ = 250-1000 nm aralığında katkılı filmlerde % T = 95, Al katkılı filmlerde % T = 85,<br>- In katkısıyla $r_o$ değeri Al katkısına göre daha çok düşmüştür ve $(r_o)_{min} = 6.7 \times 10^{-3}$ Ω.cm olmuştur. | *Benouis ve ark., 2007* |
| $In^{3+}$ | Sprey Piroliz | - Katkıyla $(r_o)_{min} = 3 \times 10^{-3}$ Ω.cm lik bir değer gözlenmiştir,<br>- Katkıyla görünür bölgede % T > 85 dir. | *Lucio-Lopez ve ark., 2006* |

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Sn^{4+}$ | Darbeli Lazer Depolama (PLD) | - Katkıyla $r_o$ artmıştır, $(r_o)_{min} = 3 \times 10^{-3}$ Ω.cm,<br>- Katkıyla görünür bölgede ki % T azalmıştır. | *Holmelund ve ark., 2002* |
| | Sprey Piroliz | - Katkıyla UV-görünür bölgede ki % T azalmıştır,<br>- Katkıyla tanecik boyutu artar,<br>- Katkıyla bant aralığı enerjisi 3.1 eV'dan 3.3 eV'a çıkmıştır. | *Chahmat ve ark., 2012* |
| | | -Yapılan Sn katkısıyla numune kalınlığıyla birlikte T artmıştır, T > 80. | *Chahmat ve ark., 2014* |
| $Ga^{3+}$ | Sol-Jel | - Katkıyla $(r_o)_{min} = 2.2 \times 10^{-2}$ Ω.cm ölçülmüş,<br>- T =90.6 civarındadır. | Mahdhi *ve ark., 2014* |
| | " | Yapılan Ga katkısıyla Transmittance % T > 85' dir. | Ebrahimifard *ve ark., 2014* |
| $Ti^{3+}$ | Radyo Frekansı (RF) Manyetron Püskürtme | - Film kalınlığı 30 nm'den 950 nm'ye çıkınca $r_o = 3.94 \times 10^{-2}$ Ω.cm'den $r_o = 1.05\ 10^{-3}$ Ω.cm'ye düşmüştür,<br>- Film kalınlığı arttıkça görünür bölge % T 85.4'ten 76.7'ye düşmüştür. | *Chang ve ark., 2011* |
| | ,, | -Yapılan Ti katkısına bağlı olarak T azalmış en iyi T değeri %2.8 Ti' de gözlenmiştir.<br>- Katkıyla $(r_o)_{min} = 9.69 \times 10^{-3}$ Ω.cm lik bir değer gözlenmiştir. | *Lin ve ark., 2011* |
| $Zr^{4+}$ | DC Manyetron Püskürtme | - Üretilen filmlere basınç uygulanmış, basınç 2.5 Pa' dan 3 Pa' a çıkınca direnç $r_o = 1.8\ 10^{-3}$ Ω.cm ölçülmüştür,<br>- T > 86 civarındadır. | *Zhang ve ark., 2009* |
| | Radyo Frekansı (RF) Manyetron Püskürtme | - 210 nm kalınlıklı filimin direnci $r_o = 3.02\ 10^{-4}$ Ω.cm ölçülmüştür,<br>- T= 83-86 civarındadır | *Liang ve ark., 2008* |
| $Si^{4+}$ | DC Manyetron Püskürtme | - Katkıyla $r_o = 3 \times 10^{3}$ Ω.cm'den $r_o = 6.2\ 10^{-4}$ Ω.cm'ye düşmüştür,<br>- Yapılan katkıyla 300-800nm dalga boyunda Transmittance % T > 80 ölçülmüştür. | *Luo ve ark., 2012* |

Katkı malzemesi olarak ilgi çeken geçiş metalleri ile ilgili çalışmaları özetleyen tablo aşağıda görülmektedir.

**Tablo 3.** Geçiş metali katkılı ZnO ile ilgili çalışmalar

| Katkılanan Tür | Kullanılan Sentez Yöntemi | Üretilen Yapı Formu | Katkı Miktarı (%) | Reaksiyon Sıcaklığı (ºC) | Gözlenen Sonuç | Kaynak |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Mn^{2+}$ | Spin kaplama ve Sol-Jel | İnce film | 0-3 | 400 | - % 3 oranında Mn katkısıyla ZnO optic band genişliği artmıştır ve değeri 3.43 eV' dur.<br>- %3 Mn katkısında Katkıyla % T= 75 olarak bulunmuştur. | *Xin ve ark., 2014* |
| $Co^{2+}$ | Radyo Frekansı (RF) ve Sol-Jel | " | 2-50 | 250-550 | - Co seviyesi arttıkça %T= 93 den %T= 81' e düşmüştür. | *Bu, 2014* |
| | " | " | 5-25 | - | - %T= 85 ve $r_o = 1\ 10^{-3}$ Ω.cm ölçülmüştür. | *Mir ve ark., 2009* |
| $Mn^{2+}$, $Sn^{4+}$ | İyon Ekleme Yöntemi | " | 0-0.1 | – | -Mn katkılamasıyla%T= 85 den %T= 80' e düşmüştür. Direnç ise $r_o = 10^{4}$ den $10^{6}$Ω.cm ye çıkmıştır. | Shinde *ve ark., 2003* |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ | Sol-Jel ve termal Yöntem | " | 0-9 | 180-500 | - Fe katkısıyla elektrik direnç artıyor. Fe değerliğe 3 elektronla katkıda bulunuyor. | *Azimirad ve ark.2014* |
| $V^{4+}$ | Manyetron Püskürtme | " | 0-4 | 200-600 | - V katkısıyla $r_o$ keskin bir biçimde azalmıştır 200 ºC' de $(r_o)_{min} = 5 \times 10^{-4}$ Ω.cm ve 600 ºC' de $(r_o)_{min} = 1 \times 10^{-3}$ Ω.cm dir. 200 ºC' nin altında % T= 83 olarak bulunmuştur. | *Okuda ve ark., 2014* |
| | | | - | 100-600 | -$O_2$ ve $N_2$ un V katkılı ZnO filme etkisi araştırılmış. 500 ºC nin üzerinde 400-1100 nm görünür ışık boyunda %T= 80 olarak bulunmuştur. -$(r_o)_{min} = 5 \times 10^{-4}$ Ω.cm ölçülmüştür. | *Chiba ve ark., 2014* |
| $Cu^{+}/Cu^{2+}$ | Kimyasal Sprey Püskürtme Tekniği | " | 0-3 | 335-435 | - Kristal yönelimi c ekseni boyunca (002) düzlemine paralel olup yapılan katkıyla %T= 80 ila 90 civarında olmuştur. | Mhamdi *ve ark. 2014* |
| $Ni^{2+}$ | " | " | - | room-400 | - 473 K de $(r_o)_{min} = 7.7 \times 10^{-3}$ Ω.cm ölçülmüştür. Görünür bölgede %T= 90 dır. | *Li ve ark. 2007* |
| | Sprey Proliz | " | - | - | -Ni/Zn oranı 0.002 olduğunda minimum $r_o)_{min} = 2 \times 10^{-3}$ Ω.cm ölçülmüştür. -%T=75 ve 85 olarak bulunmuştur. | *Bouaoud ve ark. 2013* |
| $Nb^{5+}$ | Darbeli Lazer Depolama (PLD) | " | - | 100-500 | - 350 ºC de $(r_o)_{min} = 5 \times 10^{-4}$ Ω.cm ölçülmüştür. Görünür bölgede %T= 85'in üzerinde bulunmuştur. | *Lin ve ark. 2009* |
| $Ta^{5+}$ | Radyo Frekansı (RF) Manyetron Püskürtme | " | - | 350-450 | - 400 ºC de $(r_o)_{min} = 3.5 \times 10^{-4}$ Ω.cm ölçülmüştür. Görünür bölgede %T= 90'in üzerinde bulunmuştur. | *Feng ve ark. 2009* |
| $Mo^{6+}$ | Radyo Frekansı (RF) Manyetron Püskürtme | İnce film | – | 25-400 | - Katkıyla $(r_o)_{min} = 8 \times 10^{-3}$ Ω.cm lik bir değer gözlenmiştir, - Katkıyla görünür bölgede % T > 85 dir. (% T) > 80 dir. | Soumahoro *ve ark., 2014* |
| | Sprey Proliz | " | 3 | 25-400 | - % 1.77 $Mo^{6+}$ katkılı ince filmde $(r_o)_{min} = 8.9 \times 10^{-4}$ Ω.cm dir, - Görünür bölgede % T > 80 dir. | Swapna *ve ark., 2012* |
| $W^{6+}$ | Darbeli Lazer Depolama (PLD) | " | – | 550-600 | – | *Ngom ve ark., 2011* |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Radyo Frekansı (RF) Manyetron Püskürtme | " | 2 | 200-325 | Sıcaklıkla r ve T değerinin arttığını gözlemlemişler. 250 ºC' de $r_o)_{min}$ = ve $3.54 \times 10^{-3}$ Ω.cm ve % T=75 dir | Zhang *ve ark., 2013* |

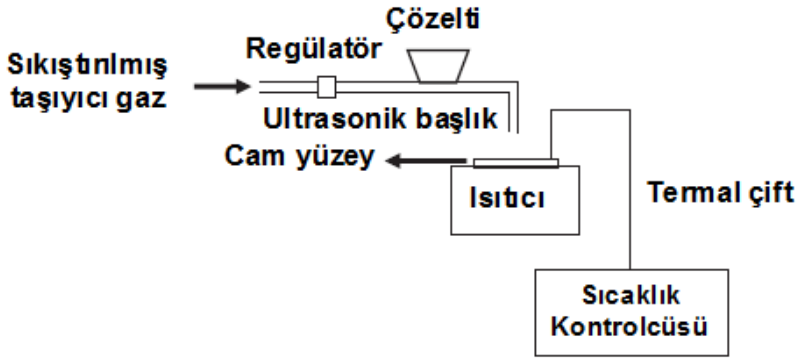
## 3. DENEYSEL YÖNTEM

### 3.1. Kullanılan Başlangıç Malzemeleri

ZnO kaynağı olarak kullandığımız $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ tuzundan yola çıkarak USP yöntemi ile ZnO filmi büyütme sürecini açıklayabiliriz. 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 (*Liao ve ark., 2013*). $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ ve alkolden oluşan karışım ortamında alkanolaminler (mono-, di-, tri-etanolamin) 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 2-metoksietanol içerisinde ki çözeltisi başlangıçta bulanıktır fakat monoetanolamin (MEA) ilavesi ile çözelti homojen açık berrak bir hal alır. MEA, çift dişli bir liganttır, 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 $CH_3COO^-$) yarışır. Bir $OH^-$ grubunun atağı ile Zn-oxo-asetat türleri oluşur (*Chakrabarti ve ark., 2004).* Sentez aşamaları kısaca yukarıda açıklanan sol çözeltisi ZnO nano yapıların üretilebilmesi için USP sisteminde kullanılır.

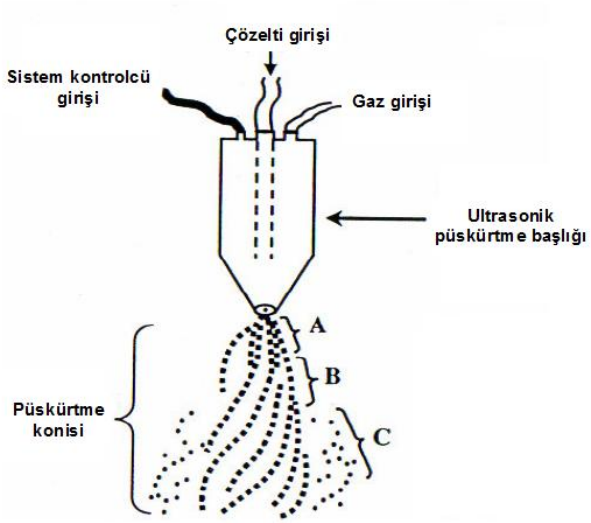
### 3.1.1. USP ile ZnO nanoyapıların hazırlanması

Aşağıda şematik gösterimi verilen USP sistemiyle aşağıda örnek olarak verilen reaksiyon gerçekleştirilmiştir.




**Şekil 2.** Sprey piroliz sisteminin şematik gösterimi.

$Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ başlangıç maddesinden yola çıkarak USP yöntemi ile cam yüzey üzerinde gerçekleşen ZnO film büyütme sürecini aşağıdaki gibi özetleyebiliriz. Öncelikle ultrasonik sprey vasıtasıyla atomize olmuş sol çözeltisi taşıyıcı gaz vasıtasıyla ısıtıcı tabla üzerinde sabit bir sıcaklık değerinde tutulan cam yüzey üzerine püskürtülür.




**Şekil 3.** USP yönteminde kullanılan ultrasonik püskürtme başlığı ve aerodinamiğinin şematik gösterimi.

Sistemde yer alan püskürtme başlığı, püskürtülecek çözeltiyi atomize etmek için kullanılmıştır. A bölgesinde, çözelti, taşıyıcı gaz yardımıyla başlığın ucundan ivmelendirilir (proje çalışmamızda taşıyıcı gaz olarak atmosfer gazı kullanılmıştır). Akış girdaplı ve koni

şeklindedir. Damlacıklar sıkışık haldedir. B bölgesinde, atmosfer gazı girdaplı akış yapan çözeltiye kesme kuvvetleri uygular ve sonuçta atomize damlacıklar oluşur. Damlacıkların hızı, A bölgesindekilere göre daha düşüktür. Akış püskürtücünün ucundan B bölgesinin sonuna kadar bir helis görünümündedir. C bölgesi tabana daha çok yakındır. Bu yüzden istenmeyen bir durum ortaya çıkarmaktadır. Bu bölgenin oluşumu, püskürtücü ucundaki aşınma veya çözeltilerin bıraktığı tortulardan kaynaklanmaktadır. Tortuları önlemek için her püskürtme işlemi sonunda püskürtücüden saf su geçirilerek püskürtücü temizlenmiştir. C bölgesindeki damlacıkların hızı A ve B bölgesindeki damlacıkların hızlarından daha düşüktür. Bu nedenle, çözelti geniş bir yüzeye dağılmaktadır ve daha küçük parçalara ayrılmaktadır. Damlacıklar sıcak tabana ulaştığı anda, kimyasal ayrışmanın olduğu piroliz işlemi meydana gelir (*Tosun ve ark., 2008*).




**Şekil 4.** Piroliz prosesinin şematik gösterimi (Gogotsi *ve ark., 2006*).

Piroliz olayında ise yüksek taban sıcaklığı ve yapıda yer alan $H_2O$ etkisiyle buharlaşma gerçekleşir. Böylelikle $Zn(CH_3COO)_2$ gazının tabana teması sağlanmış olur. Yüksek sıcaklık ve $H_2O$ etkisiyle taban üzerinde ZnO kristali çökmeye başlar ve eş zamanlı olarak $CH_3COOH$ gazı oluşur (*Ma ve ark., 2014*). Böylelikle tabana çöken ZnO nanoyapısının oluşum aşaması şematik olarak aşağıdaki gibi yazılabilir;

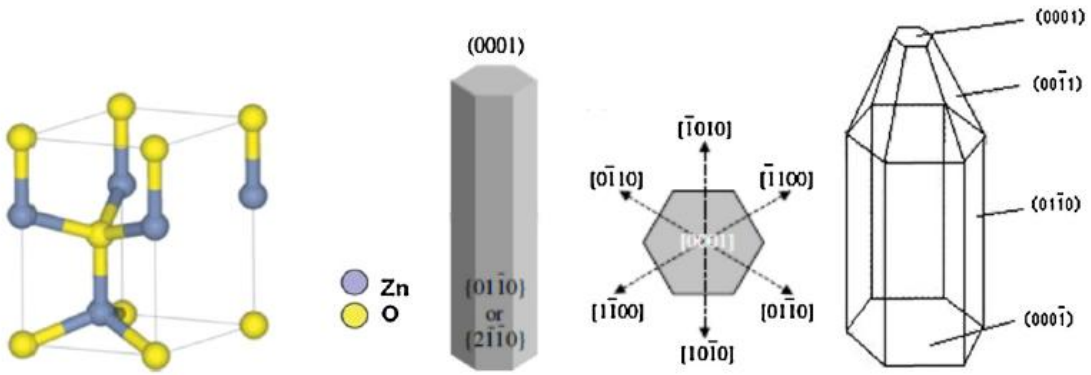
$$Zn(CH_3COO)_2 \xrightarrow{\text{cam yüzetinde}} Zn(CH_3COO)_2 \text{ (gaz)} + H_2O \text{ (gaz)}$$

$$Zn(CH_3COO)_2 + H_2O \text{ (gaz)} \xrightarrow{\text{yüksek sıcaklıkta}} Zn_4O(CH_3COO)_6 \text{ (absorbsiyon)} + CH_3COOH \text{ (gaz)}$$

$$Zn_4O(CH_3COO)_6 \text{ (absorbsiyon)} + 3H_2O \xrightarrow{\text{yüksek sıcaklıkta}} ZnO + 6CH_3COOH \text{ (gaz)}$$

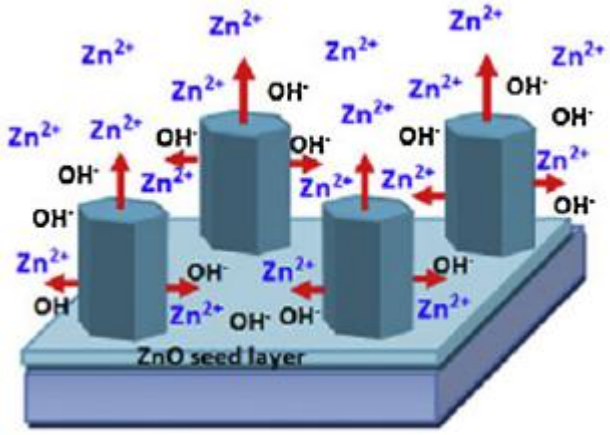
Reaksiyon esnasında kullanılan yüksek sıcaklığın piroliz etkisi ilk oluşan ve tabanda yer alan ZnO düzensiz kristallerin nanoçubukların büyümesi için kısmen çekirdek (nuclei) ortamı gibi davranır. Piroliz işlemi esnasında sıcaklığın artmasıyla $Zn_4O(CH_3COO)_6$ çözünür ve ZnO' in tabanda kritik birikimi ZnO çekirdeklerinin üst üste binerek arayüzey serbest enerjisini düşürür. Çünkü yüzeydeki moleküller enerjik olarak daha içte bulunan düzenli ve istiflenmiş

moleküllere göre daha az kararlıdırlar (entropileri daha yüksektir). (0 0 1) yüzeyi diğer yüzeylerden daha düşük enerjili olduğu için, ZnO nanoçubuklarının büyümesi c-ekseni doğrultusunda gerçekleşir bu büyümeyi *Chae ve ark., 2010* aşağıdaki gibi şematize etmiştir.



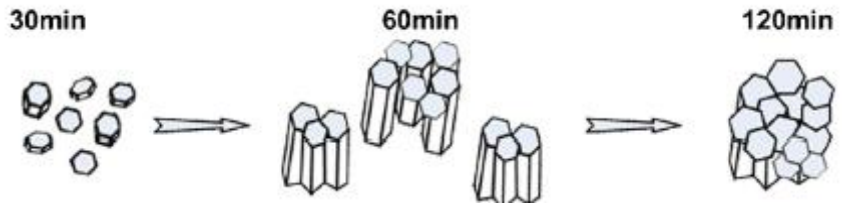

**Şekil 5.** Hekzagonal ZnO yapısı ve (0 0 1) doğrultusu (*Chae ve ark., 2010*).

ZnO nanoçubukları belli sıcaklıklarda hızlı bir şekilde büyür, çünkü bu sıcaklıklarda reaksiyon çözeltisi yüksek konsantrasyonda $Zn_4O(CH_3COO)_6$ (absorbsiyon) + $3H_2O$ 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 çözeltideki negatif yüklü iyonlar için bir çekim merkezidir ve nanoçubukların büyümesini hızlandırır bu hızlanma *Xu ve ark., 2011* tarafından Şekil 6' da gösterilmiştir..




**Şekil 6.** ZnO nanoçubuğunun elektronegativite etkisiyle (0 0 1) doğrultusunda büyümesi (*Xu ve ark., 2011*).

Diğer taraftan *Kenanakis ve ark., 2014* tarafından yapılan çalışmalar taban sıcaklığının yanı sıra püskürtme hızının ve sol çözelti miktarının oluşan nanoyapıya doğrudan etkisinin bulunacağını göstermektedir.




**Şekil 7.** ZnO nanoçubuğunun (0 0 1) doğrultusunda büyümesine sol miktarı etkisinin şematik gösterimi (*Kenanakis ve ark., 2014*).

### 3.1.2. USP ile katkılı ZnO nanoyapıların hazırlanması

Nb, Mo ve Ta katkılı 1D ZnO nanoyapıların USP yöntemi kullanılarak sentezlenmesi esnasında meydana gelen reaksiyon eşitlikleri aşağıda gösterilmiştir (*Kim ve ark., 2013*). $Zn^{2+}$ 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 4 numaralı reaksiyonun kontrol edilmesidir (*Kim ve ark., 2013*, *Antohe ve ark., 2014*).

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

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

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

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

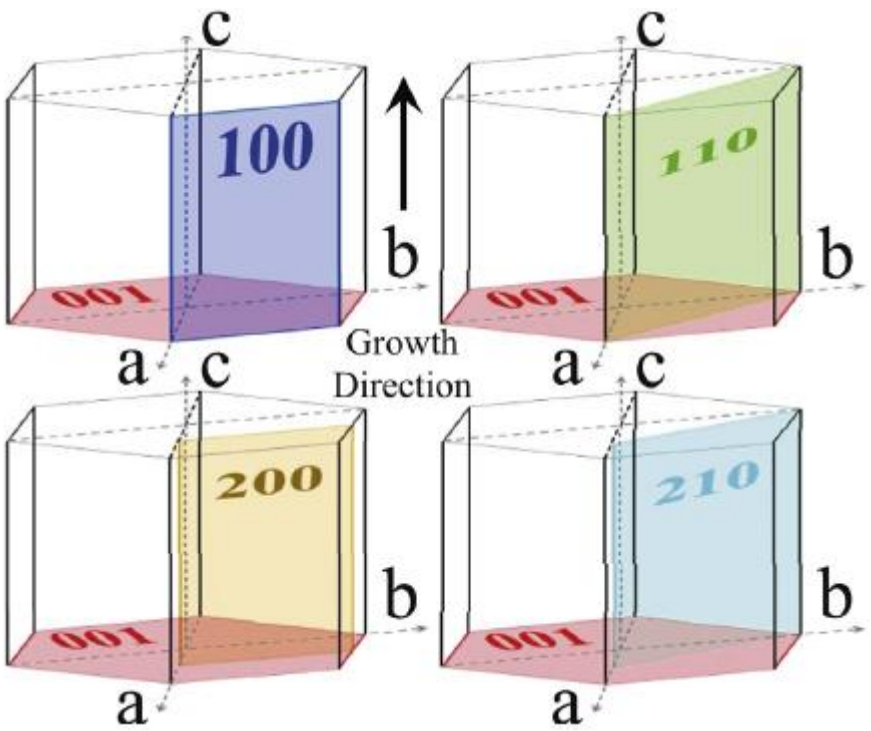
$$NbCl_5.6H_2O \rightarrow Nb^{5+} + 5Cl^- + 6H_2O \quad (5)$$

$$TaCl_5.6H_2O \rightarrow Ta^{5+} + 5Cl^- + 6H_2O \quad (6)$$

$$MoCl_5.6H_2O \rightarrow Mo^{5+} + 5Cl^- + 6H_2O \quad (7)$$

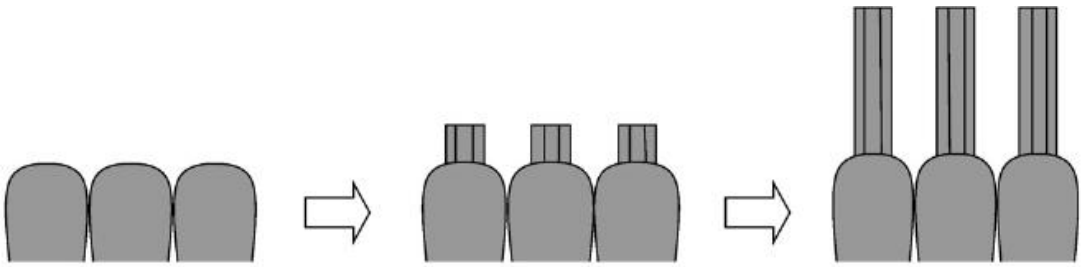
Katkı metalleri hem tohum tabakasına hem de nanoçubuk üretmede kullanılan sol çözeltisine ilave edilmiştir. Hekzametilentetramin (HMT) USP püskürtme aşamasında çok önemli bir rol oynayarak üretim esnasında ortama $OH^-$ grupları sağlayarak $Zn^{2+}$, $Nb^{5+}$, $Ta^{5+}$ ve $Mo^{5+}$ iyonlarının Zn-O, Nb-O, Ta-O ve Mo-O bağlarının sentezlenmesinde yardımcı olur. Böylece, arayere yerleşme ve/veya yer değiştirme ile ZnO kristal örgüsüne metal katkısı

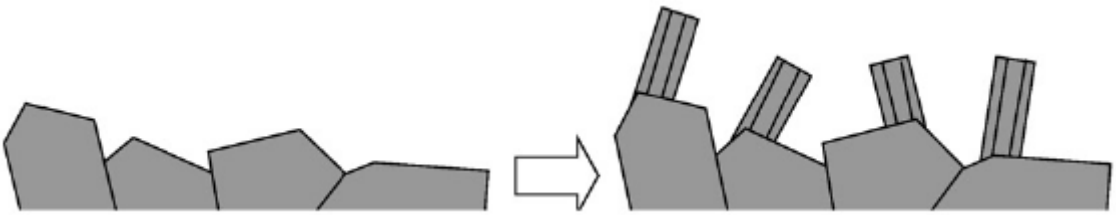
gerçekleştirilmiş olur. Şekil 8, *Antohe ve ark., 2014* tarafından çizilmiş olup ZnO nanoçubuklarının mümkün yönelimleri gösterilmektedir. Şekil 8' de gösterildiği gibi 'c' koordinatı yönündeki büyüme "200" doğrultusuna ait olup XRD deseninde sadece bu yönde güçlü bir pik gözlenebilir (*Antohe ve ark., 2014*).




**Şekil 8.** ZnO nanoçubuklarının büyüme doğrultuları (*Antohe ve ark., 2014*).

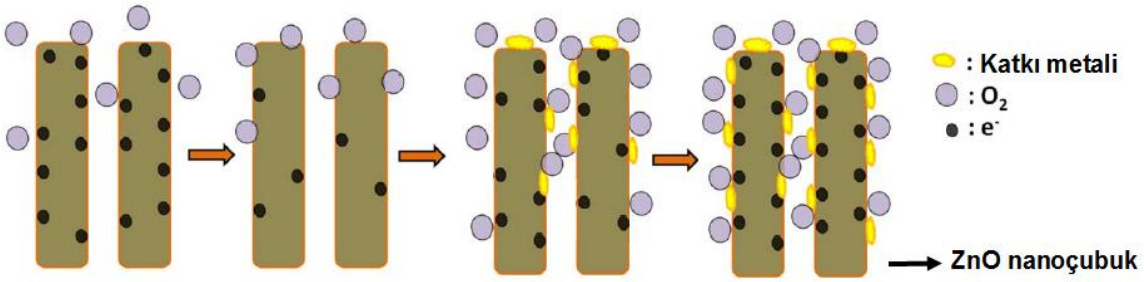
Diğer taraftan tohum tabakasının kalitesi ve morfolojisindeki homojenlik nonoçubukların yönelim ve kalitesine doğrudan bir etkide bulunmaktadır. Tohum tabakasındaki homojenliğin nanoçubuk kalitesi ve yönelimine etkisi *Breedon ve ark. 2010* tarafından yapılan çalışmada gösterilmiş olup Şekil 9. bu durumu şematize etmektedir.





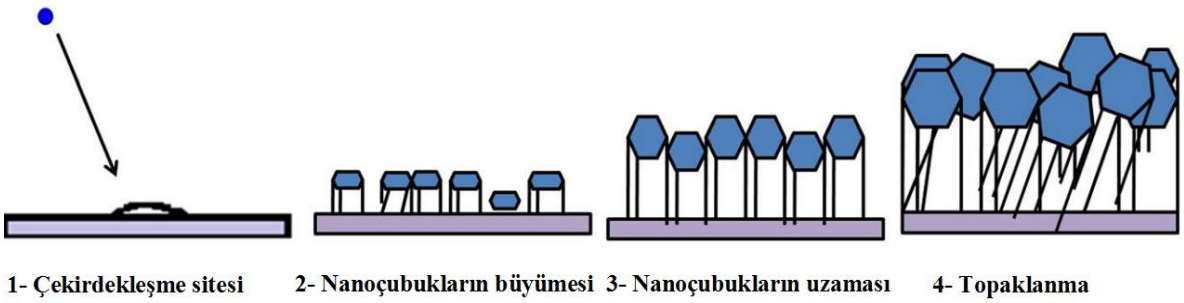
**Şekil 9.** ZnO nanoçubukların büyüme doğrultularına tohum tabakasının etkisi (*Breedon ve ark. 2010*).

1D nanoyapılı filmlerin elektron mobilitesi yaygın olarak kullanılan nanopartiküllü yarıiletken filmlere göre daha iyidir. Diğer taraftan metal ($M^{5+}$) katkısı genellikle morfolojideki elektron yoğunluğunu arttırarak elektriksel iletime katkıda bulunabilmektedir bu durum *Nakate ve ark 2016* tarafından Şekil 10' da gösterilmiştir.




**Şekil 10.** ZnO nanoçubuklara metal katkısının $e^-$ yoğunluğuna etkisi (*Nakate ve ark 2016*).

Metal ($M^{5+}$) katkı miktarına bağlı olarak nanoçubuk çaplarında ve nanoçubukların oluşumu esnasında birim alandaki yoğunluklarının tahmini değişimi Şekil 11' de şematik olarak gösterilmektedir. Nanoçubuk çapı ve yoğunluğu çekirdekleşme sitesinden oldukça etkilenmektedir. Bu nedenle, katkı miktarının artması çekirdekleşme yoğunluğunu artırır ve buna bağlı olarak nanoçubuğun büyüme hızını/miktarını artar, bunun sonucunda da hem nanoçubuk boyu uzar hem de nanoçubukların yanal olarak topaklanması artar (*Babiker ve ark 2014*, *Cho ve ark 2011*).




**Şekil 11.** ZnO nanoçubuk büyümesi ve topaklanma (*Babiker ve ark 2014*).

### 3.2. Deneysel Çalışmalar

#### 3.2.1. Cam Altlıklar ve Yüzeylerinin Temizlenmesi

Cam altlık olarak mikroskop camı 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 olarak bilinen HCl-$HNO_3$ asit karışımında, çeker ocak ortamında, yaklaşık 24 saat bekletildi. Asit çözeltisinden çıkarılan cam altlıklar saf su ile durulama işlemi sonrasında sırasıyla etanol ve saf su çözeltilerinde ultrasonik banyo ortamında 15' er dakika süreyle bekletildi ve sonrasında yüksek basınçlı azot gazı ile kurutularak kullanıma hazır hale getirildi. Her bir cam altlığın nihai temizlenme işlemi kaplama işleminin hemen öncesinde yapıldı.

#### 3.2.2. ZnO Tohum Tabakasının Üretilmesi

Yüzey temizliği yapılan cam altlıklar üzerine tohum tabakası kaplama için 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 60°C' de 2 saat süreyle karıştırılarak hazırlandı. Hazırlanan başlangıç stok sol çözeltisi kaplama işlemi öncesinde ağzı kapalı bir şekilde, oda sıcaklığında, karanlık ortamda yaklaşık 24 saat (bazı çalışmalarda 48 saat) bekletilerek dinlendirildi, bu şekilde aging (yaşlandırma) işlemi yapılmış oldu. Hazırlanan stok sol çözeltisinden her kaplama işleminde farklı hacimlerde püskürtme işlemi gerçekleştirildi. Yapılan deneylerde çinko kaynağı, çözücü, çözelti derişimi, çözelti hacmi, stabilizatör, alt tabla sıcaklığı, sprey başlığıyla tabla arasındaki mesafe ve püskürtme hızı optimizyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan ilk deneysel çalışmalar sırasında tabla sıcaklığı 200, 250, 300, 350, 400, 450 ve 500 ºC olarak seçildi yapılan deneylerde 350, 400 ve 450 ve 500ºC taban sıcaklığının en uygun film büyütme sıcaklık değerleri olduğu tespit edildi. Yapılan ilk deneylerde ısıtıcı tabla ile sprey başlık arasındaki mesafe 15 cm olarak ayarlandı. Ayrıca en uygun tohum tabakası optimizasyonu yapılırken büyütülen bu tabakanın nanoçubuk şeklinde olma ihtimali de araştırıldı.

**Tablo 4.** Sprey piroliz yöntemiyle tohum tabakası üretim çalışmaları

| Örnek Kodu | Piroliz Sıcaklığı (°C) | Derişim (Mol/L) | Hacim | Püskürtme Hızı (ml/dk) | Çözücü |
|---|---|---|---|---|---|
| SD-1 | 350 | 0.1 | 15 | 1 | 2-etoksietanolün |
| SD-2 | " | " | 10 | " | " |
| SD-3 | " | " | 5 | " | " |
| SD-4 | 350 | 0.1 | 15 | 2 | 2-metoksietanol |
| SD-5 | " | " | 10 | " | " |
| SD-6 | " | " | 5 | " | " |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| SD-7 | 350 | 0.1 | 15 | 3 | 2-metoksietanol |
| SD-8 | " | " | 10 | " | " |
| SD-9 | " | " | 5 | " | " |
| SD-10 | 350 | 0.1 | 15 | 5 | 2-etoksietanolün |
| SD-11 | " | " | 10 | " | " |
| SD-12 | " | " | 5 | " | " |
| SD-13 | 350 | 0.3 | 15 | 1 | " |
| SD-14 | " | " | 10 | " | " |
| SD-15 | " | " | 5 | " | " |
| SD-16 | 350 | 0.3 | 15 | 2 | Isopropilalkol(IPA) |
| SD-17 | " | " | 10 | " | " |
| SD-18 | " | " | 5 | " | “ |
| SD-19 | 350 | 0.3 | 15 | 3 | Isopropilalkol(IPA) |
| SD-20 | " | " | 10 | " | " |
| SD-21 | " | " | 5 | " | “ |
| SD-22 | 350 | 0.3 | 15 | 5 | " |
| SD-23 | " | " | 10 | " | " |
| SD-24 | " | " | 5 | " | " |
| SD-25 | " | " | " | 7 | " |
| SD-26* | 350 | 0.5 | 15 | 1 | 2-metoksietanol |
| SD-27* | " | " | 10 | " | " |
| SD-28* | " | " | 5 | " | " |
| SD-29*,a | 350 | 0.5 | 15 | 2 | 2-etoksietanolün |
| SD-30*,a | " | " | 10 | " | " |
| SD-31*,a | " | " | 5 | " | “ |
| SD-32 | 350 | 0.5 | 15 | 3 | " |
| SD-33 | " | " | 10 | " | " |
| SD-34 | " | " | 5 | " | " |
| SD-35 | 350 | 0.5 | 15 | 5 | 2-metoksietanol |
| SD-36 | " | " | 10 | " | " |
| SD-37 | " | " | 5 | " | " |
| SD-38 | " | " | " | 7 | " |
| SD-39*,b | 350 | 0.7 | 15 | 1 | Etanol |
| SD-40*,b | " | " | 10 | " | " |
| SD-41*,b | " | " | 5 | " | " |
| SD-42 | 350 | 0.7 | 15 | 2 | Etanol |
| SD-43 | " | " | 10 | " | " |
| SD-44 | " | " | 5 | " | “ |
| SD-45 | 350 | 0.7 | 15 | 3 | " |
| SD-46 | " | " | 10 | " | " |
| SD-47 | " | " | 5 | " | " |
| SD-48 | 350 | 0.7 | 15 | 5 | " |
| SD-49 | " | " | 10 | " | “ |
| SD-50 | " | " | 5 | " | " |
| SD-51 | 400 | 0.1 | 15 | 2 | " |
| SD-52 | " | " | 10 | " | " |
| SD-53 | " | " | 5 | " | " |
| SD-54 | 400 | 0.1 | 15 | 2 | " |
| SD-55 | " | " | 10 | " | " |
| SD-56 | " | " | 5 | " | 2-etoksietanolün |
| SD-57*,c | 400 | 0.1 | 15 | 3 | “ |
| SD-58*,c | " | " | 10 | " | " |
| SD-59*,c | " | " | 5 | " | " |
| SD-60*,d | 400 | 0.1 | 15 | 5 | " |
| SD-61*,d | " | " | 10 | " | " |
| SD-62*,d | " | " | 5 | " | " |
| SD-63*,e | 400 | 0.3 | 15 | 1 | " |
| SD-64*,e | " | " | 10 | " | " |
| SD-65*,e | " | " | 5 | " | " |
| SD-66 | 400 | 0.3 | 15 | 2 | Gliserin |
| SD-67 | " | " | 10 | " | " |
| SD-68 | " | " | 5 | " | " |
| SD-69 | 400 | 0.3 | 15 | 3 | Etanol |
| SD-70 | " | " | 10 | " | " |
| SD-71*,a | " | " | 5 | " | “ |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| SD-72*,[a] | 400 | 0.3 | 15 | 5 | " |
| SD-73*,[a] | " | " | 10 | " | " |
| SD-74*,[a] | " | " | 5 | " | " |
| SD-75*,[a] | " | " | " | 7 | " |
| SD-76 | 400 | 0.5 | 15 | 1 | Etanol |
| SD-77 | " | " | 10 | " | " |
| SD-78 | " | " | 5 | " | " |
| SD-79 | 400 | 0.5 | 15 | 2 | " |
| SD-80 | " | " | 10 | " | " |
| SD-81 | " | " | 5 | " | “ |
| SD-82*,[a] | 400 | 0.5 | 15 | 3 | 2-metoksietanol |
| SD-83*,[a] | " | " | 10 | " | " |
| SD-84*,[a] | " | " | 5 | " | “ |
| SD-85*,[a] | 400 | 0.5 | 15 | 5 | " |
| SD-86 | " | " | 10 | " | " |
| SD-87 | " | " | 5 | " | " |
| SD-88 | " | " | 5 | " | “ |
| SD-89 | 400 | 0.7 | 15 | 1 | " |
| SD-90*,[a] | " | " | 10 | " | " |
| SD-91*,[a] | " | " | 5 | " | " |
| SD-92*,[a] | 400 | 0.7 | 15 | 2 | Etanol |
| SD-93*,[a] | " | " | 10 | " | “ |
| SD-94*,[a] | " | " | 5 | " | " |
| SD-95*,[a] | 400 | 0.7 | 15 | 3 | " |
| SD-96 | " | " | 10 | " | " |
| SD-97 | " | " | 5 | " | " |
| SD-98 | 400 | 0.7 | 15 | 5 | " |
| SD-99 | " | " | 10 | " | “ |
| SD-100 | " | " | 5 | " | " |
| SD-101 | 450 | 0.1 | 15 | 1 | Isopropilalkol(IPA) |
| SD-102 | " | " | 10 | " | " |
| SD-103 | " | " | 5 | " | " |
| SD-104 | 450 | 0.1 | 15 | 2 | 2-metoksietanol |
| SD-105 | " | " | 10 | " | " |
| SD-106 | " | " | 5 | " | " |
| SD-107 | 450 | 0.1 | 15 | 3 | 2-metoksietanol |
| SD-108 | " | " | 10 | " | " |
| SD-109 | " | " | 5 | " | " |
| SD-110 | 450 | 0.1 | 15 | 5 | 2-metoksietanol |
| SD-111 | " | " | 10 | " | " |
| SD-112 | " | " | 5 | " | " |
| SD-113 | 450 | 0.3 | 15 | 1 | " |
| SD-114 | " | " | 10 | " | " |
| SD-115 | " | " | 5 | " | " |
| SD-116* | 450 | 0.3 | 15 | 2 | " |
| SD-117* | " | " | 10 | " | " |
| SD-118 | " | " | 5 | " | “ |
| SD-119 | 450 | 0.3 | 15 | 3 | Isopropilalkol(IPA) |
| SD-120 | " | " | 10 | " | " |
| SD-121 | " | " | 5 | " | |
| SD-122 | 450 | 0.3 | 15 | 5 | " |
| SD-123 | " | " | 10 | " | " |
| SD-124 | " | " | 5 | " | " |
| SD-125 | " | " | " | 7 | " |
| SD-126 | 450 | 0.5 | 15 | 1 | 2-metoksietanol |
| SD-127 | " | " | 10 | " | " |
| SD-128 | " | " | 5 | " | " |
| SD-129 [f] | 450 | 0.5 | 15 | 2 | " |
| SD-130 [f] | " | " | 10 | " | " |
| SD-131 [f] | " | " | 5 | " | 2-metoksietanol |
| SD-132 [n] | 450 | 0.5 | 15 | 3 | " |
| SD-133 [n] | " | " | 10 | " | " |
| SD-134 [n] | " | " | 5 | " | " |
| SD-135 | 450 | 0.5 | 15 | 5 | 2-metoksietanol |
| SD-136 | " | " | 10 | " | " |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| SD-137 | " | " | 5 | " | " |
| SD-138 | " | " | " | 7 | " |
| SD-139[f] | 450 | 0.7 | 15 | 1 | Etanol |
| SD-140[f] | " | " | 10 | " | " |
| SD-141[f] | " | " | 5 | " | " |
| SD-142[n] | 450 | 0.7 | 15 | 2 | " |
| SD-143[n] | " | " | 10 | " | " |
| SD-144[n] | " | " | 5 | " | Etanol |
| SD-145 | 450 | 0.7 | 15 | 3 | " |
| SD-146 | " | " | 10 | " | " |
| SD-147 | " | " | 5 | " | " |
| SD-148 | 450 | 0.7 | 15 | 5 | " |
| SD-149 | " | " | 10 | " | Etanol |
| SD-150 | " | " | 5 | " | " |
| SD-151 | 500 | 0.1 | 15 | 1 | " |
| SD-152 | " | " | 10 | " | " |
| SD-153 | " | " | 5 | " | " |
| SD-154 | 500 | 0.1 | 15 | 2 | " |
| SD-155 | " | " | 10 | " | " |
| SD-156 | " | " | 5 | " | " |
| SD-157[f] | 500 | 0.1 | 15 | 3 | Etanol |
| SD-158[f] | " | " | 10 | " | " |
| SD-159[f] | " | " | 5 | " | " |
| SD-160[n] | 500 | 0.1 | 15 | 5 | " |
| SD-161[n] | " | " | 10 | " | " |
| SD-162[n] | " | " | 5 | " | " |
| SD-163[n] | 500 | 0.3 | 15 | 1 | " |
| SD-164[n] | " | " | 10 | " | " |
| SD-165[n] | " | " | 5 | " | " |
| SD-166 | 500 | 0.3 | 15 | 2 | Etanol |
| SD-167 | " | " | 10 | " | " |
| SD-168 | " | " | 5 | " | " |
| SD-169 | 500 | 0.3 | 15 | 3 | " |
| SD-170 | " | " | 10 | " | " |
| SD-171[a] | " | " | 5 | " | “ |
| SD-172[a] | 500 | 0.3 | 15 | 5 | " |
| SD-173[a] | " | " | 10 | " | " |
| SD-174[a] | " | " | 5 | " | " |
| SD-175[a] | " | " | " | 7 | " |
| SD-176 | 500 | 0.5 | 15 | 1 | “ |
| SD-177 | " | " | 10 | " | " |
| SD-178 | " | " | 5 | " | " |
| SD-179 | 500 | 0.5 | 15 | 2 | " |
| SD-180 | " | " | 10 | " | " |
| SD-181 | " | " | 5 | " | “ |
| SD-182[a] | 500 | 0.5 | 15 | 3 | " |
| SD-183[a] | " | " | 10 | " | " |
| SD-184[a] | " | " | 5 | " | " |
| SD-185 | 500 | 0.5 | 15 | 5 | " |
| SD-186 | " | " | 10 | " | " |
| SD-187 | " | " | 5 | " | “ |
| SD-188 | " | " | " | 7 | " |
| SD-189[a] | 500 | 0.7 | 15 | 1 | " |
| SD-190[a] | " | " | 10 | " | " |
| SD-191[a] | " | " | 5 | " | " |
| SD-192[a] | 500 | 0.7 | 15 | 2 | 2-etoksietanolün |
| SD-193[a] | " | " | 10 | " | “ |
| SD-194[a] | " | " | 5 | " | " |
| SD-195 | 500 | 0.7 | 15 | 3 | " |
| SD-196 | " | " | 10 | " | " |
| SD-197 | " | " | 5 | " | " |
| SD-198 | 500 | 0.7 | 15 | 5 | " |
| SD-199 | " | " | 10 | " | “ |
| SD-200 | " | " | 5 | " | " |
| SD-201 | 500 | 0.05 | 20 | 2 | Etanol |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| SD-202 | “ | “ | 15 | “ | “ |
| SD-203 | 400 | “ | 20 | “ | “ |
| SD-204 | “ | “ | 15 | “ | “ |
| SD-205 | 350 | “ | 20 | “ | “ |
| SD-206 | “ | “ | 15 | “ | “ |
| SD-207 | 300 | “ | 20 | “ | “ |
| SD-208 | “ | “ | 15 | “ | “ |

SD: Tohum depolama
*: Çözeltiye NaOH ilave edildi
[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,
[f]: Stabilizatörün aşırı miktarı kullanıldı,
[h]: Kaplama işlemi $N_2$ atmosferinde gerçekleştirildi,

### 3.2.3. ZnO Nanoçubuk Yapılarının Üretilmesi

Cam altlıklar üzerine ZnO nanoçubuk yapılarının üretilmesinde ZnO tohum tabakası kullanılmadan ve ZnO tohum tabakası kullanılarak sprey piroliz yöntemiyle ZnO nanoçubuk yapılarının büyütülmesi gerçekleştirildi.

#### 3.2.3.1. ZnO Nanoçubukların Tohum Tabakası Kullanılmadan Üretilmesi

Bu aşamada, kullanılacak stok sol çözeltisi 2-metoksietanol ve etanol içinde 0.5 M derişimde hazırlandı. Her bir kaplama 400°C' de gerçekleştirildi. Ayrıca üretilen cam malzemeler saf sudan geçirilerek 100 ºC' de 1 saat kurutuldu. Daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde tohum tabakası olmadan nanoçubukların oluştuğu görülmektedir (*Marippan ve ark., 2013*). Yapmış olduğumuz deneylerde benzer yapılar elde edilsede üretilen çubukların stabil olmadığı gözlenmiştir.

#### 3.2.3.2. ZnO Nanoçubukların Tohum Tabakası Üzerine Büyütülmesi

Tohum tabakası üzerine yapılan kaplamalarla gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, 0.1 M $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ deiyonize su (DI) içinde çözüldü ve $Zn^{2+}$ ile 1:1 mol oranında ortama hekzametilentetramin (HMT) ilave edildi. Bir önceki kısımda anlatıldığı gibi hazırlanan ZnO tohum tabakalı cam altlıklar, tohum tabakası alt yüzeyde olacak şekilde, 15 cm yükseklikten taban sıcaklığı 400 ºC olacak şekilde tabloda verilen hacim ve çözücüler kullanılarak gerçekleştirildi. Yapılan deneysel çalışmalar aşağıda özetlenmiştir (Tablo 5).

**Tablo 5.** Tohum tabakası üzerine sprey piroliz yöntemi kullanılarak nanoçubuk üretilmesi

| Örnek Kodu | Piroliz Sıcaklığı (°C) | Derişim (Mol/L) | Hacim | Püskürtme Hızı (ml/dk) | Çözücü |
|---|---|---|---|---|---|
| SPD-9 (SD51) | 400 | 0.1 | 15 | 5 | 2-metoksietanol |
| SPD-10(SD52) | " | " | 10 | " | " |
| SPD-11(SD53) | " | " | 15 | " | " |
| SPD-12(SD76) | “ | “ | 10 | “ | “ |
| SPD-13(SD79) | 400 | 0.1 | 15 | " | Etanol |
| SPD-14(SD80) | " | " | 15 | " | " |
| SPD-15(SD81) | " | " | 15 | " | " |
| SPD-16(SD83) | “ | “ | 10 | " | Etanol |
| SPD-17(SD84) | 400 | 0.1 | 15 | “ | " |
| SPD-18(SD104) | " | " | 10 | " | " |
| SPD-19(SD105) | " | " | 15 | " | “ |
| SPD-20(SD106) | “ | “ | 10 | “ | " |
| SPD-21(SD126) | 400 | 0.1 | 15 | " | " |
| SPD-22(SD127) | " | " | 10 | " | “ |
| SPD-23(SD128) | " | " | 15 | “ | “ |
| SPD-24(SD132) | 400 | “ | 10 | " | 2-metoksietanol |
| SPD-25(SD133) | " | 0.1 | 15 | " | " |
| SPD-26(SD134) | " | " | 10 | “ | " |
| SPD-27(SD160) | “ | " | 15 | " | “ |
| SPD-28(SD161) | 400 | “ | 10 | " | Etanol |
| SPD-29(SD162) | " | 0.1 | 15 | " | " |
| SPD-30(SD179) | " | " | 10 | " | " |
| SPD-31(SD180) | 400 | " | 15 | “ | “ |
| SPD-32(SD181) | " | “ | 10 | " | " |
| SPD-33(SD157) | " | 0.1 | 15 | " | " |
| SPD-34(SD158) | “ | " | 10 | “ | “ |
| SPD-35(SD159) | 400 | " | 15 | " | " |
| SPD-36(SD13) | " | “ | 5 | " | " |
| SPD-37(SD39) | " | 0.1 | 5 | “ | “ |
| SPD-38(SD51) | “ | 0.5 | 5 | “ | " |
| SPD-39(SD32) | " | " | 10 | “ | " |
| SPD-40(SD43) | “ | “ | 10 | “ | “ |
| SPD-41(SD107) | 350 | 0.1 | 15 | “ | “ |
| SPD-42(SD160) | 350 | 0.5 | 10 | “ | “ |
| SPD-43(SD107) | 400 | 0.5 | 10 | “ | “ |
| SPD-44(SD107) | 450 | 0.5 | 10 | “ | “ |
| SPD-45(SD107) | 500 | 0.5 | 15 | “ | “ |
| SPD: Sprey Piroliz Depolama (Parantez içinde tohum tabaka olan yüzeyler belirtilmiştir.) | | | | | |

Yapılan deneyler sonucunda; ZnO nanoçubuk üretimi için, tohum tabakasının önemli olduğu sonucuna varılmıştır. Tohum tabakası hazırlanmasında, etanol ve 2-metoksietanolün uygun bir çözücü olduğu, 0.5 ve 1 M $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ derişiminin uygun olduğu, satbilizatör olarak $Zn^{2+}$ ile 1:1 mol oranında monoetanolamin (MEA) gerekliliği 400 ve 450 ve 500ºC taban sıcaklığının en uygun film büyütme sıcaklık değerleri olduğu tespit edilmiştir. Yapılan ilk deneylerde ısıtıcı tabla ile sprey başlık arasındaki mesafe 15 cm olarak ayarlanmıştır. Tohum tabakası üzerine yine sprey piroliz yöntemiyle ile ZnO nanoçubuklarının büyütülebilmesi için 0.5 ve 0.1 M $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ derişimi ve 1:1 mol oranında hekzametilentetramin (HMT) gerekliliği, reaksiyon sıcaklığı olarak da 400°C'nin uygun olduğu belirlenmiştir.

### 3.2.3.3. Metal Katkılı ZnO Nanoçubukların Tohum Tabakası Üzerine Büyütülmesi

Yüzey temizliği yapılan cam altlıklar üzerine ilk olarak tohum tabakası kaplama işlemi gerçekleştirildikten sonra ikinci aşamada da tohum tabakası üzerine metal katkılı ($M^{5+}$: Nb, Ta ve Mo) ZnO nanoçubuk yapılarının büyütülmesi işlemi gerçekleştirilmiştir. Birinci aşama olan tohum tabakası hazırlanmasında, etanol ve 2-metoksietanolün çözücüleri ve 0.5 ve 0.1 M $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ derişimi kullanılmıştır, stabilizatör olarak $Zn^{2+}$ ile 1:1 mol oranında hekzametilentetramin (HMT) ve en uygun film büyütme sıcaklığında 400ºC' de tohum tabakaları üretilmiştir. Çözelti hazırlama işlemleri beher içerisinde gerçekleştirilmiştir. Metal tuzları hem tohum hemde nanoçubuk üretim aşamalarında katkılanmıştır. Çözelti karışımı içine % 1-10 mol oranlarında ilgili metal tuzlarının DI su içindeki çözeltileri ayrı ayrı eklenmiştir. Metal tuzları olarak; $Nb^{5+}$ kaynağı olarak $NbCl_5.6H_2O$ (% 99.9, Sigma marka), $Ta^{5+}$ kaynağı olarak $TaCl_5.6H_2O$ (% 99.9, Sigma marka) ve $Mo^{5+}$ kaynağı olarak $MoCl_5.6H_2O$ (% 99.9, Sigma marka) kullanılmıştır. İkinci aşamada ise $Zn^{2+}$ kaynağı olarak $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ kullanılmıştır. $Zn^{2+}$ derişimi 0.5 M olacak şekilde $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ katısı deiyonize su (DI) içinde çözüldü ve $Zn^{2+}$ ile 1:1 mol oranında ortama hekzametilentetramin (HMT) ilave edildi. Çözelti hazırlama işlemleri beher içerisinde gerçekleştirildi. Bu çözelti karışımı içine % 1-10 mol oranlarında ilgili metal tuzlarının DI su içindeki çözeltileri ayrı ayrı eklendi. Metal tuzları olarak; $Nb^{5+}$ kaynağı olarak $NbCl_5.6H_2O$ (% 99.9, Sigma marka), $Ta^{5+}$ kaynağı olarak $TaCl_5.6H_2O$ (% 99.9, Sigma marka) ve $Mo^{5+}$ kaynağı olarak $MoCl_5.6H_2O$ (% 99.9, Sigma marka) kullanılmıştır. Bu şekilde hazırlanan çözeltiler 400ºC taban sıcaklığında ve 15 cm püskürtme mesafesinde üretilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar da aşağıda özetlenmiştir.

**Tablo 6.** Tohum tabakası üzerine metal katkılı ($M^{5+}$: Nb, Ta ve Mo) ZnO nanoçubuk üretiminin deneysel parametreleri.

| **$Zn^{2+}$ derişimi (M)** | **Katkılanan metal ve miktarı** | **Reaksiyon sıcaklığı (°C)** | **Püskürtme Hızı (ml/dk)** | **Reaksiyon mesafesi (cm)** | **Hacim (ml)** |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.1 ve 0.5 M | % 1mol $Nb^{5+}$ | 400 | 5 | 15 | 15 |
| | % 2 mol $Nb^{5+}$ | | | | |
| | % 3 mol $Nb^{5+}$ | | | | |
| | % 4 mol $Nb^{5+}$ | | | | |
| | % 5 mol $Nb^{5+}$ | | | | |
| | % 5 mol $Nb^{5+}$ | | | | |
| | % 7 mol $Nb^{5+}$ | | | | |
| | % 8 mol $Nb^{5+}$ | | | | |
| | % 9 mol $Nb^{5+}$ | | | | |
| | % 10 mol $Nb^{5+}$ | | | | |
| | % 1mol $Ta^{5+}$ | 400 | 5 | 15 | 15 |
| | % 2 mol $Ta^{5+}$ | | | | |
| | % 3 mol $Ta^{5+}$ | | | | |
| | % 4 mol $Ta^{5+}$ | | | | |
| | % 5 mol $Ta^{5+}$ | | | | |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.1 ve 0.5 M | % 5 mol $Ta^{5+}$ | | | | |
| | % 7 mol $Ta^{5+}$ | | | | |
| | % 8 mol $Ta^{5+}$ | | | | |
| | % 9 mol $Ta^{5+}$ | | | | |
| | % 10 mol $Ta^{5+}$ | | | | |
| 0.1 ve 0.5 M | % 1mol $Mo^{5+}$ | 400 | 5 | 15 | 15 |
| | % 2 mol $Mo^{5+}$ | | | | |
| | % 3 mol $Mo^{5+}$ | | | | |
| | % 4 mol $Mo^{5+}$ | | | | |
| | % 5 mol $Mo^{5+}$ | | | | |
| | % 5 mol $Mo^{5+}$ | | | | |
| | % 7 mol $Mo^{5+}$ | | | | |
| | % 8 mol $Mo^{5+}$ | | | | |
| | % 9 mol $Mo^{5+}$ | | | | |
| | % 10 mol $Mo^{5+}$ | | | | |

### 3.2.3.4. Metal Katkılı ZnO Nanoçubukların İleri Optimizasyonu

Bu başlık altında yukarıda belirtilen optimizasyonların üzerine yeni optimizasyonlar eklenmeye çalışılmıştır. Özellikle %1 ve %5 mol $Ta^{5+}$, $Nb^{5+}$ ve $Mo^{5+}$ içeren numunelerin daha iyi optik ve morfolojik özellikler göstermelerinden dolayı çalışmada bu mol oranlarına odaklanılmıştır. Farklı kombinasyonlarda yapılan deneylerle optimum deneysel şartlar elde edilmiştir.

**Sıcaklık optimizasyonu**;

**Tablo 7.** Sıcaklık optimizasyonu deneysel parametreleri

| **$Zn^{2+}$ derişimi (M)** | **Reaksiyon sıcaklığı (°C)** | **Püskürtme Hızı (ml/dk)** | **Reaksiyon mesafesi (cm)** | **Hacim (ml)** |
|---|---|---|---|---|
| 0.5 M | 350 | 5 | 15 | 15 |
| | 375 | | | |
| | 400 | | | |
| | 425 | | | |
| | 450 | | | |
| | 475 | | | |
| | 500 | | | |

Yeni optimum sıcaklık 475 ºC olarak seçilmiştir.

**Püskürtme hacmi optimizasyonu**;

**Tablo 8.** Püskürtme hacmi optimizasyonu deneysel parametreleri

| $Zn^{2+}$ derişimi (M) | Reaksiyon sıcaklığı (°C) | Püskürtme Hızı (ml/dk) | Reaksiyon mesafesi (cm) | Hacim (ml) |
|---|---|---|---|---|
| 0.5 M | 475 | 5 | 15 | 10 |
| | | | | 15 |
| | | | | 20 |
| | | | | 25 |
| | | | | 30 |
| | | | | 35 |
| | | | | 40 |
| | | | | 45 |
| | | | | 50 |
| | | | | 55 |
| | | | | 60 |
| | | | | 65 |
| | | | | 70 |

Yeni optimum püskürtme hacmi 50 ml olarak seçilmiştir.

**Mesafe optimizasyonu**;

**Tablo 9.** Mesafe optimizasyonu deneysel parametreleri

| $Zn^{2+}$ derişimi (M) | Reaksiyon sıcaklığı (°C) | Püskürtme Hızı (ml/dk) | Reaksiyon mesafesi (cm) | Hacim (ml) |
|---|---|---|---|---|
| 0.5 M | 475 | 5 | 5 | 50 |
| | | | 10 | |
| | | | 15 | |
| | | | 20 | |
| | | | 25 | |
| | | | 30 | |

Yeni optimum püskürtme mesafesi 25 cm olarak seçilmiştir.

**Püskürtme hızı optimizasyonu**;

**Tablo 10.** Püskürtme hızı optimizasyonu deneysel parametreleri

| **$Zn^{2+}$ derişimi (M)** | **Reaksiyon sıcaklığı (°C)** | **Püskürtme Hızı (ml/dk)** | **Reaksiyon mesafesi (cm)** | **Hacim (ml)** |
|---|---|---|---|---|
| 0.5 M | 475 | 1 | 25 | 50 |
| | | 2 | | |
| | | 3 | | |
| | | 4 | | |
| | | 5 | | |
| | | 6 | | |
| | | 7 | | |
| | | 8 | | |

Yeni optimum püskürtme hızı 1 mm/dk olarak seçilmiştir.

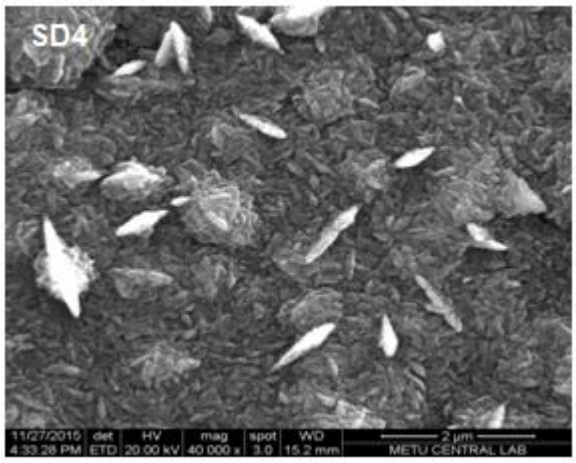
# 4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

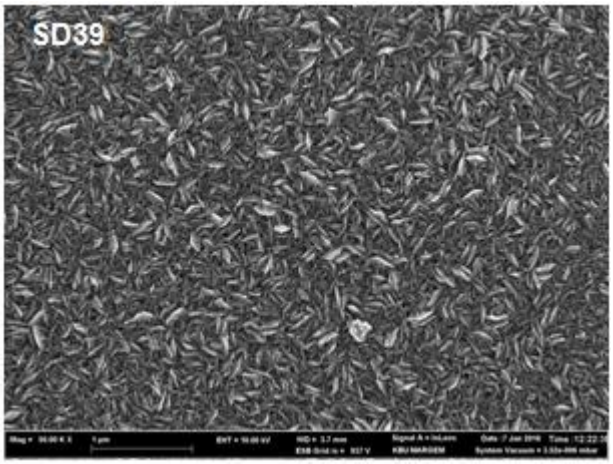
## 4.1. Birinci Gelişim Raporu Dönemi

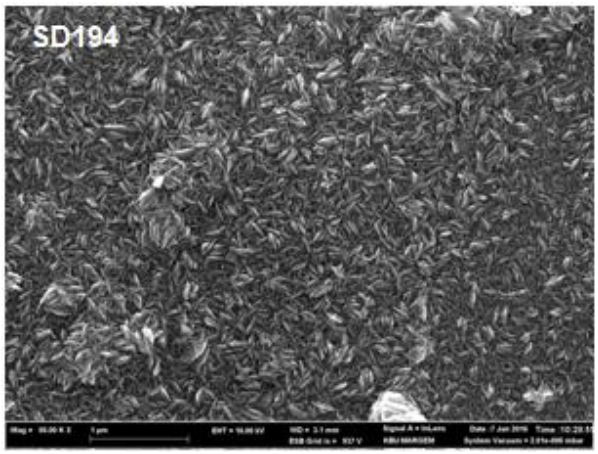
Bu dönem içinde ZnO tohum tabakası üretimi ve bu tohum tabakası üzerine katkısız ZnO nanoçubuk yapılı ince film üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen bu yapılara ait FE-SEM, XRD ve optik geçirgenlik ölçüm sonuçları sırasıyla verilmiştir.

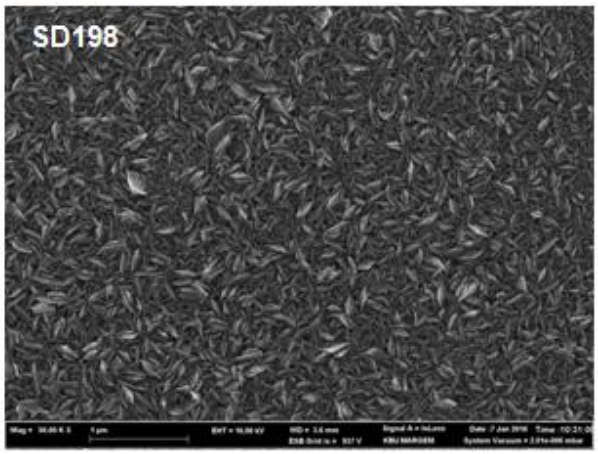
### 4.1.1. ZnO Tohum Tabakası

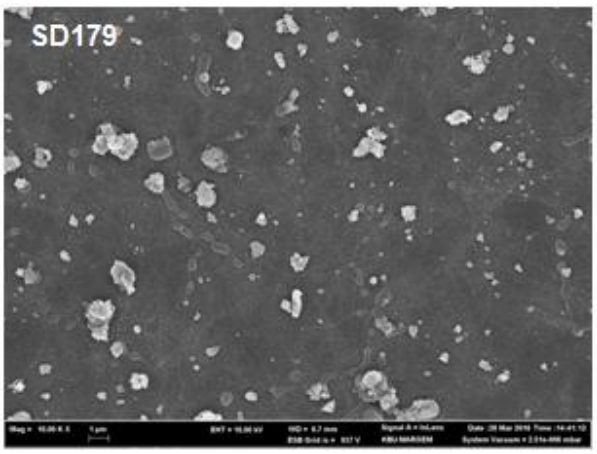
#### 4.1.1.1. FE-SEM ve EDX Analizleri ve Tartışma

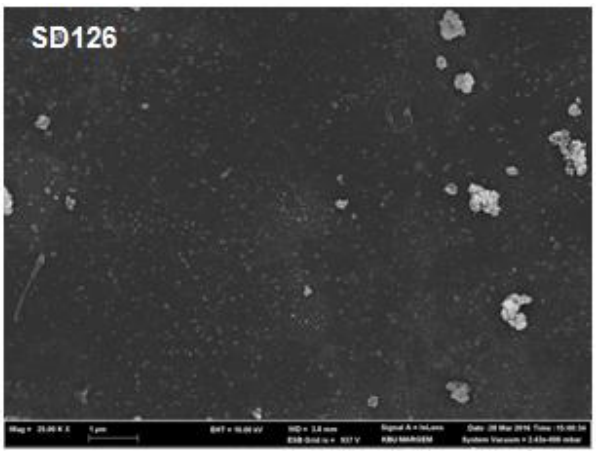


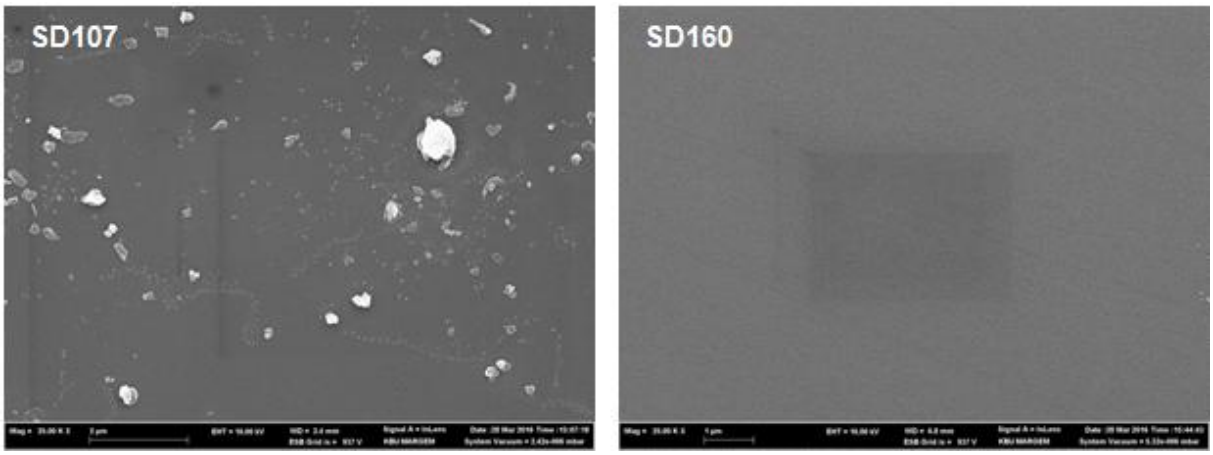



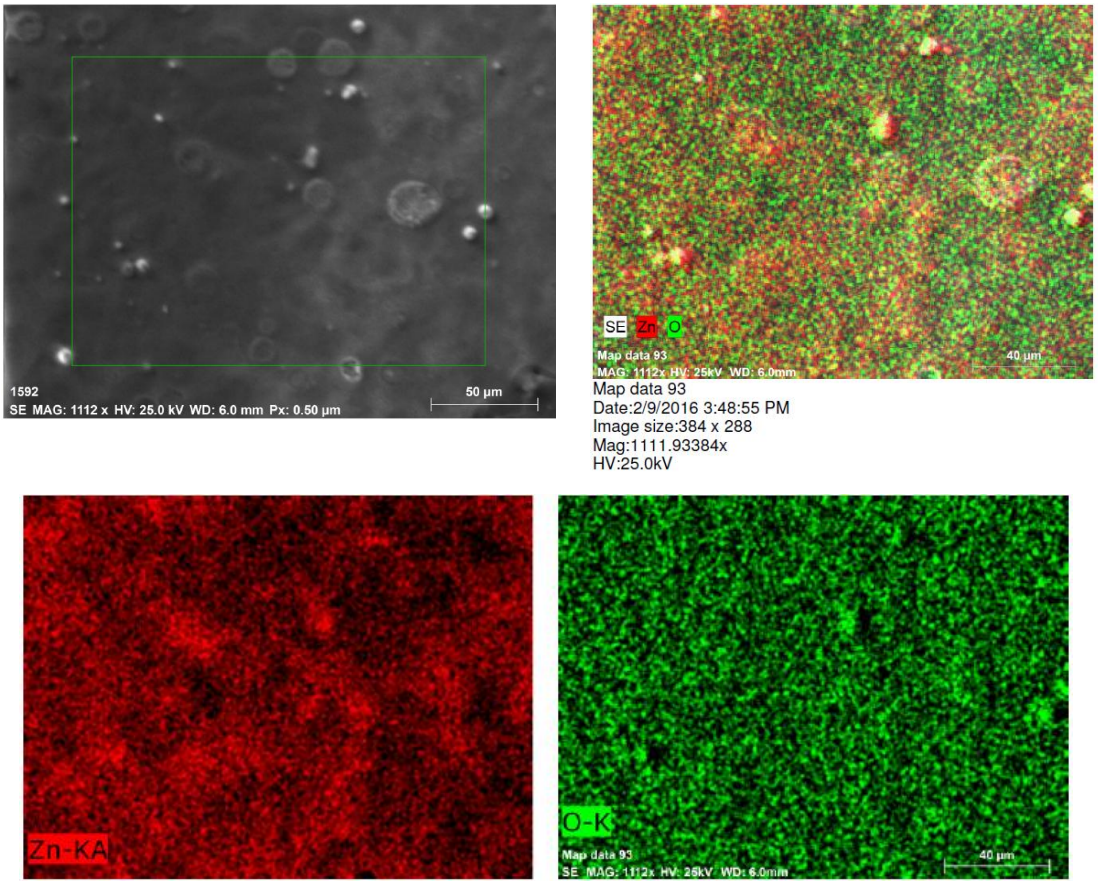



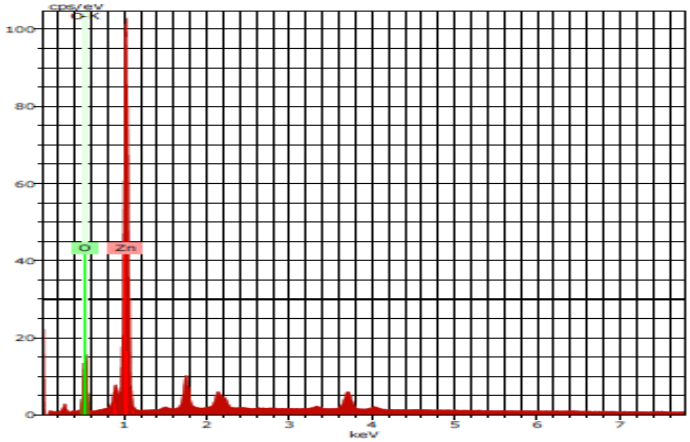






**Şekil 12.** Farklı şartlar altında elde edilen bazı tohum tabakası örneklerine ait FE-SEM görüntüleri.

FE-SEM görüntülerine bakıldığında, 2-metoksietanol ve etanol haricinde diğer çözücüler içinde hazırlanan sol çözeltisinden elde edilen filmlerde homojen bir dağılıma sahip olmadığı görülmektedir. SD107 ve SD160 (2-metoksietanol ve etanol çözücüsü) örneğinde ise daha homojen dağılım görülmektedir. Çözücü olarak 2-etoksietanol ve etanolün kullanıldığı diğer örneklerde de benzer dağılım olduğu görülmüştür.

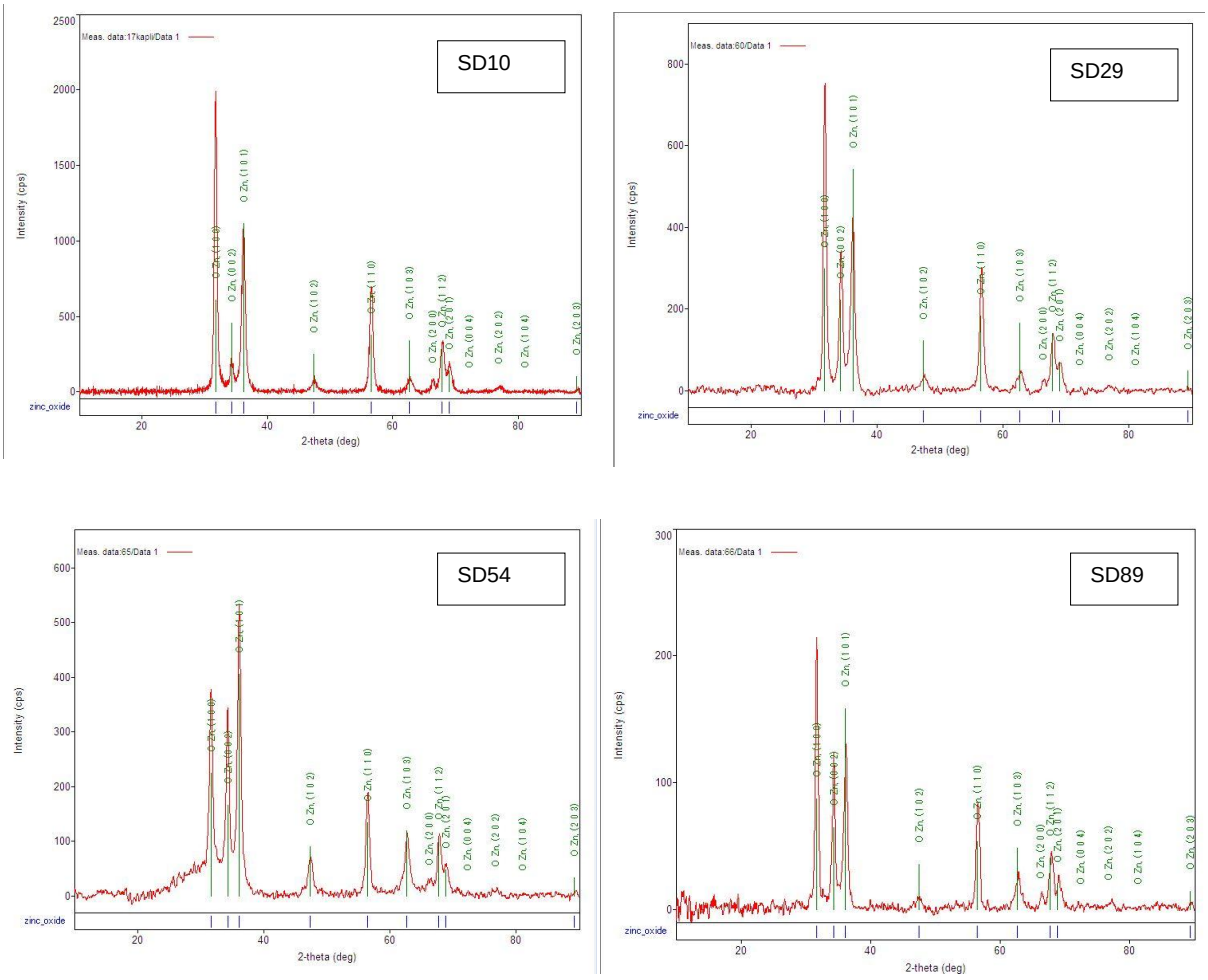


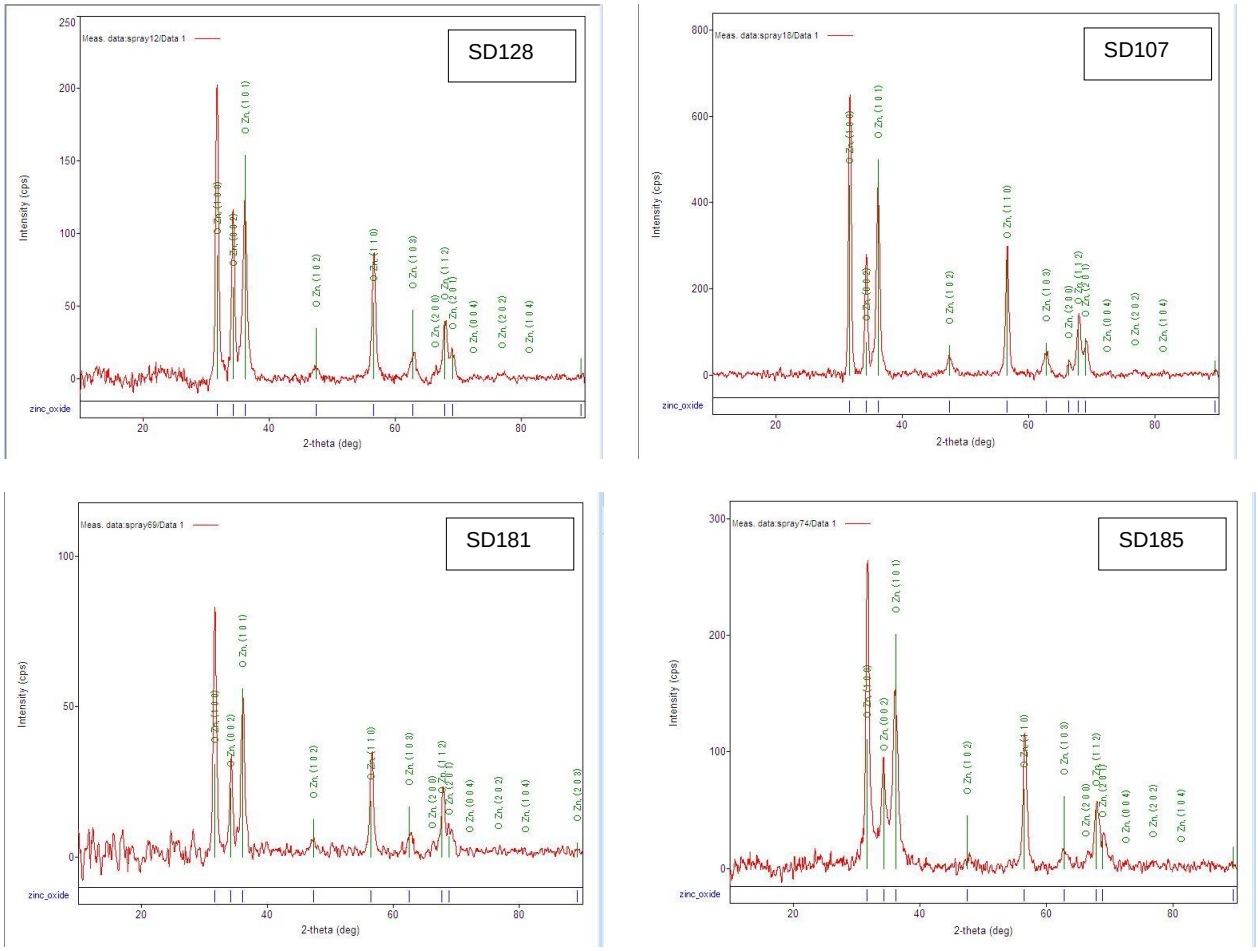



**Şekil 13.** SD109 numunesine ait EDX ve EDX haritalandırma görüntüleri.

EDX analizine göre gözlenen pikler tamamen Zn ve O elementlerine ait olup herhangi bir yabancı pike rastlanmamıştır.

### 4.1.1.2. XRD Analizleri ve Tartışma

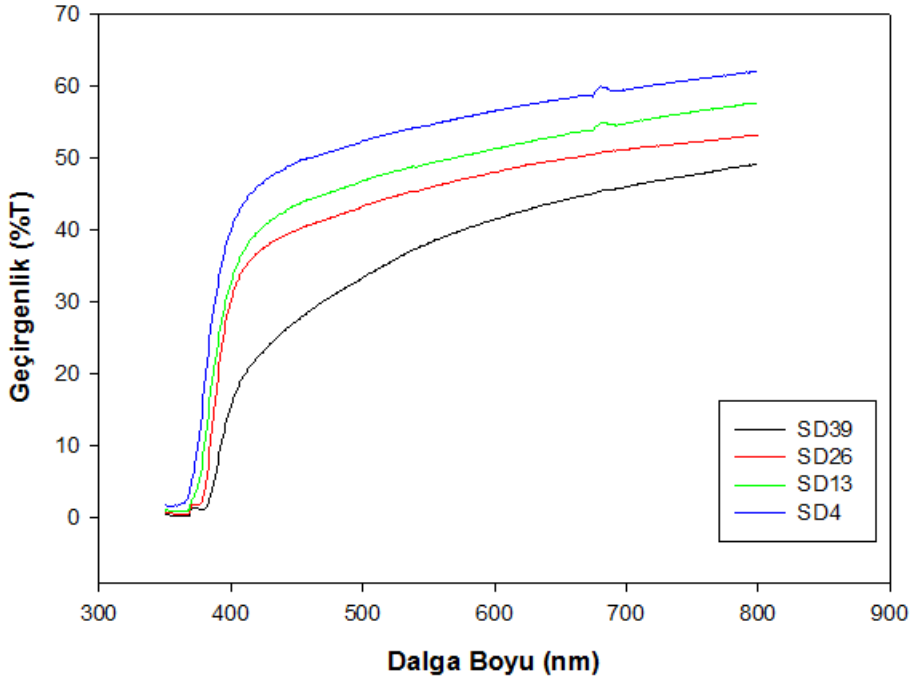


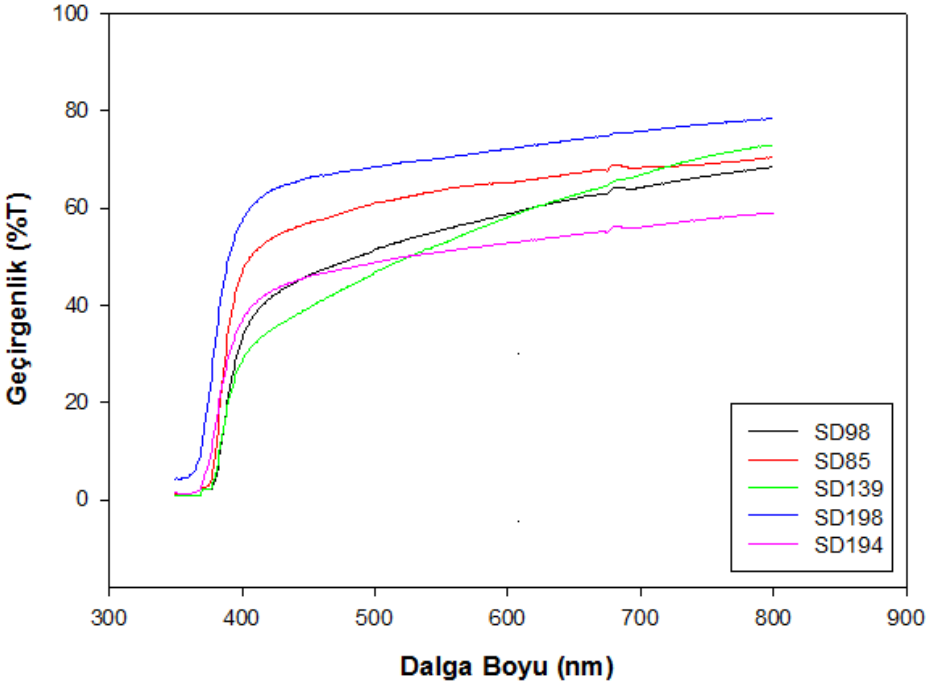


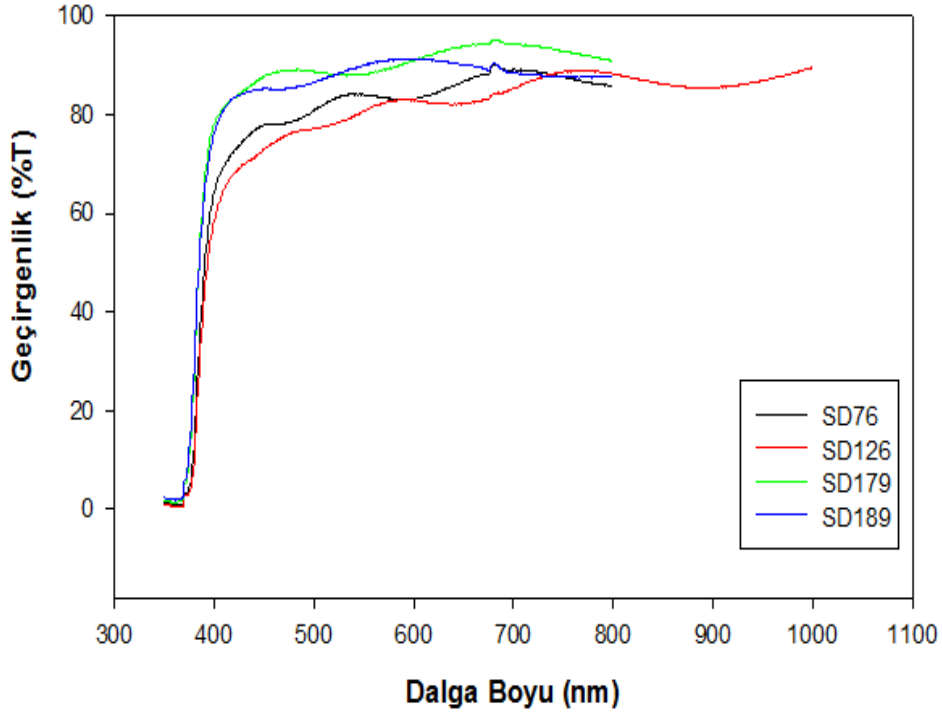

**Şekil 14.** Bazı tohum tabakası örneklerine ait XRD analiz sonuçları.

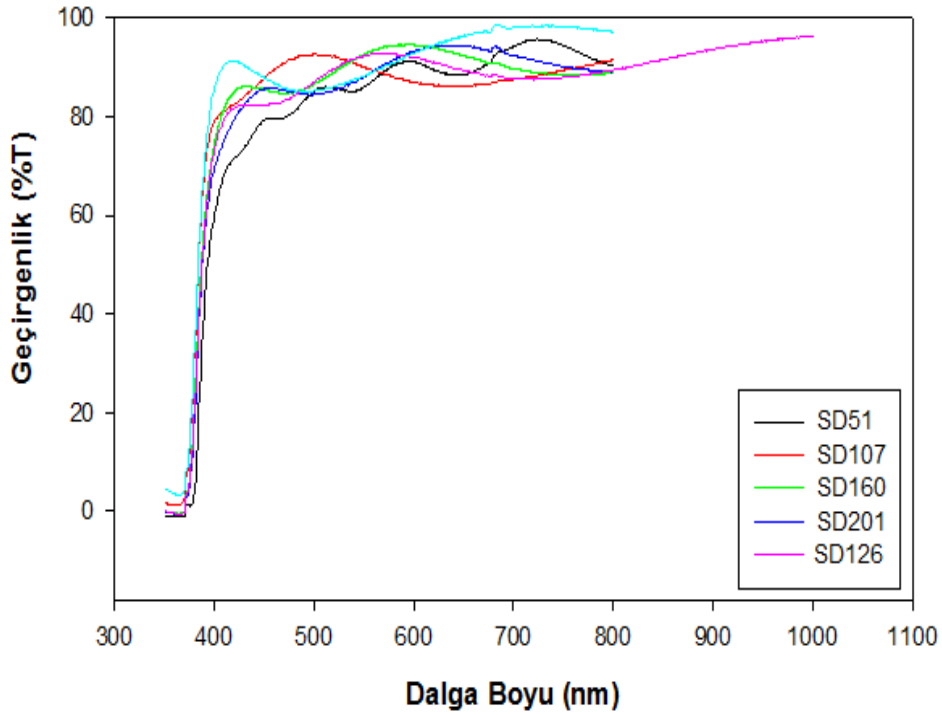
2-metoksietanolün ve etanolün çözücü olarak kullanılmasıyla hazırlanan ve konsantrasyon taramasının yapıldığı tohum tabakası örneklerine ait XRD desenleri yukarıda verilmiştir. XRD desenlerine bakıldığında 0.5 M ve 0.1 M konsantrasyonlarında hazırlanan örneklerin kristal kalitesinin daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. XRD desenlerinde gözlenen yapılar tamamen ZnO kristaline ait olup herhangi bir yabancı pike rastlanmamıştır. Bundan sonraki tohum tabakası üretim çalışmalarında $Zn^{2+}$ derişimi 0.5 M ve 1 M olacak şekilde stok sol çözeltileri hazırlanmıştır.

### 4.1.1.3. Optik Geçirgenlik Analizleri ve Tartışma






**Şekil. 15.** Bazı tohum tabakası örneklerine ait UV-VIS spektrofotometre sonuçları.

Farklı deney şartlarında üretilen örneklere ait UV-VIS spektrofotometre sonuçları yukarıda verilmiştir. Tohum tabaka seçiminde özellikle geçirgenliğin % 80' in üzerinde olduğu numuneler tercih edilmiştir. Taban sıcaklığının 450 ve 500 ºC olan numunelerin tohum

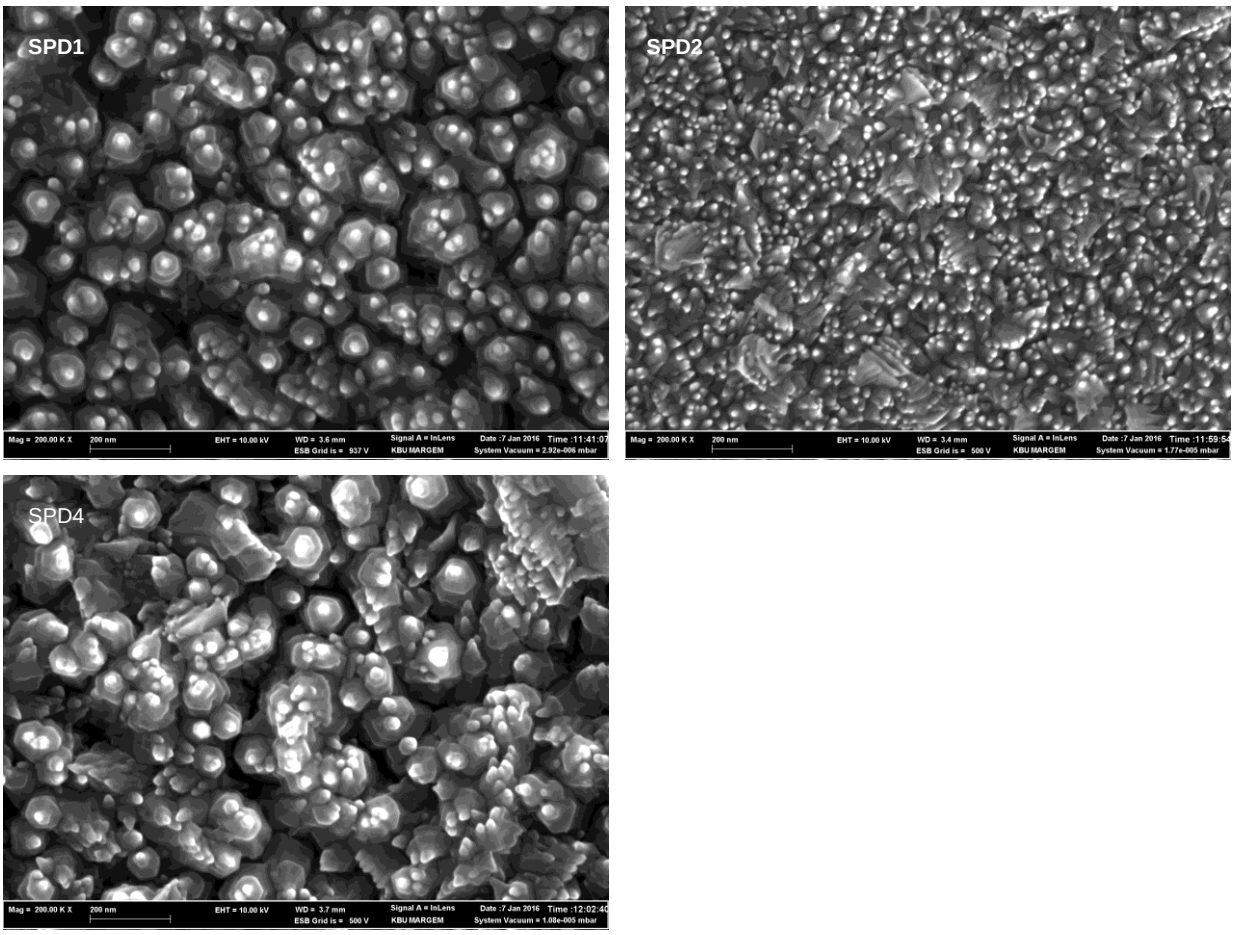
tabakası için daha uygun olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, absorbsiyon kenarı olan ~ 370 nm'den itibaren grafiklerin dik bir şekilde artış göstermesi de ince film kristal kalitesinin iyi derecede olduğunu bizlere göstermektedir.

### 4.1.2. ZnO Nanoçubuk Yapılarının Üretilmesi

Cam altlıklar üzerine ZnO nanoçubuk yapılarının üretilmesinde ZnO tohum tabakası kullanılmadan ve ZnO tohum tabakası kullanılarak ultrasonik sprey piroliz yöntemiyle (USP) üretim gerçekleştirildi.

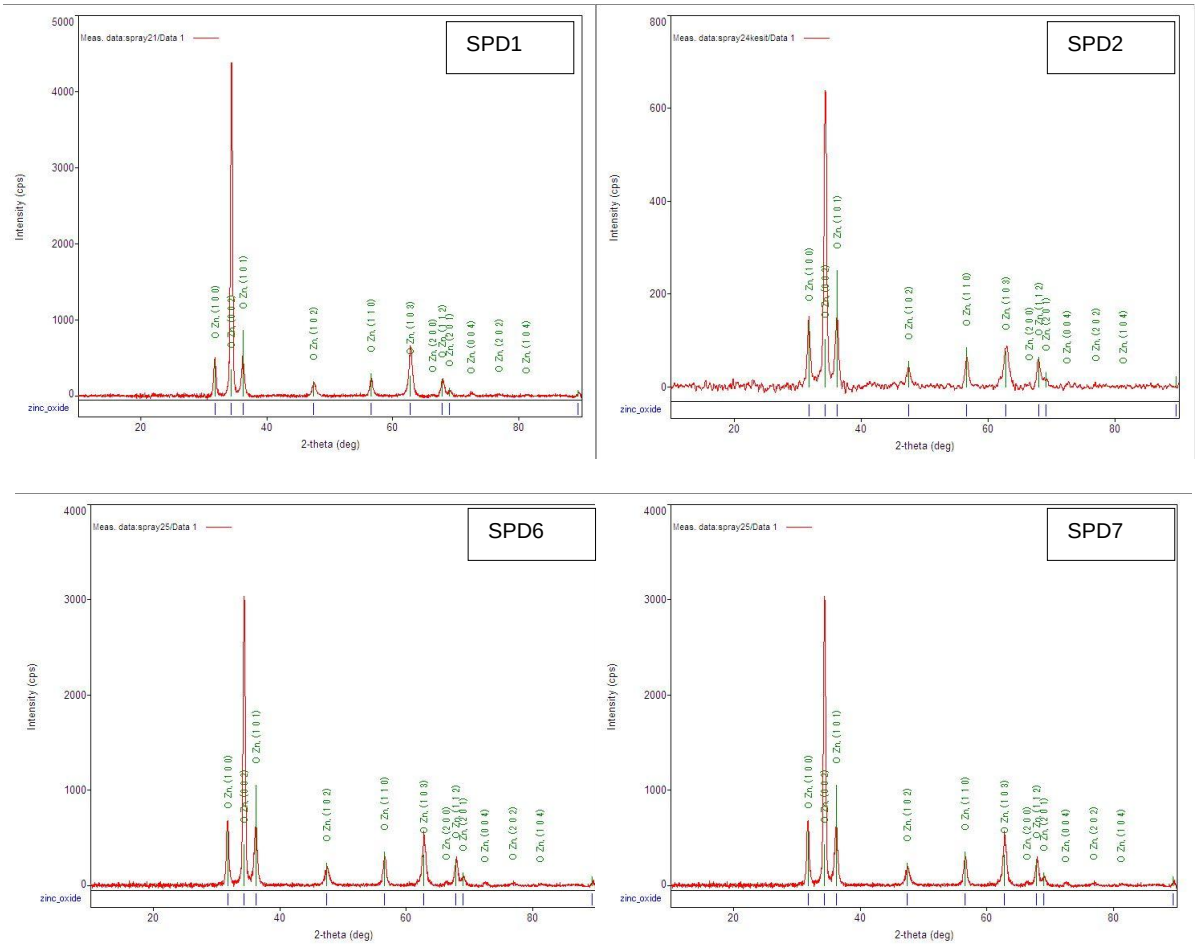
#### 4.1.2.1. ZnO Nanoçubukların Tohum Tabakası Kullanılmadan Üretilmesi

Bu aşamada yapılan deneysel çalışmalarda tohum tabakası kullanılmadan USP yöntemiyle 1D nanoçubuk yapılar üretilmeye çalışılmış olup. Şekil 16 farklı derişim ve püskürtme hacimlerinde hazırlanan ZnO nanoçubuklarına ait FE-SEM görüntülerini göstermektedir. Daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde benzer nanoçubukların oluştuğu görülmektedir (*Marippan ve ark., 2013*).




**Şekil 16.** Cam yüzeye direkt püskürtme yöntemiyle üretilen ZnO nanoçubukların FE-SEM görüntüleri.

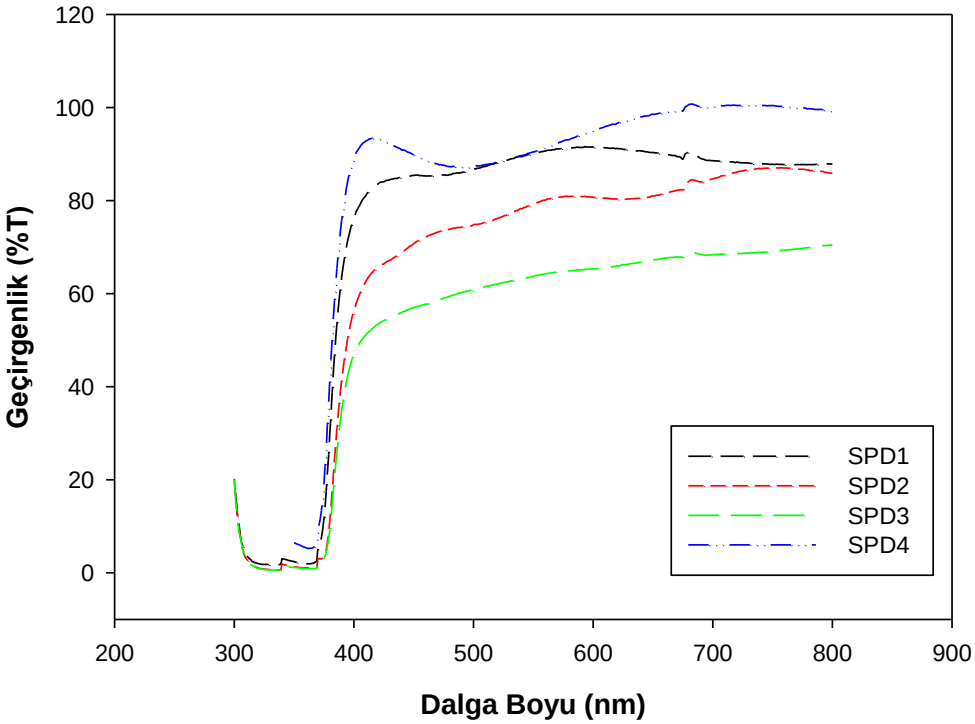
FE-SEM görüntülerindende anlaşılacağı üzere oluşan nanoyapılar yeterince homojenlik arz etmemektedir. FE-SEM analizine göre istenilen nanoçubuk yapısının elde edilebilmesi için tohum tabakasının gerekli olduğu sonucuna varılmıştır. Tohum tabakası kullanılmadan cam yüzeye doğrudan sprey piroliz yöntemiyle üretilen ZnO nanoyapıların XRD pikleri (Şekil 17) incelendiğinde; (002) düzemine ait pikin diğer piklere göre daha güçlü olduğu anlaşılmaktadır; bu ise yapının tipik hekzagonal wurtzite yapı olduğunu bize göstermektedir (*Mrabet ve ark., 2015*).




**Şekil 17.** Cam yüzeye tohum tabakası kullanılmadan sprey piroliz yöntemiyle üretilen ZnO nanoçubukların XRD görüntüleri.

Tohum tabakası olmadan üretilen ZnO nanoyapıların optik geçirgenlik grafiği Şekil 18' de verilmektedir. Optik geçirgenlik grafiğine bakıldığında taban sıcaklığının ve çözelti miktarının optik geçirgenlik değerine doğrudan etkisinin olduğu gözlenmektedir. Taban sıcaklığı 350 ºC

de oluşan yapıya ait optik geçirgenlik değeri %60-65 civarındayken, taban sıcaklığı 400 ºC olduğu yüzeylerde ise optik geçirgenlik değerinin %80-95 civarında olduğu tespit edilmiştir.

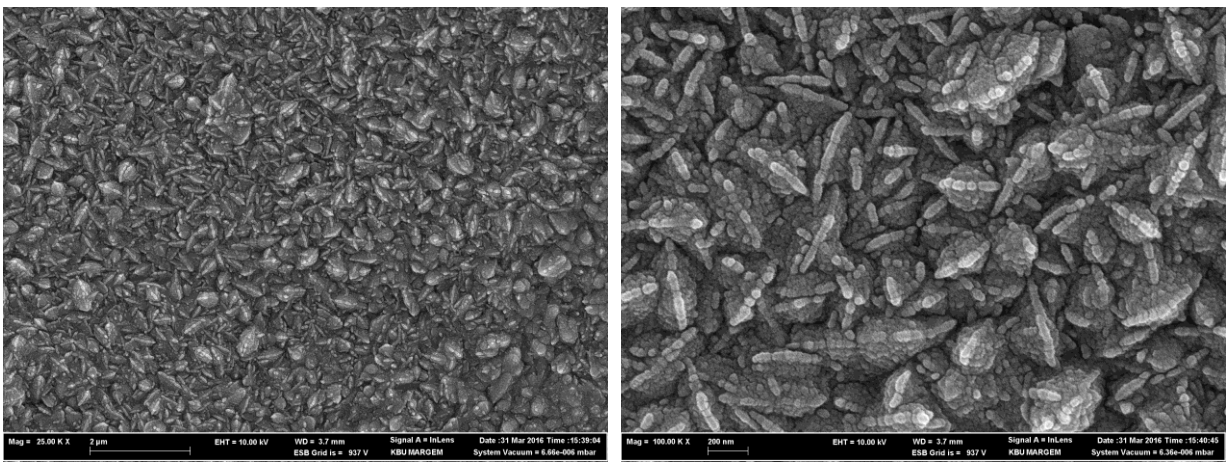



**Şekil 18.** Tohum tabakası olmadan üretilen ZnO nanoyapıların UV-VIS spektrofotometre sonuçları.

### 4.1.2.2. ZnO Nanoçubukların Tohum Tabakası Kullanılarak Üretilmesi

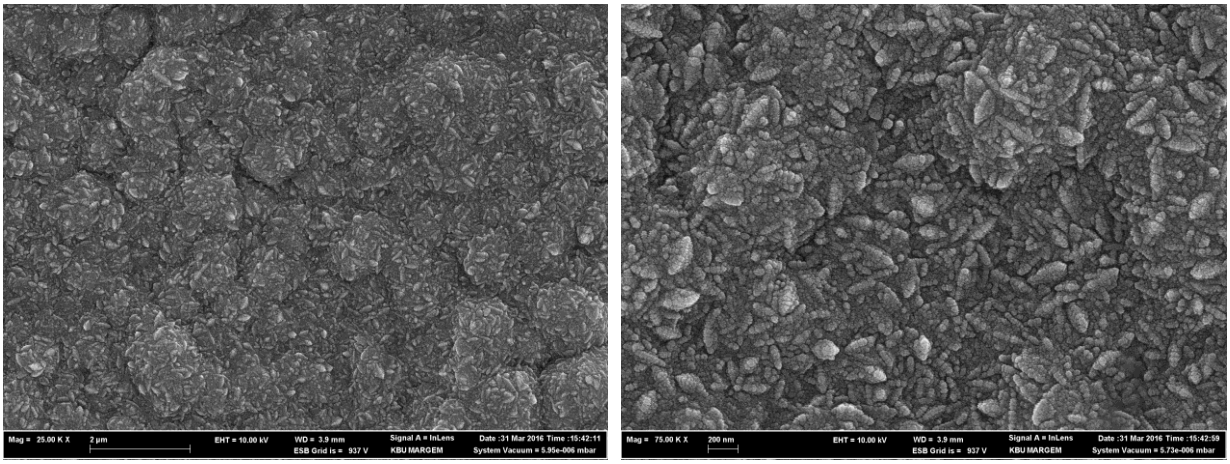
#### 4.1.2.2.1. FE-SEM Analizleri ve Tartışma

Tohum tabakası üzerine sprey piroliz yöntemi ile hazırlanan örneklerden bazılarına ait FE-SEM görüntüleri aşağıdaki şekillerde verilmiştir:



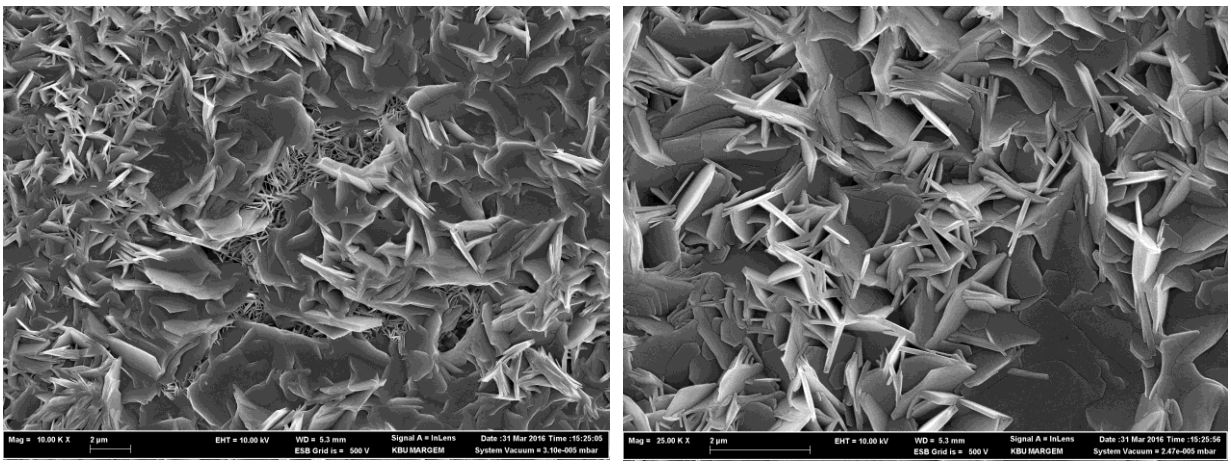
**Şekil 19.** SPD-36 örneğine ait ZnO FE-SEM görüntüsü.

SPD-36 örneği SD13 tohum tabakası üzerinde 400 ºC sıcaklıkta üretilen bir numune olup, tohum tabakasının UV değerinin düşük olması ve püskütme miktarının 5 ml olmasının hedeflenen nanoçubuk yapılarının oluşmasının için uygun olmadığı sonucuna varılmıştır.



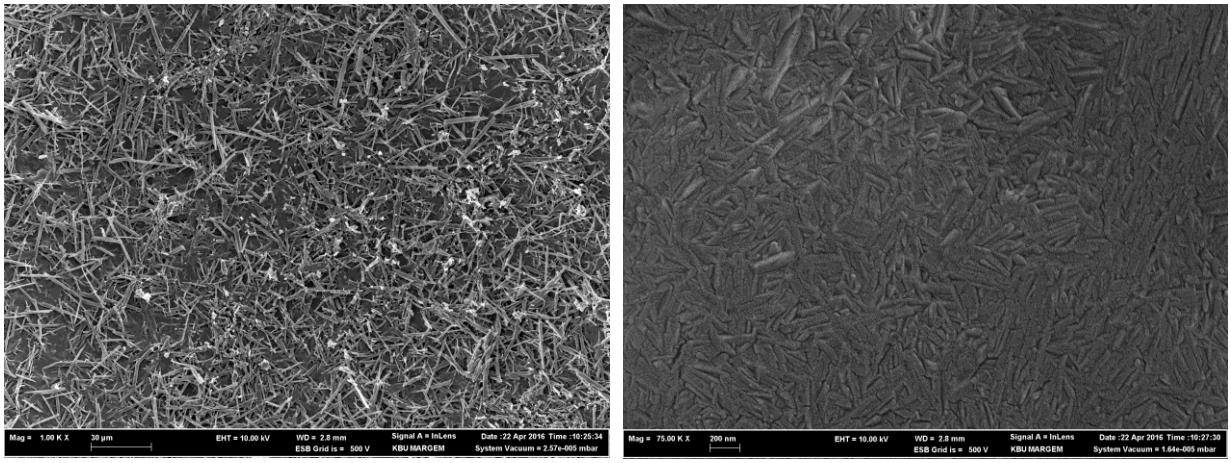
**Şekil 20.** SPD-39 örneğine ait ZnO FE-SEM görüntüsü.

SPD-39 numunesine ait FE-SEM görüntüleri incelendiğinde; tohum tabakasının UV değerinin düşük ve püskütme miktarının 10 ml olmasının hedeflenen nanoçubuk yapılarının oluşması için uygun olmadığı anlaşılmıştır.



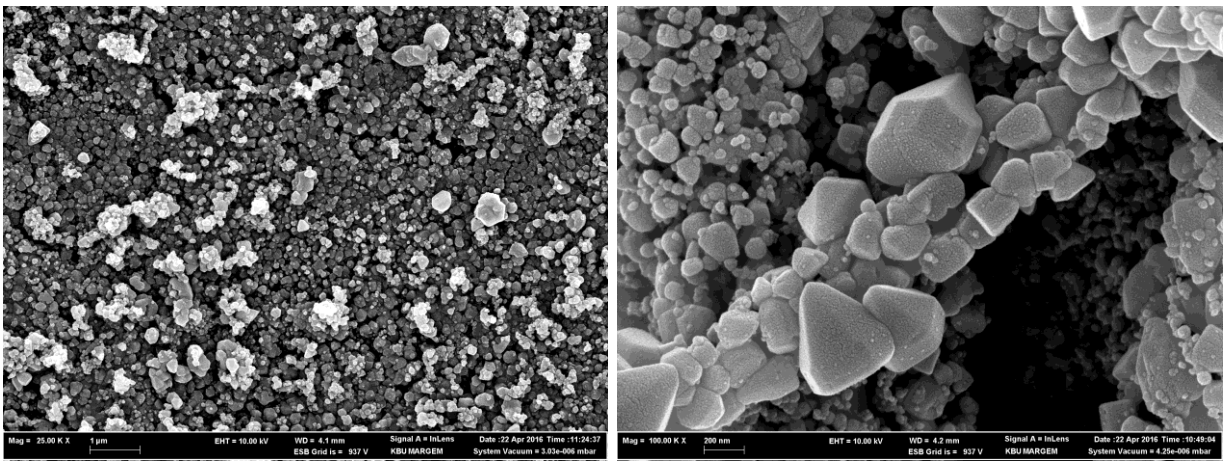
**Şekil 21.** SPD-40 örneğine ait ZnO FE-SEM görüntüsü.

SPD-40 örneğine ait FE-SEM görüntüleri incelendiğinde; tohum tabakasının UV değerinin nispeten yüksek ve püskütme miktarı 10 ml olsa da hedeflenen nanoçubuk yapılarının yine oluşmadığı görülmektedir.



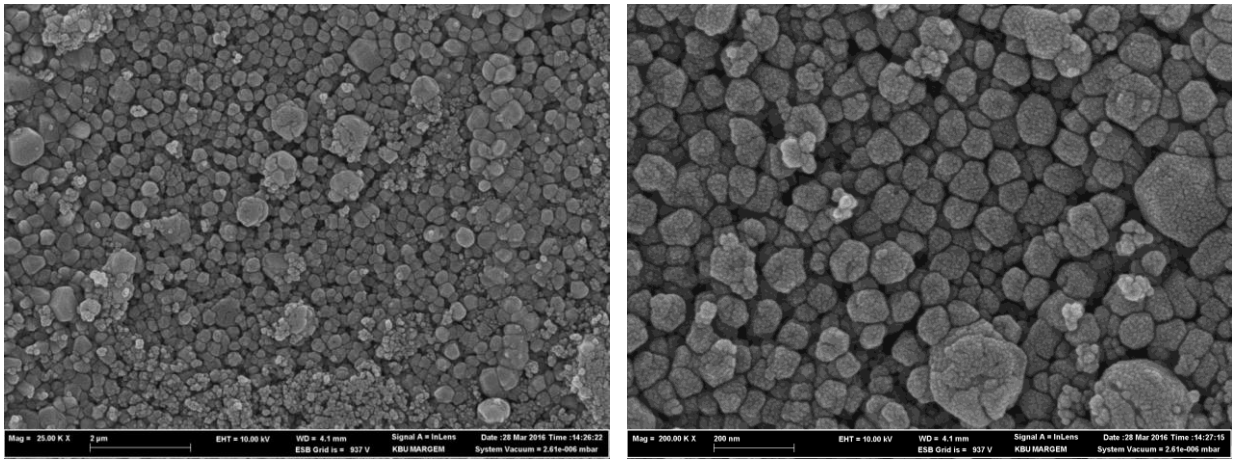
**Şekil 22.** SPD-42 örneğine ait ZnO FE-SEM görüntüsü.

SPD-42 örneğine ait FE-SEM görüntüleri incelendiğinde; tohum tabakasının UV değeri yüksek ve püskütme miktarının 10 ml olmasına rağmen taban sıcaklığının 350 ºC olmasının hedeflenen nanoçubuk yapılarına ulaşılamadığını bizlere göstermektedir.

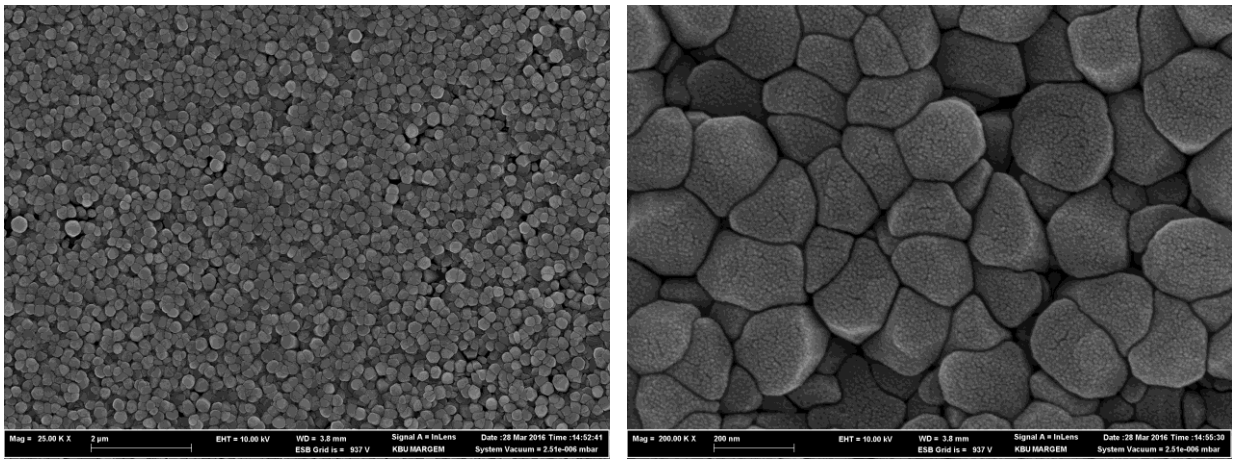


**Şekil 23.** SPD-43 örneğine ait ZnO FE-SEM görüntüsü.

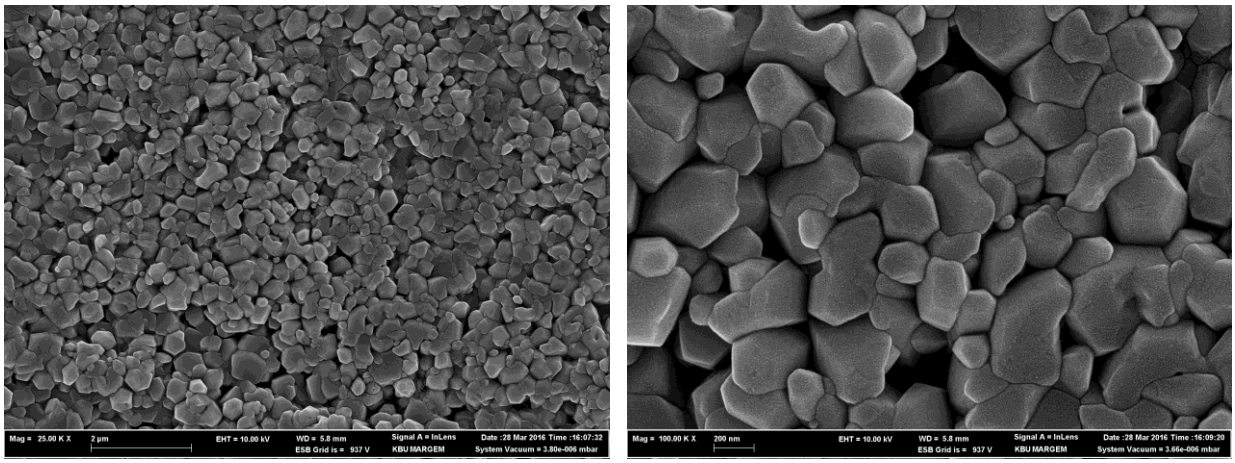
SPD-43 örneğine ait FE-SEM görüntüleri incelendiğinde; tohum tabakasının UV değeri yüksek ve püskütme miktarının 10 ml olarak seçilmiş olup taban sıcaklığının 400 ºC olmasıyla hedeflenen nanoçubuk yapılarının büyümeye başladığı gözlenmiştir. Bu aşamadan sonra ise tohum tabakaları 10 ml Zn çözeltisi ve 400 ºC taban sıcaklığı üzerine püskürtülerek üretilmiştir.




**Şekil 24.** SPD-13 örneğine ait ZnO FE-SEM görüntüsü.




**Şekil 25.** SPD-14 örneğine ait ZnO FE-SEM görüntüsü.

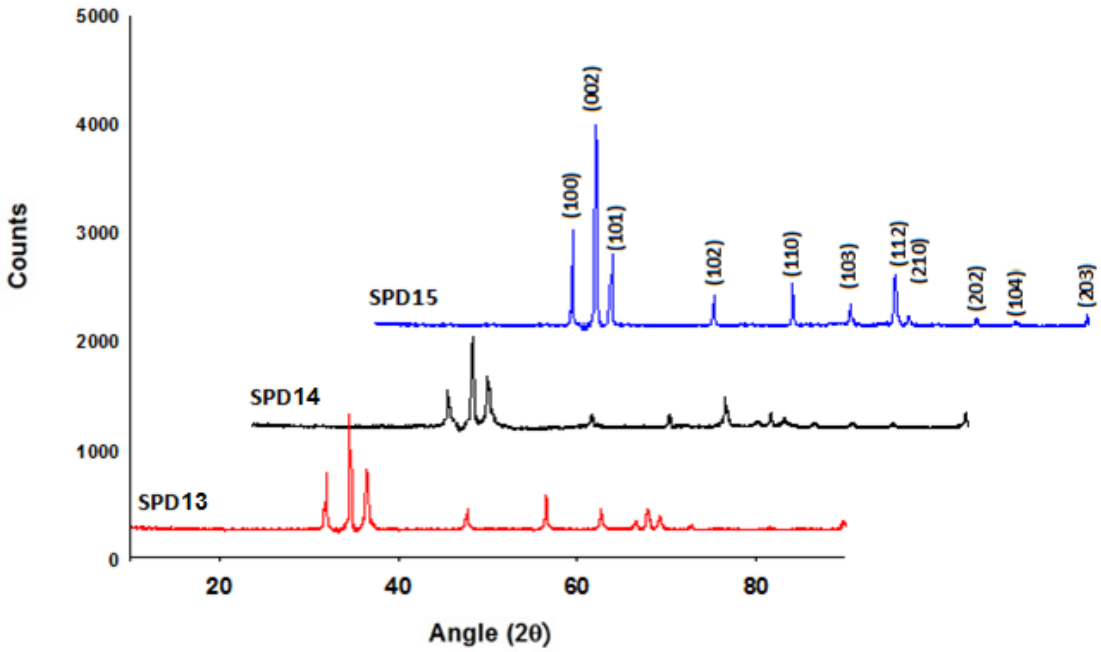



**Şekil 26.** SPD-15 örneğine ait ZnO FE-SEM görüntüsü.

SPD-13, 14 ve 15 numunelerine ait FE-SEM görüntüleri incelendiğinde; 400°C' de piroliz sıcaklığının ve 5 ml/dk püskürtme hızının altıgen (hekzagonal) yapılı nanoçubukları elde etmede uygun olduğuna karar verilmiştir. Taban geometrisine bağlı olarak da altıgen yapı şekli değişmektedir ve elde edilen yapılar hekzagonal yapılı ZnO yapısıdır (*Soberanis ve ark., 2006, Karaköse ve ark., 2016)*. Ayrıca Tohum tabakası ne kadar homojen olursa üretilen nanoçubukların yapılarının o kadar homojen olduğuda FE-SEM fotoğraflarından anlaşılmaktadır. Diğer taraftan nanoçubuk yapılı taneciklerin birbirlerine çok yakın oldukları ve aralarında neredeyse hiç boşluk olmadığı yani oldukça yoğun bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Dolayısıyla kristalitenin oldukça yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Burada nanoçubuk (nanorod) çapları yaklaşık olarak 90 nm olarak ölçülmüştür. Kaplama işlemi 2.5 x 7.5 cm altlıklar (substrate) üzerine gerçekleştirilmiş olup, bu ebatlarda bir altlık üzerinde ortalama 90 nm çapında yaklaşık 280 x $10^9$ tane nanoçubuk sığacağı hesaplanabilir.

#### 4.1.2.2.2. XRD Analizleri ve Tartışma

Tohum tabakası üzerine sprey piroliz yöntemi ile hazırlanan SPD-13, 14 ve 15 numunelerine ait XRD analiz sonuçları Şekil 27' de verilmiştir:



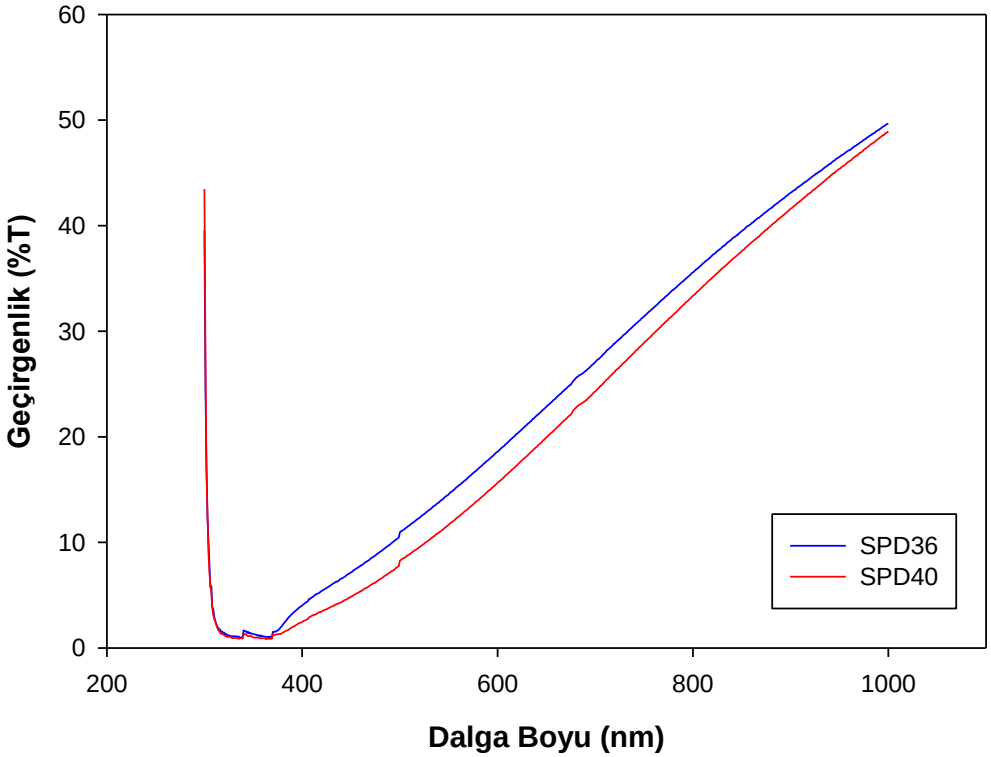

**Şekil 27.** SPD-13, 14 ve 15 örneklerine ait XRD analiz sonuçları

SPD-13, 14 ve 15, ZnO nanoçubuk yapılı örneklere ait XRD desenine bakıldığında 2θ= 34.38°'de şiddeti yüksek bir pik gözlenmektedir. Bu pik (0 0 2) düzlemine aittir ve ZnO

büyüme yönünün c-ekseni doğrultusunda olduğunu göstermektedir (*Xian ve ark., 2013*). (0 0 2) yönündeki pik şiddetti UV değerine ve yapıdaki homojenliğe bağlı olarak artmaktadır. Ayrıca (0 0 2) pik şiddetinin yüksek ve zemin ışımalarının az olması kristalitenin yüksek olduğunu bizlere göstermektedir.

#### 4.1.2.2.3. Optik Geçirgenlik Analizleri ve Tartışma

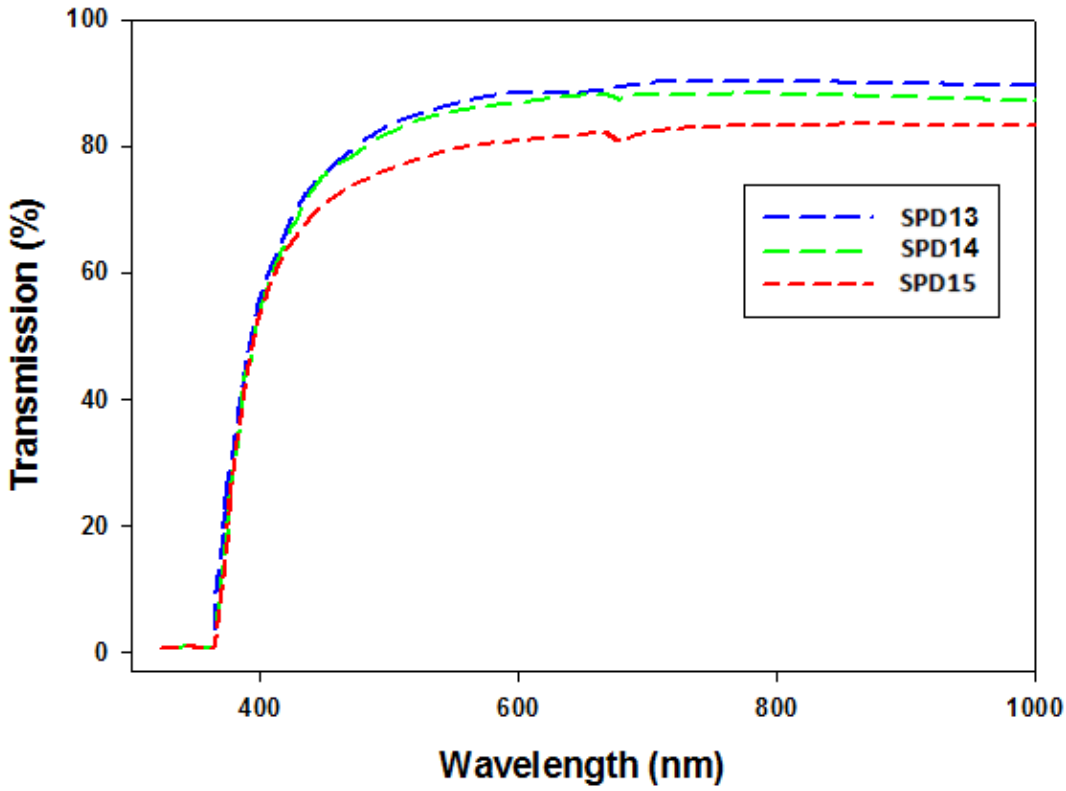
Tohum tabakası üzerine sprey piroliz yöntemi ile hazırlanan SPD-36 ve SPD40 örneklerine ait UV-VIS optik spektrofotometre görüntüleri aşağıdaki şekillerde verilmiştir. SPD-36 ve SPD40 örneği 400 ºC sıcaklıkta üretilen bir numune olup, tohum tabakalarının ve üretilen numunelerin UV değerinin düşük olması bu numunelerin nanoçubuk yapı üretimi için uygun olmadığını bizlere göstermektedir. UV değerlerinin düşük olmasının sebebinin morfolojik yapıya bağlı olduğu düşünülmektedir (Wahab *ve ark., 2007*). Literatürde yapılan benzer çalışmalarda da UV değerindeki değişimin yüzeyin yapısına bağlı olabileceği ifade edilmiştir (*Rodríguez ve ark., 2015*).




**Şekil 28.** SPD-40 ve SPD-36 örneğine ait UV-VIS spektrofotometre sonuçları.

Şekil 29, SPD-13, 14 ve 15 örneklerine ait UV-VIS optik spektrofotometre grafiği olup ZnO nanoçubuk yapısının optik geçirgenliği, 400-800 nm aralığında ortalama olarak % 85'dır.

Tohum tabakası üzerine büyütülen nanoçubuk yapısına ait absorbsiyon kenarlarının 374 nm olduğu belirlenmiştir ve buradan ZnO nanoçubuk yapısı için bant aralığı 3.32 eV olarak hesaplanmıştır (*Karaköse ve ark., 2016*). ZnO nanoçubuk yapısına ait geçirgenlik grafiğinde, absobsiyon kenarından sonraki ani yükseliş kristalitenin yüksek olduğunu bizlere gösterir. Nanoçubuk yapısının geometrik yapısı nedeniyle bir boyutlu geçirgenliğin arttığı öngörülmektedir.



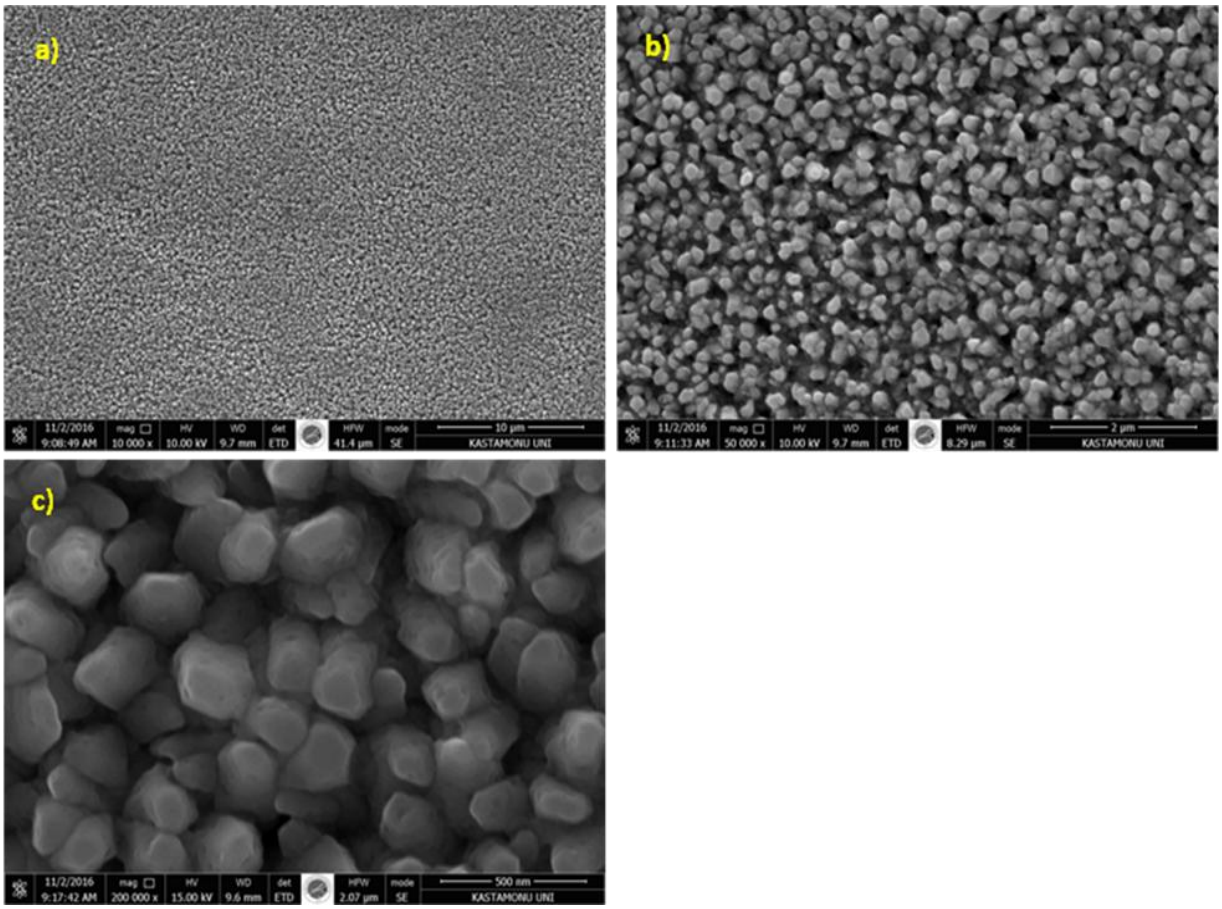

**Şekil 29.** SPD-13, 14 ve 15 örneklerine ait UV-VIS spektrofotometre sonuçları.

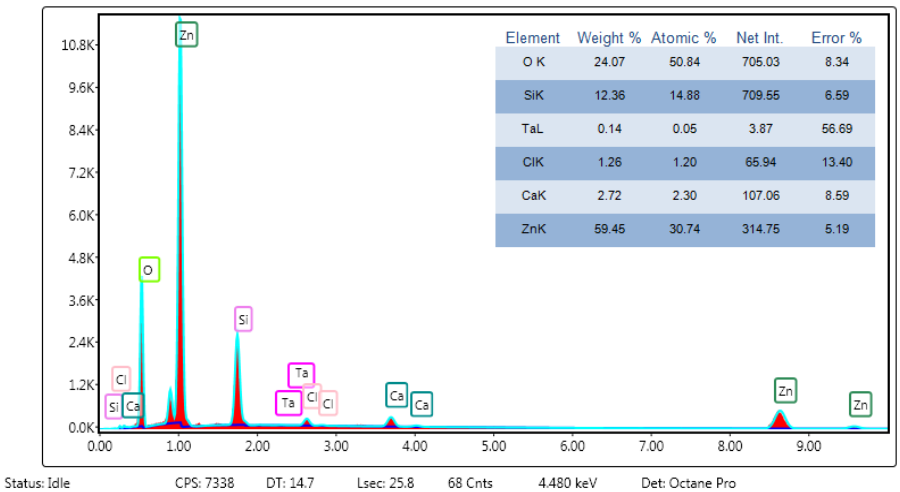
Bu sonuçlardan, ZnO nanoçubuk üretimi için, ZnO tohum tabakasının önemli olduğu sonucuna varılmıştır. Tohum tabakası hazırlanmasında, etanol ve 2-metoksietanolün uygun bir çözücü olduğu, 0.5 ve 1 M $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ derişiminin uygun olduğu, satbilizatör olarak $Zn^{2+}$ ile 1:1 mol oranında monoetanolamin (MEA) gerekliliği 400 ve 450 ve 500ºC taban sıcaklığının en uygun film büyütme sıcaklık değerleri olduğu tespit edilmiştir. Yapılan ilk deneylerde ısıtıcı tabla ile sprey başlığı arasındaki mesafe 15 cm olarak ayarlanmıştır. Tohum tabakası üzerine yine sprey piroliz yöntemiyle ile ZnO nanoçubuklarının büyütülebilmesi için 0.5 ve 0.1 M $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ derişimi ve 1:1 mol oranında hekzametilentetramin (HMT) gerekliliği, reaksiyon sıcaklığı olarak 400°C'nin uygunluğun olduğu belirlenmiştir.

### 4.2. İkinci Gelişim Raporu Dönemi

#### 4.2.1. FE-SEM Analizleri ve Tartışma

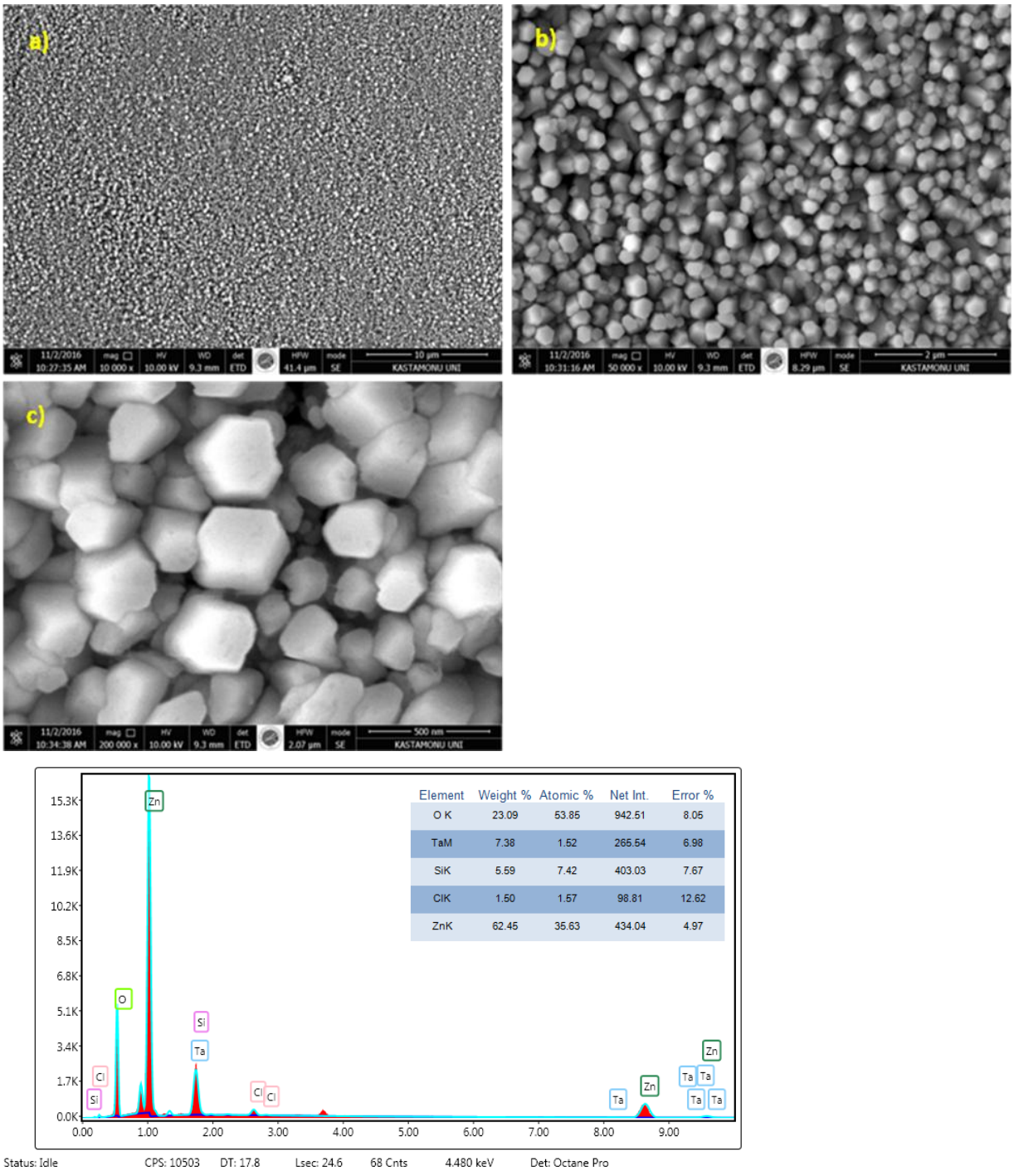
Elde edilen örneklerin morfolojik özelliklerinin belirlenebilmesi için alan etkili taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) kullanılmış olup ölçümler Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi' nde gerçekleştirilmiştir.



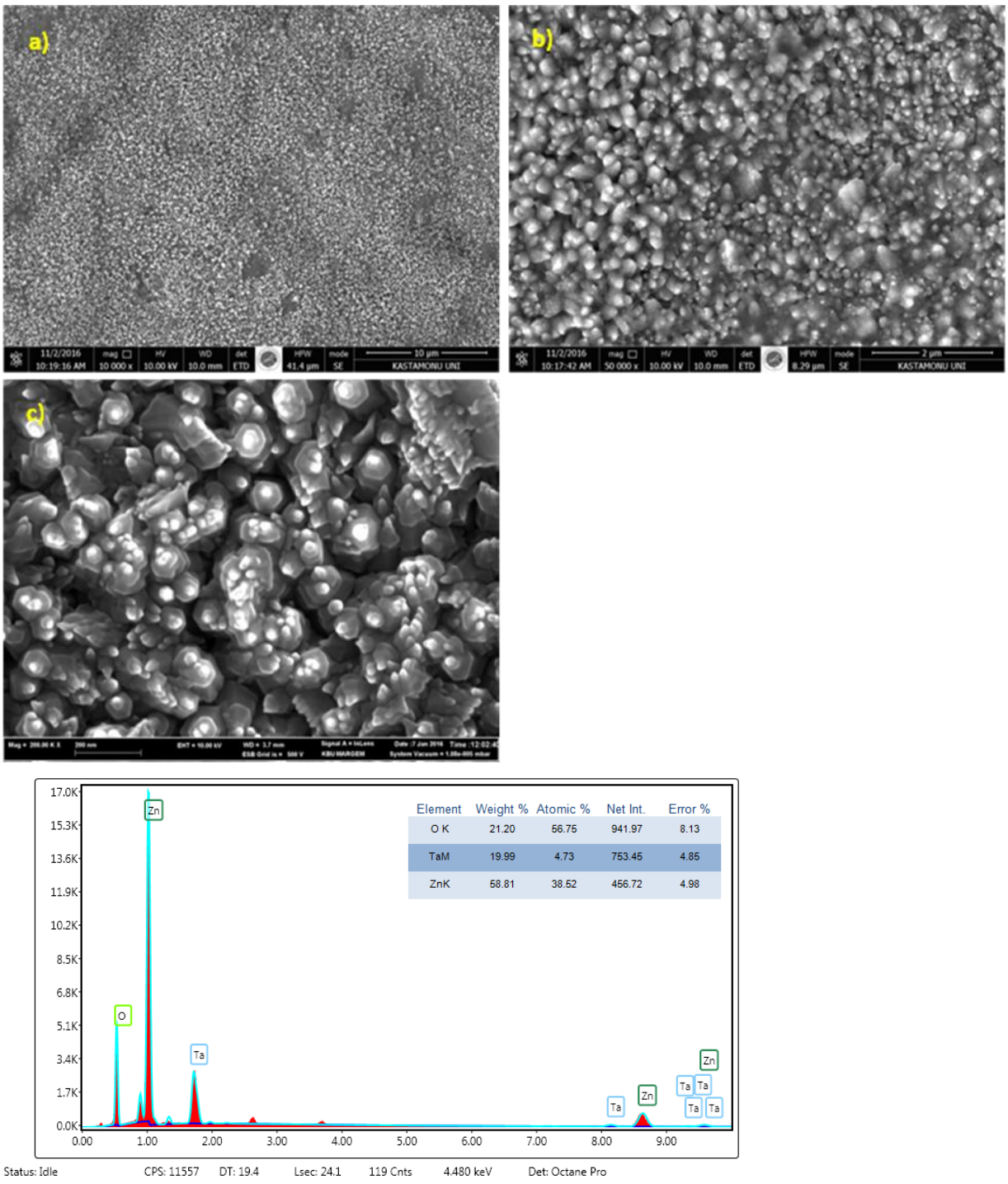

**Şekil 30.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %1 mol $Ta^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait (a),(b) ve (c) farklı büyütme oranlarındaki FE-SEM görüntüleri ve EDX analiz sonucu.

Şekil 30' da farklı büyütme oranlarında 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %1 mol $Ta^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait FE-SEM görüntüleri ve EDX analiz sonucu yer almaktadır. FE-SEM görüntülerinden anlaşılacağı üzere yapı nanoçubuk şeklindedir ve EDX analizine göre $Ta^{5+}$ yapıya girmiştir. Fakat oluşan nanoçubuklar yeterince homojen dağılmamıştır.



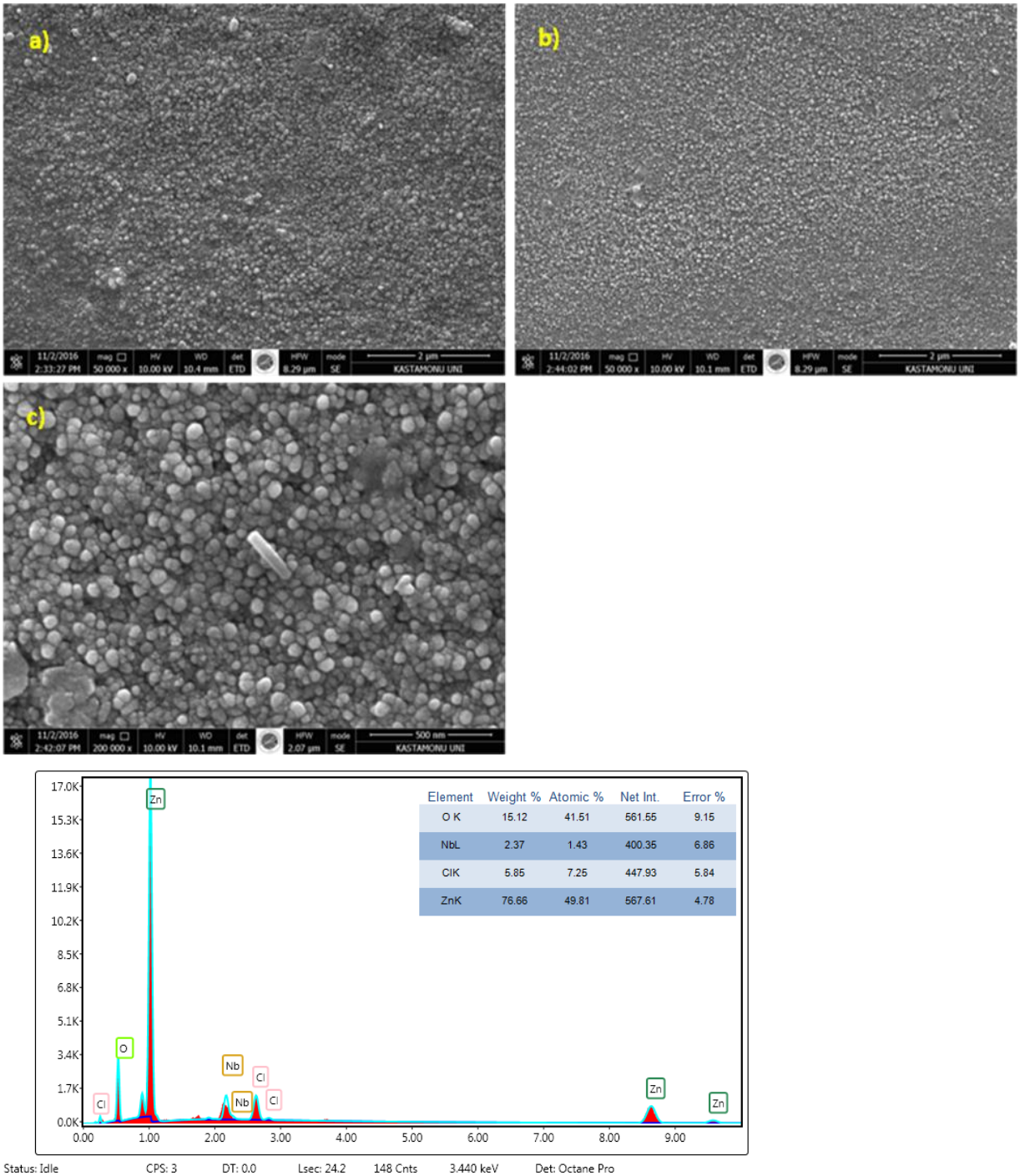

**Şekil 31.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %5 mol $Ta^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait (a),(b) ve (c) farklı büyütme oranlarındaki FE-SEM görüntüleri ve EDX analiz sonucu.

Şekil 31 farklı büyütme oranlarında 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %5 mol $Ta^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait FE-SEM görüntüleri ve EDX analiz sonucu yer almaktadır. FE-SEM görüntülerinden yapının nanoçubuk şeklinde olduğu anlaşılmaktadır. %1 $Ta^{5+}$ katkılı örneğe kıyasla %5 $Ta^{5+}$ katkılı örnekte çubuk çapları biraz daha genişlemiştir, yine %1 $Ta^{5+}$ katkılı örneğe kıyasla çubuklar daha belirginleşmiştir. Teorik kısımda Şekil 9' da gösterildiği gibi çubuklardaki düzensizlik tohum tabakasından kaynaklabilmektedir (*Breedon ve ark., 2010*).



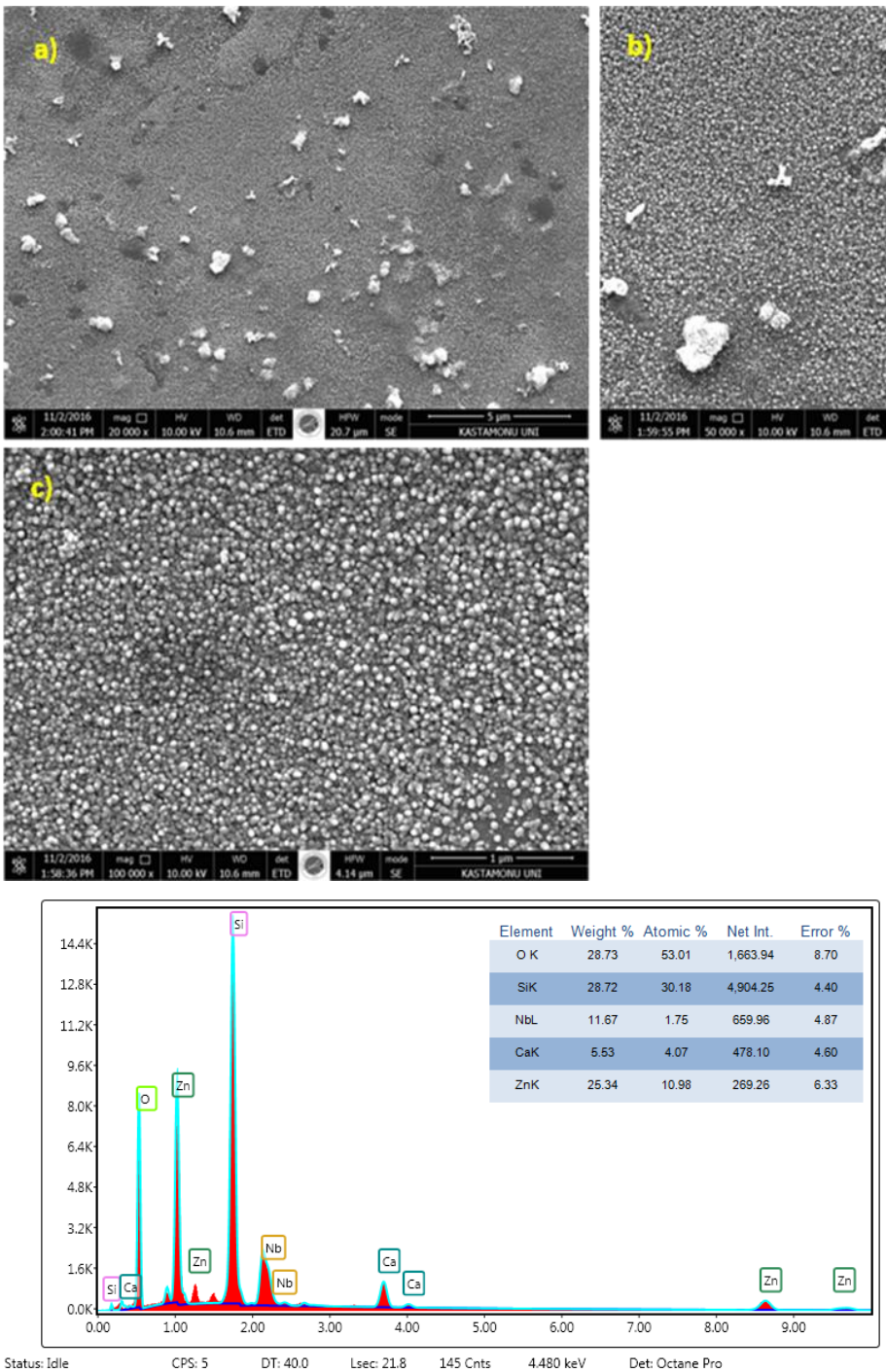

**Şekil 32.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %10 mol $Ta^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait (a),(b) ve (c) farklı büyütme oranlarındaki FE-SEM görüntüleri ve EDX analiz sonucu.

Şekil 32 farklı büyütme oranlarında 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %10 mol $Ta^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait FE-SEM görüntüleri ve EDX analiz sonucu yer almaktadır. %10 Ta katkısı yapıyı tamamen değiştirmiştir, yapıdanda görüleceği gibi %10 mol $Ta^{5+}$ katkısıyla çubukların uç kısımlarında kısmen topaklanmalar gözlenmektedir. EDX analizine göre de Ta yapıya oldukça yüksek miktarda girmiştir. Şekil 30 ve 31' e kıyasla Şekil 32' de nano yapıların çapı azalmıştır.



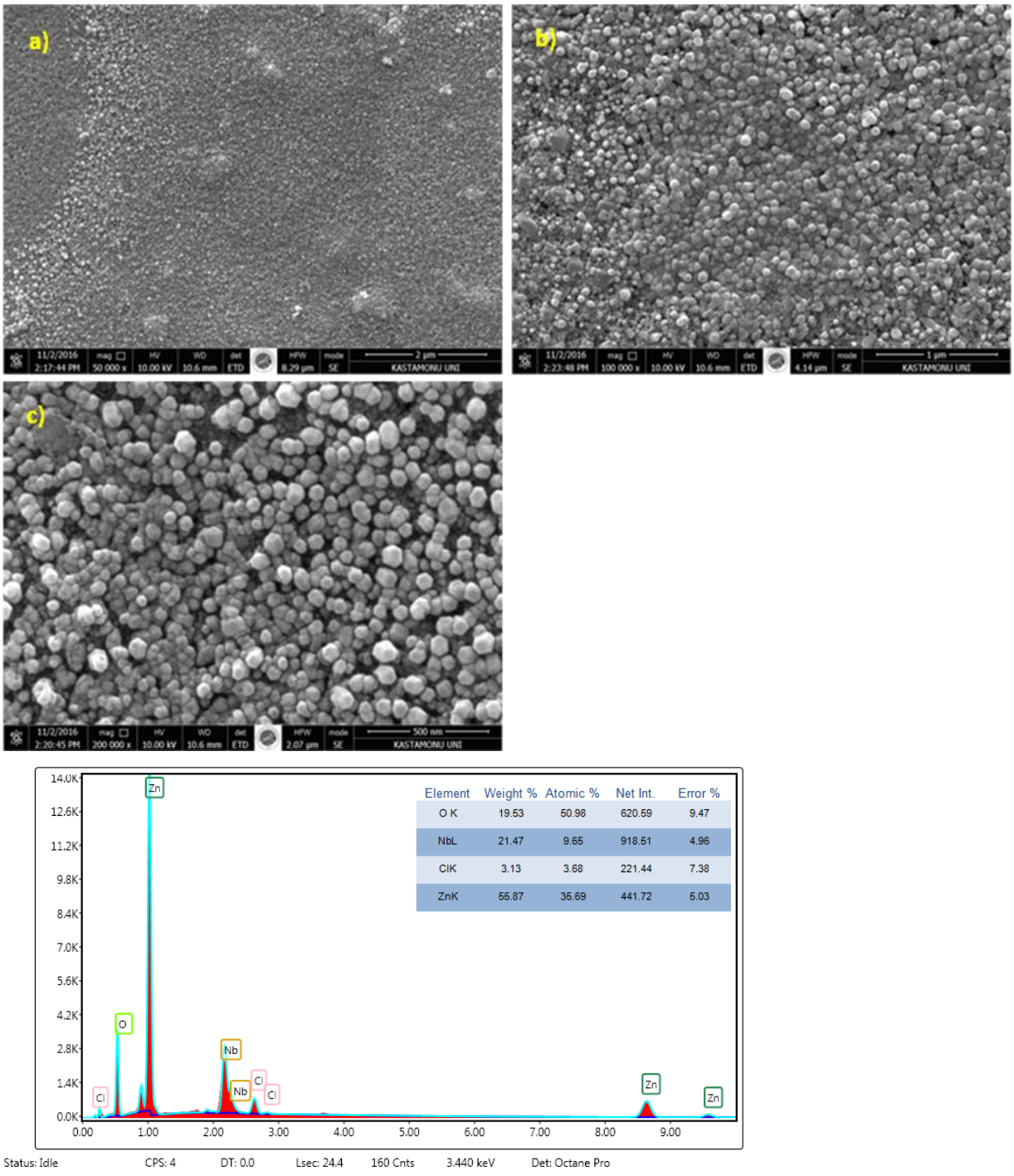

**Şekil 33.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %1 mol $Nb^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait (a),(b) ve (c) farklı büyütme oranlarındaki FE-SEM görüntüleri ve EDX analiz sonucu.

Şekil 33 farklı büyütme oranlarında 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %1 mol $Nb^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait FE-SEM görüntüleri ve EDX analiz sonucu yer almaktadır. %1 mol $Nb^{5+}$ katkısıyla oldukça küçük nanoçubuklar oluşmuştur. Şekil 11' deki şemaya benzer biçimde çubuklar bir araya gelerek kümelenmiştir (*Babiker ve ark., 2014*). Şekil 33 (c)' de yer alan bir nanoçubuk dikey olarak gözlenebilmektedir. EDX analizi bize $Nb^{5+}$ in yapıya atomik %1.43 miktarında girdiğini göstermektedir.



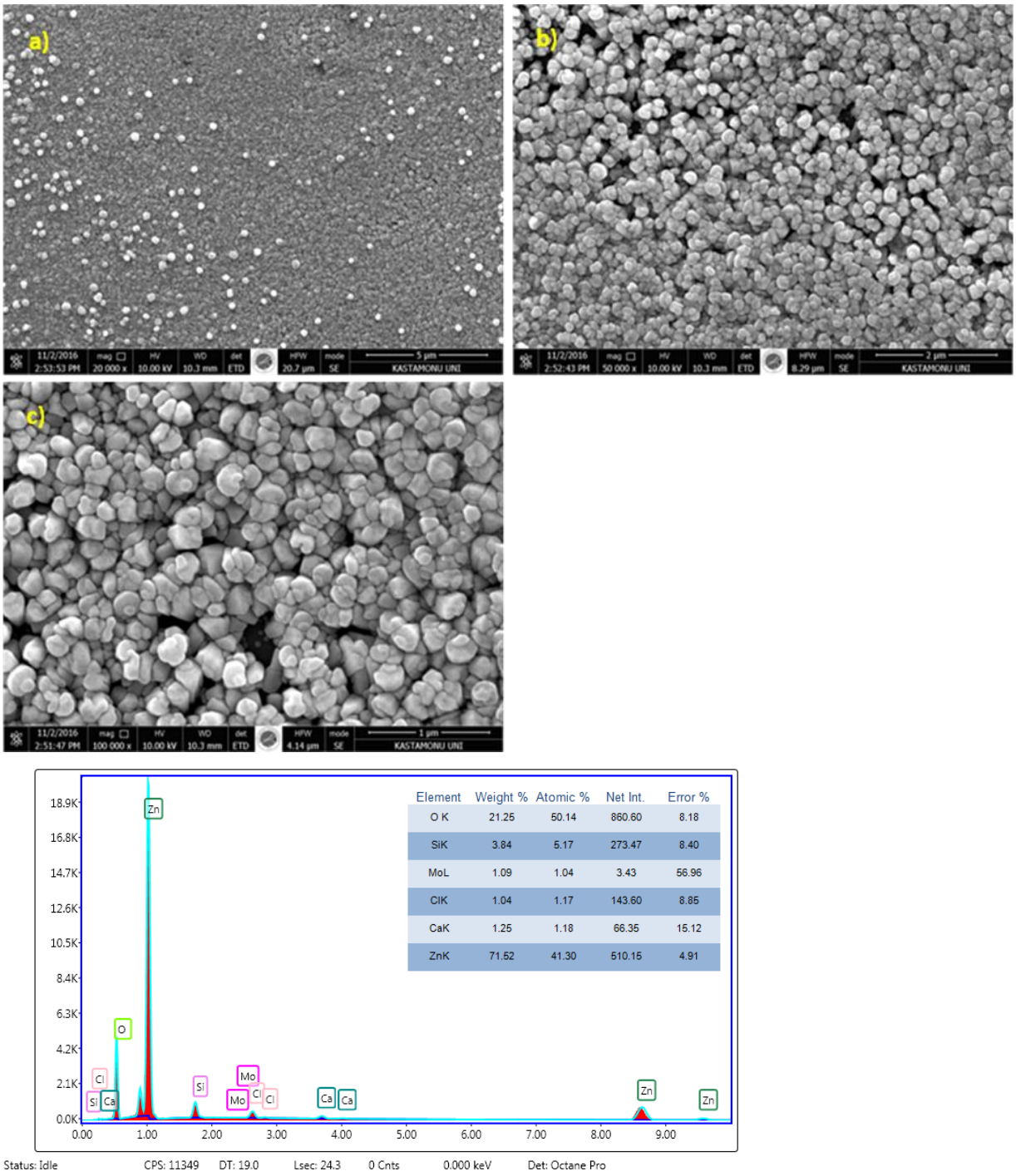

**Şekil 34.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %5 mol $Nb^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait (a),(b) ve (c) farklı büyütme oranlarındaki FE-SEM görüntüleri ve EDX analiz sonucu.

Şekil 34' de farklı büyütme oranlarında 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %5 mol $Nb^{5+}$ içeren numunelere ait FE-SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları yer almaktadır. %1 mol $Nb^{5+}$ katkısına kıyasla %5 mol $Nb^{5+}$ katkılı numuneler daha küçük nanoçubuk çapına sahiptir.



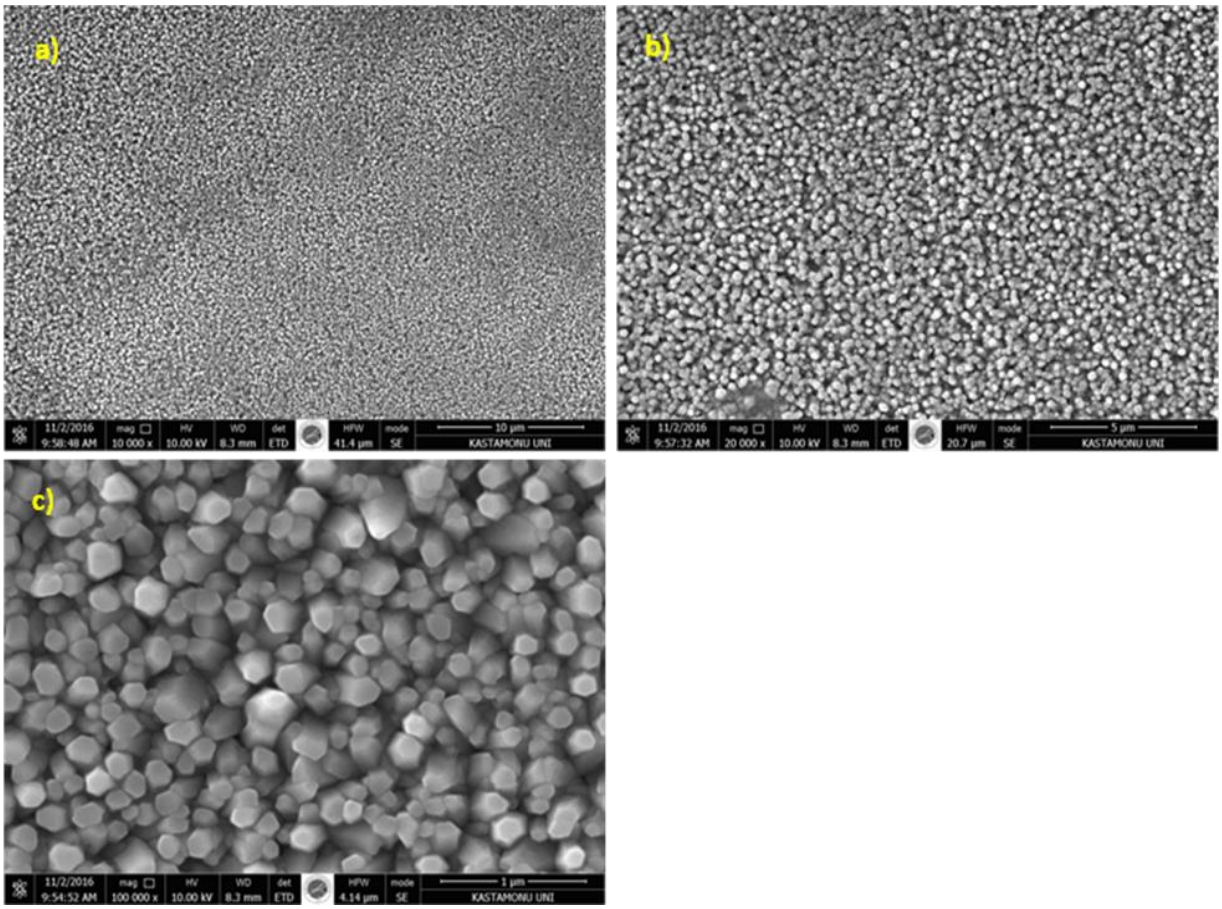

**Şekil 35.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %10 mol $Nb^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait (a),(b) ve (c) farklı büyütme oranlarındaki FE-SEM görüntüleri ve EDX analiz sonucu.

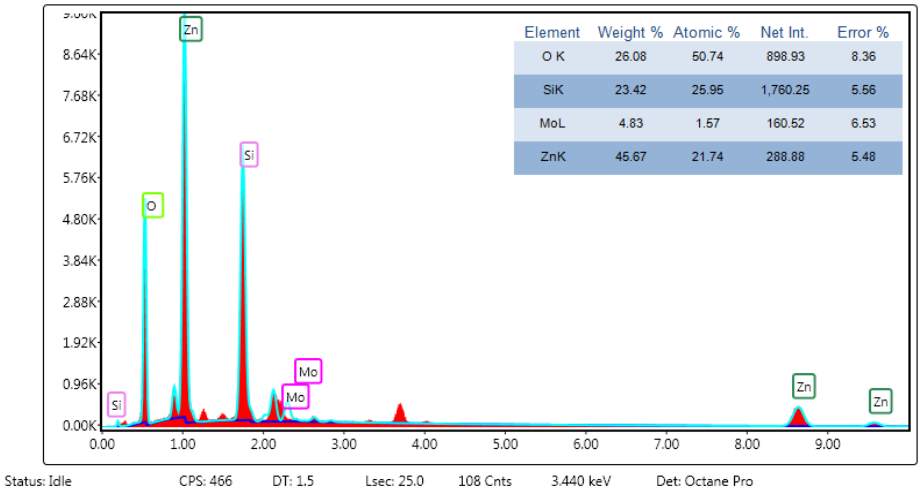
Şekil 35' de farklı büyütme oranlarında 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %10 mol $Nb^{5+}$ içeren numunelere ait FE-SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları yer almaktadır. %10 mol $Nb^{5+}$ katkısı çubuk çaplarını arttırmıştır. Yapı oldukça sık çubuklardan oluşmaktadır. EDX analiz neticesinden yapı içerisinde atomik %9.66 $Nb^{5+}$ olduğu anlaşılmaktadır.




**Şekil 36.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %1 mol $Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait (a),(b) ve (c) farklı büyütme oranlarındaki FE-SEM görüntüleri ve EDX analiz sonucu.

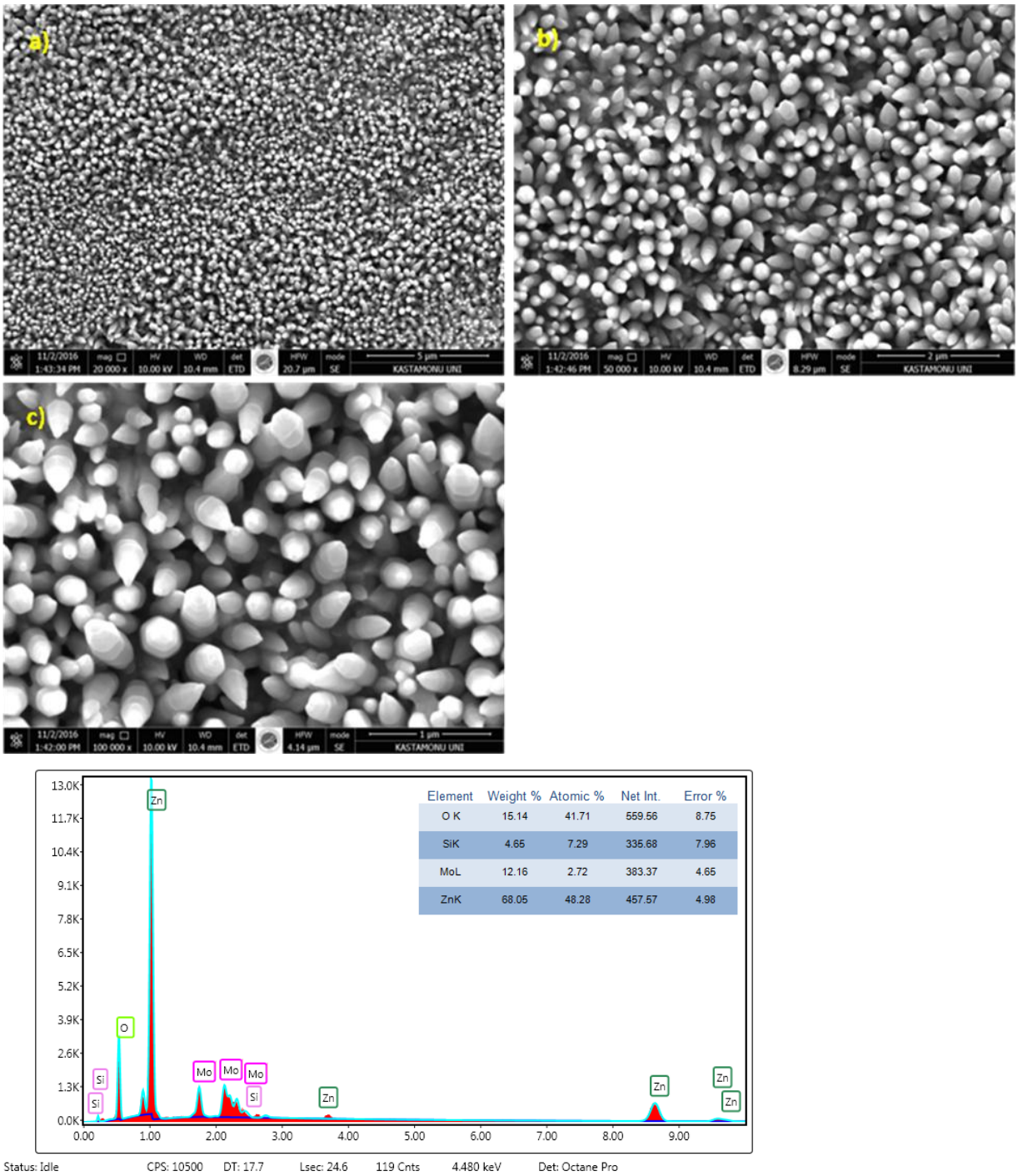
Şekil 36' da farklı büyütme oranlarında 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %1 mol $Mo^{5+}$ içeren numunelere ait FE-SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları yer almaktadır. FE-SEM görüntülerinden anlaşılacağı gibi yapı oldukça sıkı nanoçubuklardan oluşmaktadır.




**Şekil 37.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %5 mol $Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait (a),(b) ve (c) farklı büyütme oranlarındaki FE-SEM görüntüleri ve EDX analiz sonucu.

Şekil 37' de farklı büyütme oranlarında 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %5 mol $Mo^{5+}$ içeren numunelere ait FE-SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları yer almaktadır. %1 mol $Mo^{5+}$ katkısına kıyasla %5 mol $Mo^{5+}$ katkılı nununeler daha geniş ve daha belirgin nanoçubuklardan oluşmaktadır. EDX analizine göre yapıya atomik %4.83 $Mo^{5+}$ girmiştir.

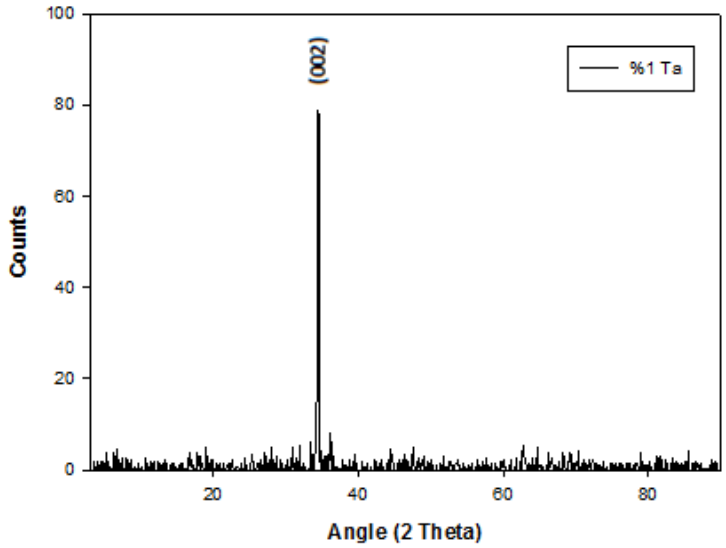



**Şekil 38.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %10 mol $Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait (a),(b) ve (c) farklı büyütme oranlarındaki FE-SEM görüntüleri ve EDX analiz sonucu.

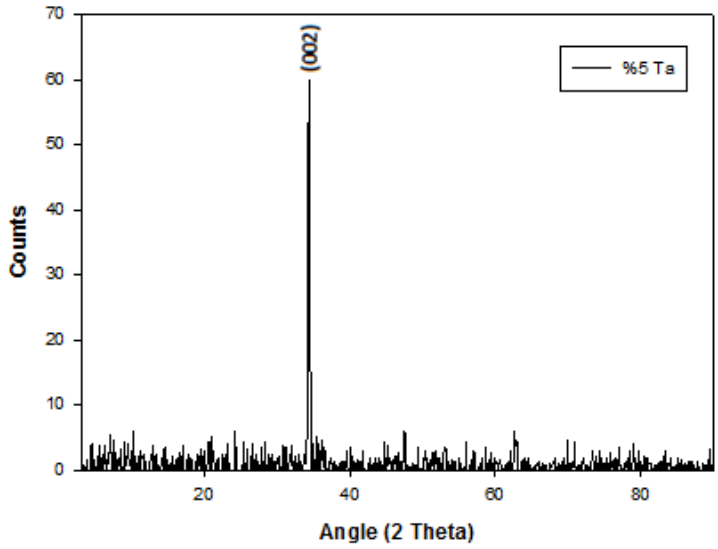
Şekil 38' de farklı büyütme oranlarında 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %10 mol $Mo^{5+}$ içeren numunelere ait FE-SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları yer almakta olup yapı %1 ve %5 mol $Mo^{5+}$' e göre oldukça farklıdır. Nanoçubukların uçları şekilden de anlaşılabileceği gibi kalem ucu veya peri bacası gibi sivri bir hale gelmiştir. Bu durum tamamen yüksek miktarda $Mo^{5+}$' in yapıya girmesinin bir sonucudur. EDX analizine göre atomik olarak %12.16 $Mo^{5+}$ yapıya girmiştir. Literatürde yine benzer morfolojide ZnO nanoçubuklar gözlenmektedir (*Fang ve ark., 2011, Sounart ve ark., 2006 ve Ko ve ark., 2011*).

### 4.2.2. XRD Analizleri ve Tartışma

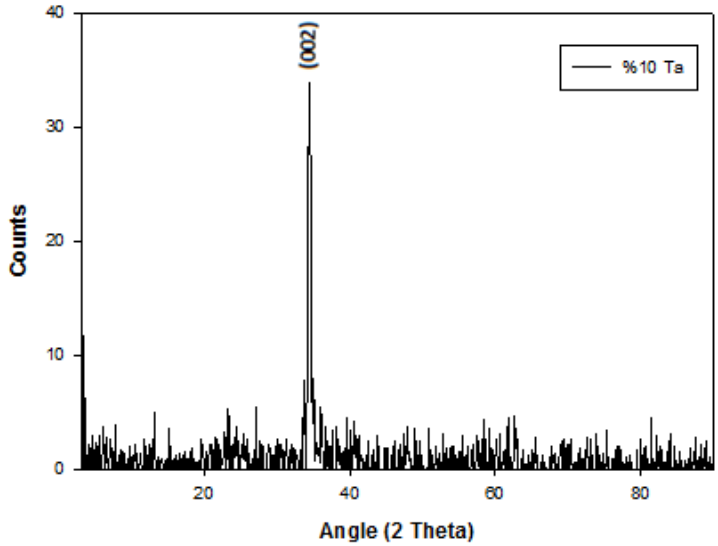
Üretilen numunelerin kristal yapısı ve özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla X-ışınları difraksiyonu (XRD) ölçümleri Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezinde yaptırılmıştır.




**Şekil 39.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %1 mol $Ta^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait XRD deseni.

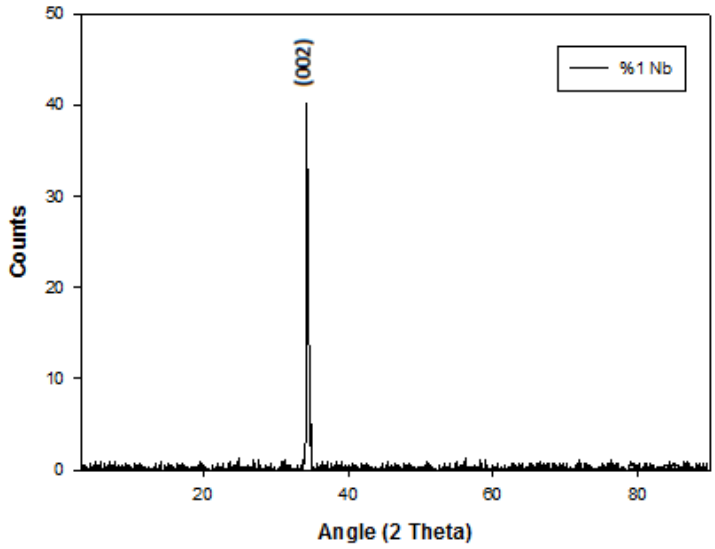



**Şekil 40.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %5 mol $Ta^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait XRD deseni.

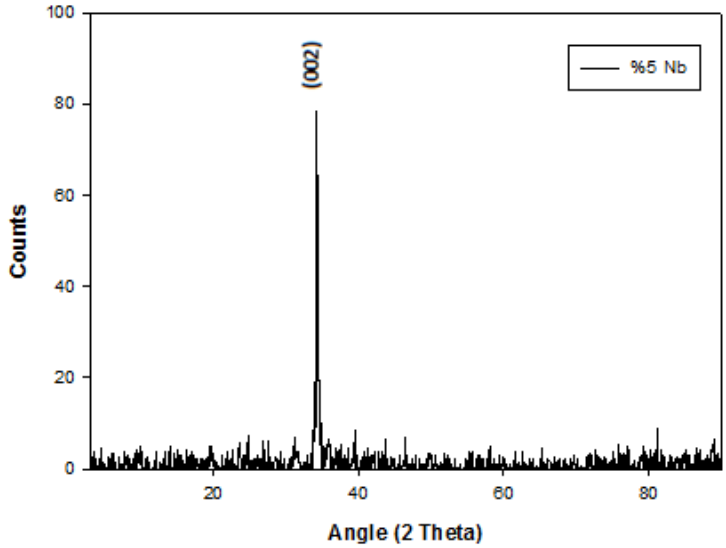



**Şekil 41.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %10 mol $Ta^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait XRD deseni.

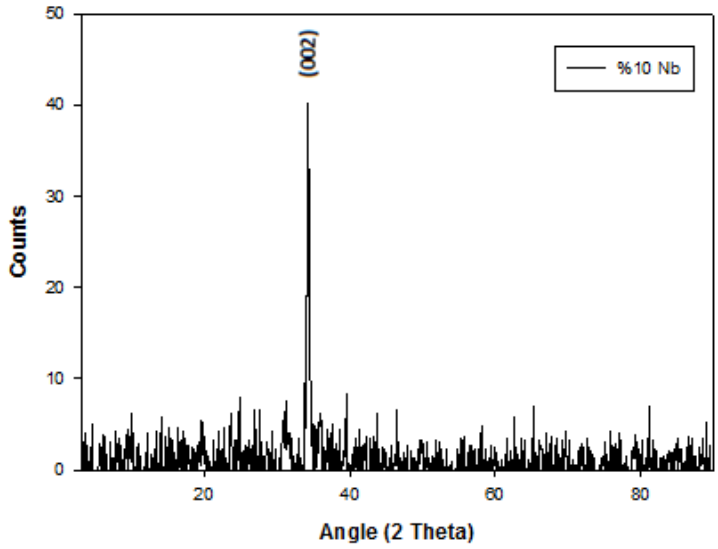
Şekil 39, 40 ve 41' de 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %1, 5 ve 10 mol $Ta^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait XRD desenleri yer almaktadır. $Ta^{5+}$ katkılı örnekler için elde edilen XRD desenleri hekzagonal birim hücre türünde indislenmiştir. 2θ = 34.5°' de yer alan şiddetli pik (0 0 2) düzlemine aittir ve bu pik ZnO filminin c-ekseni doğrultusunda büyüdüğünü göstermektedir. % 1mol $Ta^{5+}$ katkılı örnek için zemin ışımalarının düşük olduğu ve kristal kalitelerinin yüksek olduğu görülmektedir. % 5 ve 10 mol $Ta^{5+}$ katkılı örneğe ait desende ise hem zemin ışımalarının şiddeti artmıştır hem de safsızlık piklerinin varlığı görülmektedir.




**Şekil 42.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %1 mol $Nb^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait XRD deseni.

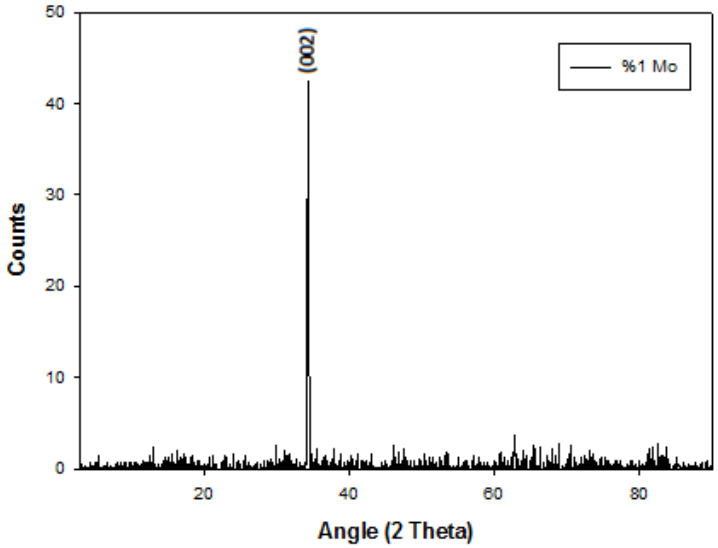



**Şekil 43.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %5 mol $Nb^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait XRD deseni.

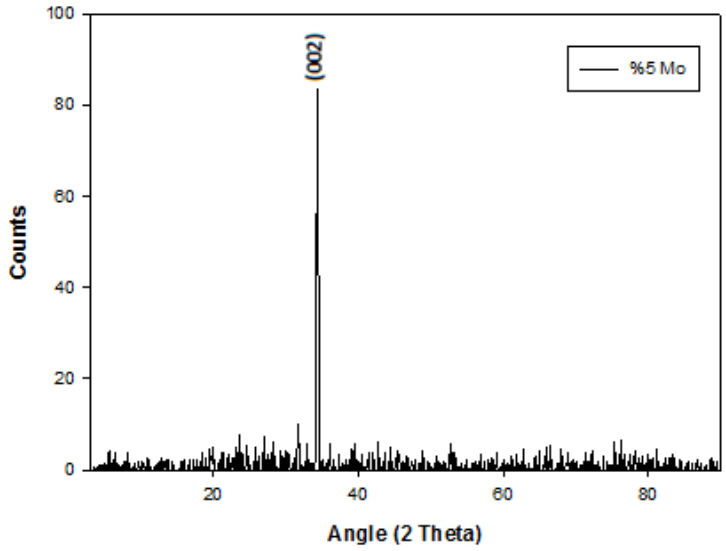



**Şekil 44.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %10 mol $Nb^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait XRD deseni.

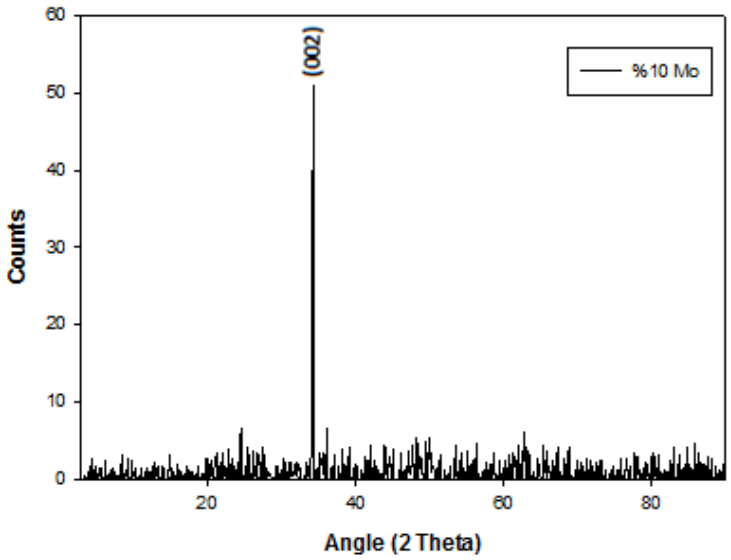
Şekil 42, 43 ve 44' de 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %1, 5 ve 10 mol $Nb^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait XRD desenleri yer almaktadır. Şekil 42' de görülen % 1 mol $Nb^{5+}$ katkılı örneğe ait XRD desenine bakıldığında 2θ = 34.5°' de yer alan (0 0 2) pikinin şiddetli olduğu görülmektedir ve kristal yapı hekzagonal olarak indislenmiştir. Yani $Nb^{5+}$ iyonları ZnO kristal örgüsüne girmiştir ve ZnO kristal tipinde bir değişiklik yapmamıştır. Yine bu desende kristal kalitesinin yüksek olduğu görülmektedir. %5 mol üzerinde ise yapya $Nb^{5+}$ atomlarının girmekte zorlandığı tahmin edilmektedir.




**Şekil 45.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %1 mol $Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait XRD deseni.




**Şekil 46.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %5 mol $Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait XRD deseni.

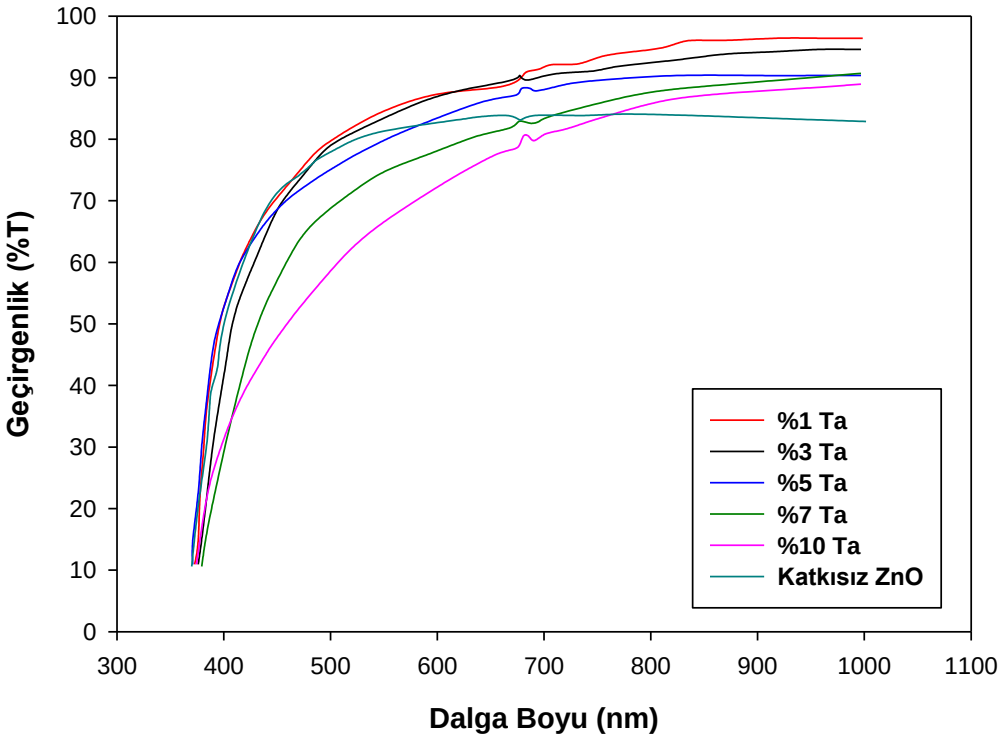



**Şekil 47** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %10 mol $Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneğine ait XRD deseni.

Şekil 45, 46 ve 47' de 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %1, 5 ve 10 mol $Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait XRD desenleri yer almaktadır. $Mo^{5+}$ katkılı örnekler için elde edilen XRD desenleri hekzagonal birim hücre türünde indislenmiştir. $2\theta = 34.5°$' de yer alan şiddetli pik (0 0 2) düzlemine aittir ve bu pik ZnO filminin c-ekseni doğrultusunda büyüdüğünü göstermektedir. Bu desenlerde, zemin ışımalarının şiddeti çok düşüktür ve kristal kalitesi oldukça yüksektir.

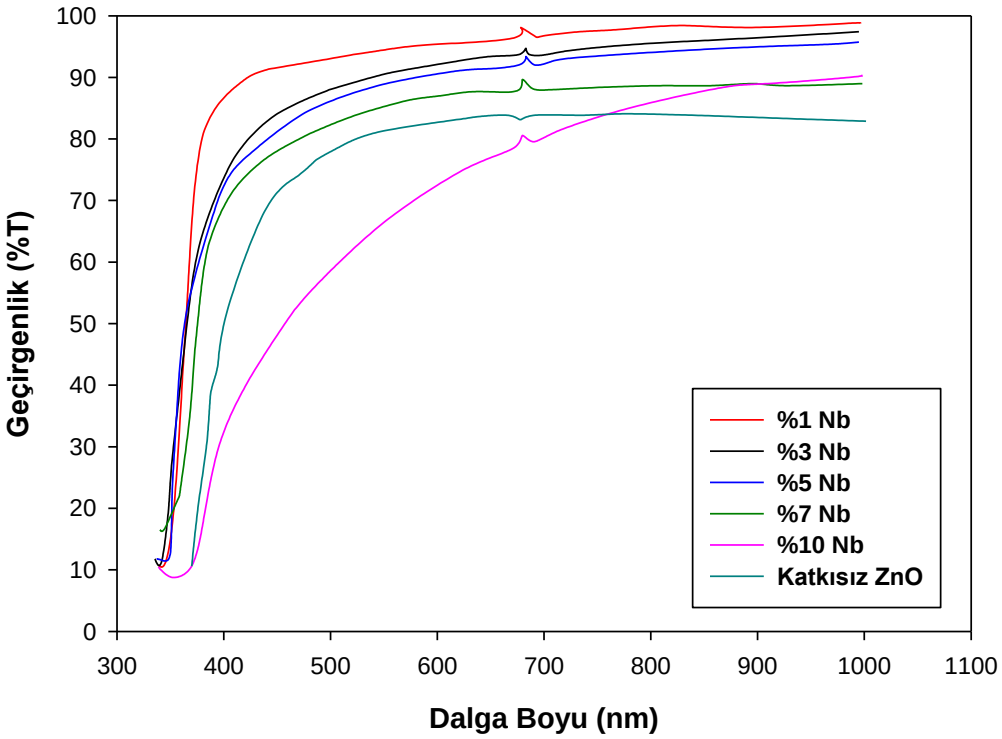
### 4.2.3. Optik Geçirgenlik Analizleri ve Tartışma

0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde % 1-10 mol $Ta^{5+}$, $Nb^{5+}$ ve $Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait UV-VIS bölgede ki spektrofotometrik ölçüm sonuçları aşağıdaki grafiklerde gösterilmiştir.



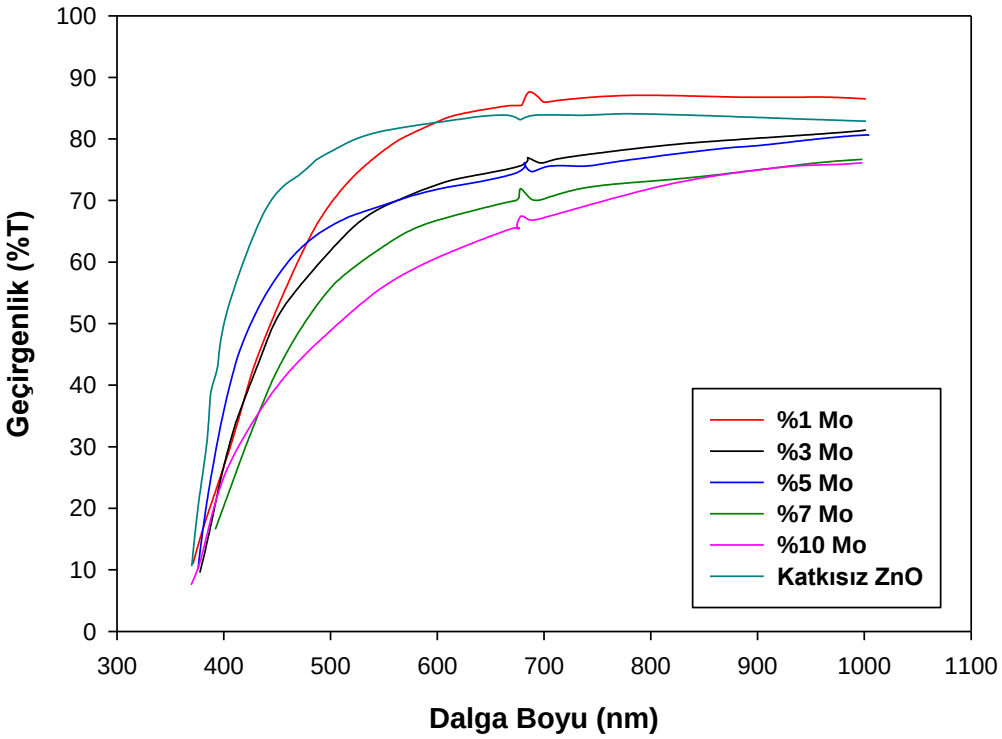

**Şekil 48.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde $Ta^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait UV-VIS grafikleri.

Şekil 48' de % 1-10 mol $Ta^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait UV-VIS grafikleri görülmektedir. Katkısız ZnO' ya göre bütün Ta katkılı örnekler daha yüksek optik geçirgenlik değerine sahiptir. Numunelerin optik geçirgenlik değeri %87 nin üzerinde olup oldukça yüksektir. Katkılı numunelerin kendi içerisinde yapılacak kıyaslamada ise % 1, 3 ve 5 mol $Ta^{5+}$ katkılı numunelerin optik geçirgenlik değerlerinin %7 ve 10 mol $Ta^{5+}$ katkılı numunelerden daha yüksek olduğu görülebilir. Diğer taraftan literatürde yapılan benzer çalışmalarla yapılan kıyaslamalara göre optik geçirgenlik değeri La, Al ve Ni katkılı ZnO filmlerinden daha yüksek bulunmuştur (*Mrabet ve ark., 2015, Rozati ve ark., 2007, Mhamdi ve ark., 2014*).




**Şekil 49.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde $Nb^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait UV-VIS grafikleri.

Şekil 49' da % 1-10 mol $Nb^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait UV-VIS grafikleri görülmektedir. Nb katkılı ince filmlerin optik geçirgenlik değerleri katkısız ZnO filmine göre daha yüksektir. %1, 3 ve 5 Nb katkılı numunelerin optik geçirgenlik değeri ortalama %90' ın üzerindedir. % 1 mol $Nb^{5+}$ katkılı örneğe ait optik geçirgenlik değeri en yüksektir ve % 1 molden daha yüksek katkılı örnekler için $Nb^{5+}$ katkısı optik geçirgenlik değerini düşürmektedir. Bu durum XRD analizinde görüleceği gibi katkı oranının artmasıyla birlikte zeminde oluşan safsızlık piklerinden kaynaklanmaktadır (*Li ve ark., 2005*).

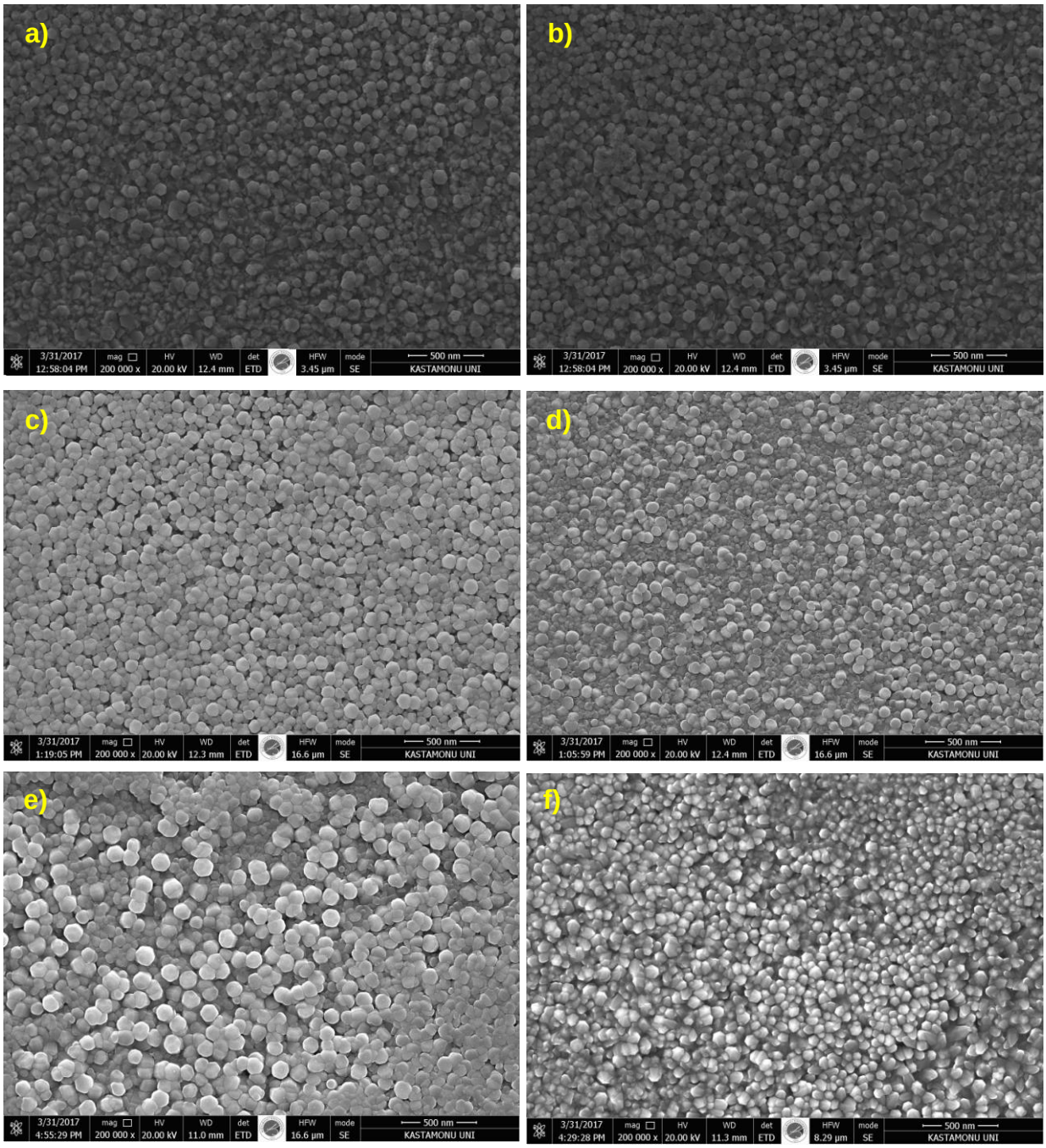



**Şekil 50.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde $Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait UV-VIS grafikleri.

Şekil 50' de % 1-10 mol $Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait UV-VIS grafikleri görülmekte olup %1 ve 3 mol Mo katkılı ZnO örnekleri hariç diğer katkılı filmlerin optik geçirgenlik değerleri katkısız ZnO' ya göre daha düşüktür. Katkılı filmleri kendi içerisinde kıyaslarsak; %1 ve 3 $Mo^{5+}$ katkılı ZnO filmleri ortalama %86 optik geçirgenliğe, 5 $Mo^{5+}$ katkılı ZnO filmleri ortalama %78 optik geçirgenliğe ve %7 ve 10 $Mo^{5+}$ katkılı ZnO filmleri %72 optik geçirgenliğe sahiptir. Genel olarak % 1-10 mol $Ta^{5+}$, $Nb^{5+}$ ve $Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait UV-VIS bölgede ki spektrofotometrik ölçüm sonuçlarına göre Ta ve Nb katkılı örneklerin optik geçirgenlik değerlerinin Mo katkılı filmlerinden daha yüksek olduğunu söyleyebiliriz.

### 4.2.4. Nanoçubuk İyileştirme Çalışmaları

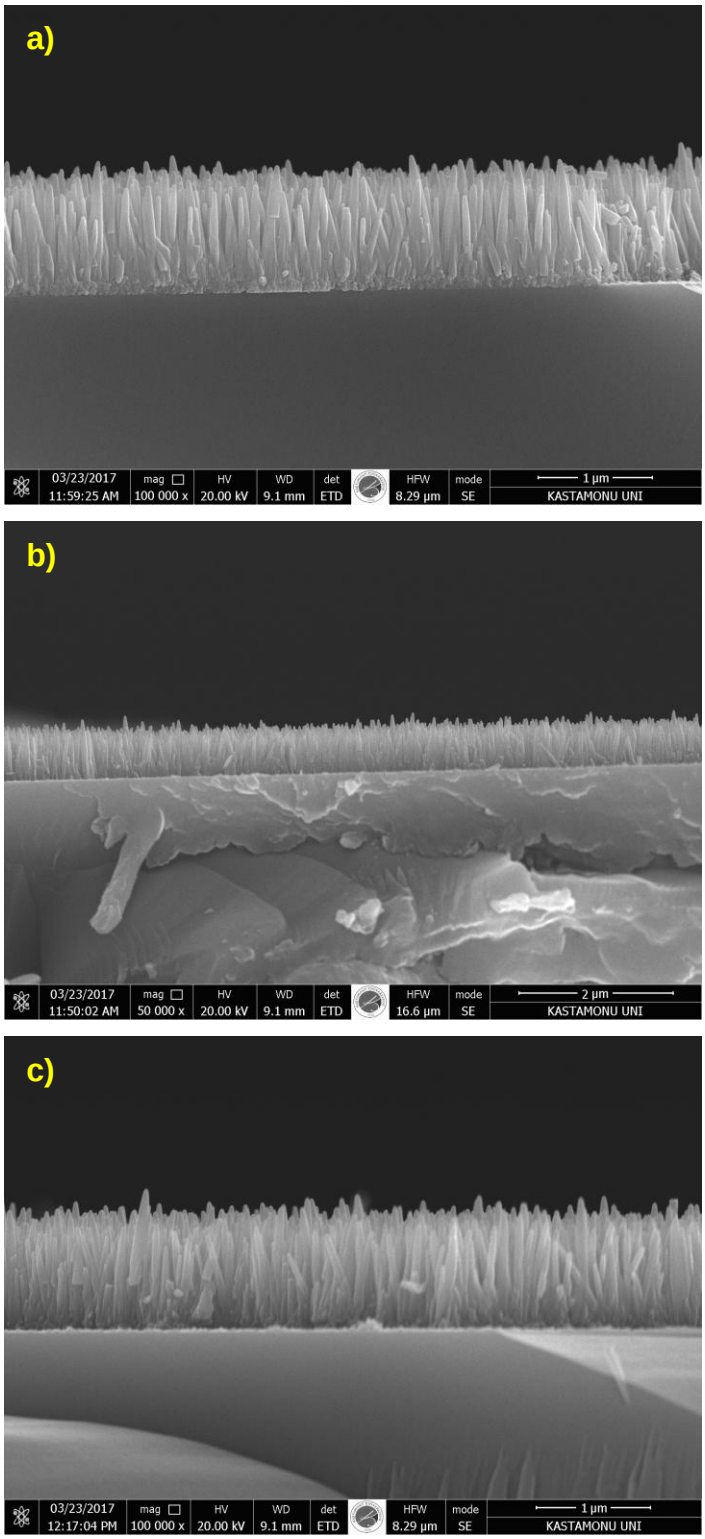
Bu başlık altında nanoçubuk yapısının iyileştirme ve geliştirme optimizasyonları yapılmış olup ayrıntılar "3.2.3.4. Metal Katkılı ZnO Nanoçubukların İleri Optimizasyonu" başlığında verilmiştir. Özellikle %1 ve %5 mol $Ta^{5+}$, $Nb^{5+}$ ve $Mo^{5+}$ içeren numunelerin daha iyi optik ve morfolojik özellikler göstermelerinden dolayı çalışmalarda bu mol oranlarına odaklanılmıştır. 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %1 ve %5 mol $Ta^{5+}$, $Nb^{5+}$ ve $Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait FE-SEM görüntüleri aşağıdaki grafiklerde gösterilmiştir.




**Şekil 51.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde (a)%1 mol $Ta^{5+}$, (b)%5 mol $Ta^{5+}$, (c)%1 mol $Nb^{5+}$, (d)%5 mol $Nb^{5+}$ , (e)%1 mol $Mo^{5+}$, (f)%5 mol $Mo^{5+}$katkılı ZnO örneğine ait FE-SEM görüntüleri.

Şekli 51 (a) ve (b) sırasıyla %1 ve 5 mol $Ta^{5+}$ numunesine ait FE-SEM görüntüleri olup yapı oldukça ince nano çubuklardan oluşmaktadır, (c) ve (d) FE-SEM görüntülerinde ise $Nb^{5+}$ katkılı nano çubukların $Ta^{5+}$ katkılı nanoçubuklara göre biraz daha yuvarlak olduğu gözlenmektedir. Diğer taraftan (e) ve (f) sırasıyla %1 ve 5 mol $Mo^{5+}$katkılı ZnO örneğine ait

olup katkı miktarının artmasıyla nanoçubukların uçları kalem ucu (veya peri bacası) gibi sivrilmektedir.



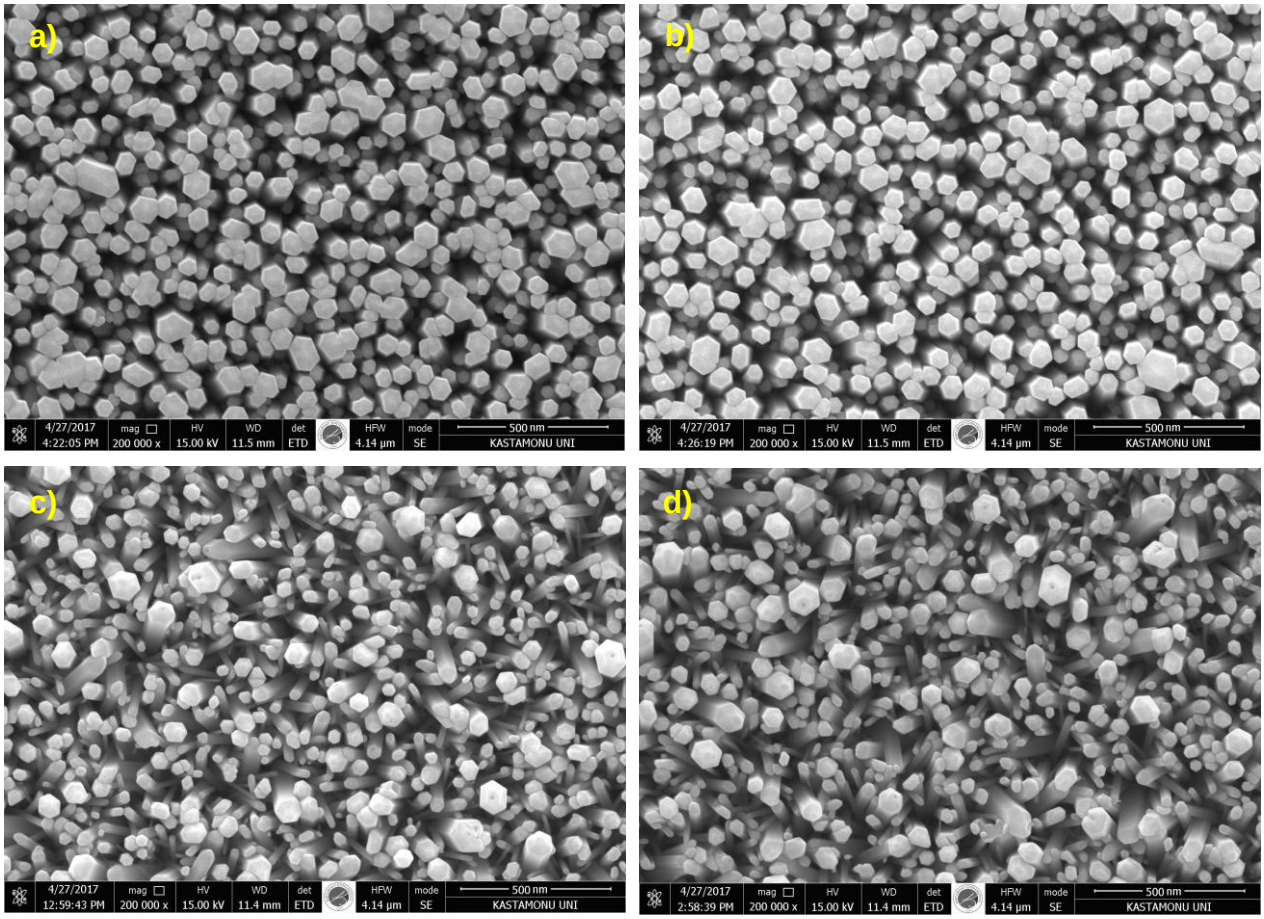

**Şekil 52.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %5 mol a) $Ta^{5+}$, b) $Nb^{5+}$ ve c)$Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait yan kesit FE-SEM görüntüleri.

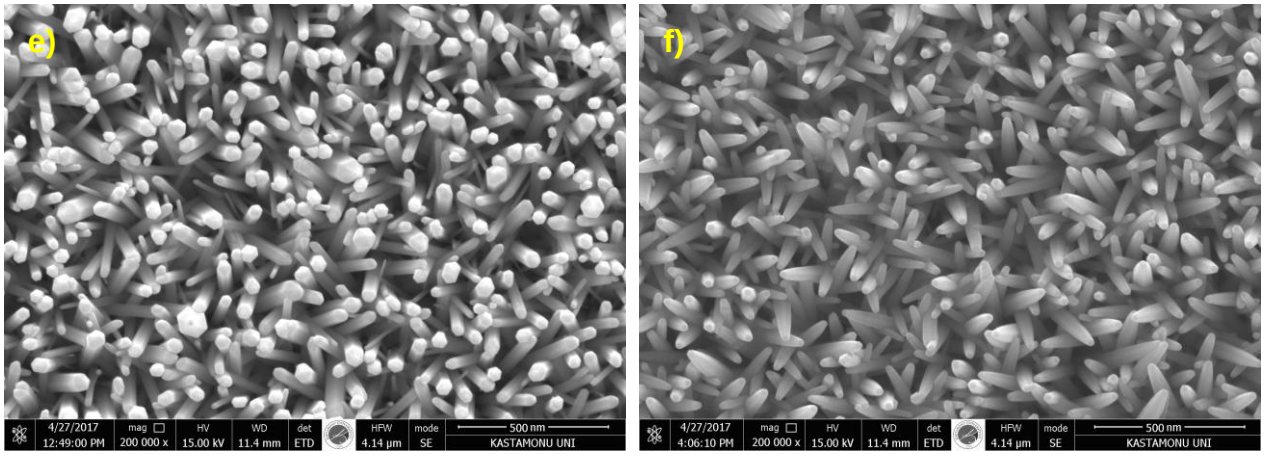
Şekil 52 0.5 M $Zn^{2+}$ derişimine %5 mol $Ta^{5+}$, $Nb^{5+}$ ve $Mo^{5+}$ katkısı yapılarak üretilen ZnO örneklerine ait yan kesit FE-SEM görüntülerini içermektedir. Yan kesit görüntüleri nanoçubuk yapılarının oluştuğunu bizlere göstermektedir. Şekillerden de görüleceği gibi uzunluk/kesit oranları (aspect ratio) ortalama 4,0 ila 5,5 aralığında değişmektedir.

### 4.3. Üçüncü Gelişim Raporu Dönemi

#### 4.3.1. FE-SEM Analizleri ve Tartışma

Bu aşamada en iyi optimizasyonlarla en ideal nanoçubuk yapılarına ulaşılmaya çalışılmıştır. 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %1 ve %5 mol $Ta^{5+}$, $Nb^{5+}$ ve $Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait FE-SEM görüntüleri aşağıdaki fotoğraflarında gösterilmiştir.

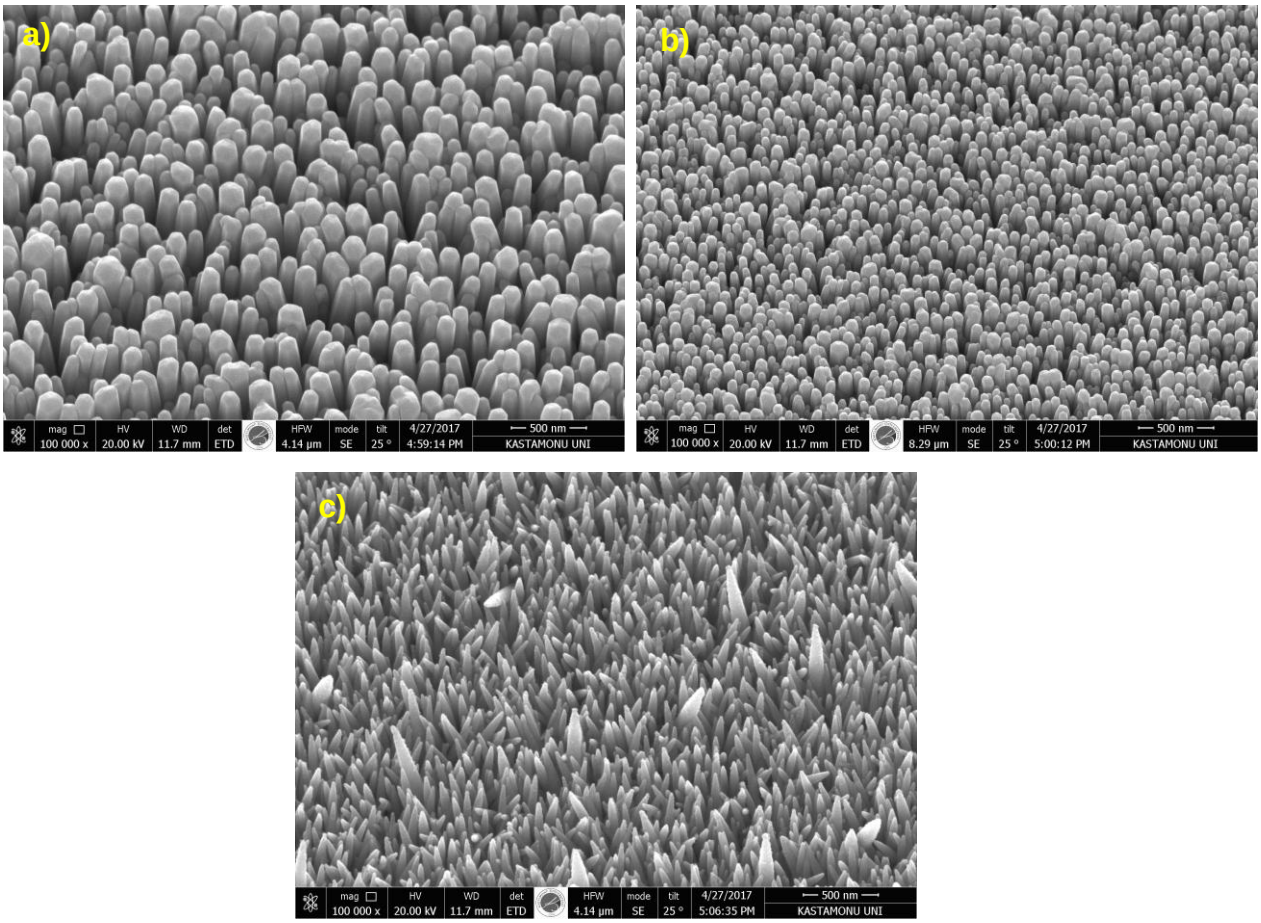





**Şekil 53.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde (a)%1 mol $Ta^{5+}$, (b)%5 mol $Ta^{5+}$, (c)%1 mol $Nb^{5+}$, (d)%5 mol $Nb^{5+}$ , (e)%1 mol $Mo^{5+}$, (f)%5 mol $Mo^{5+}$katkılı ZnO örneğine ait revize FE-SEM görüntüleri.

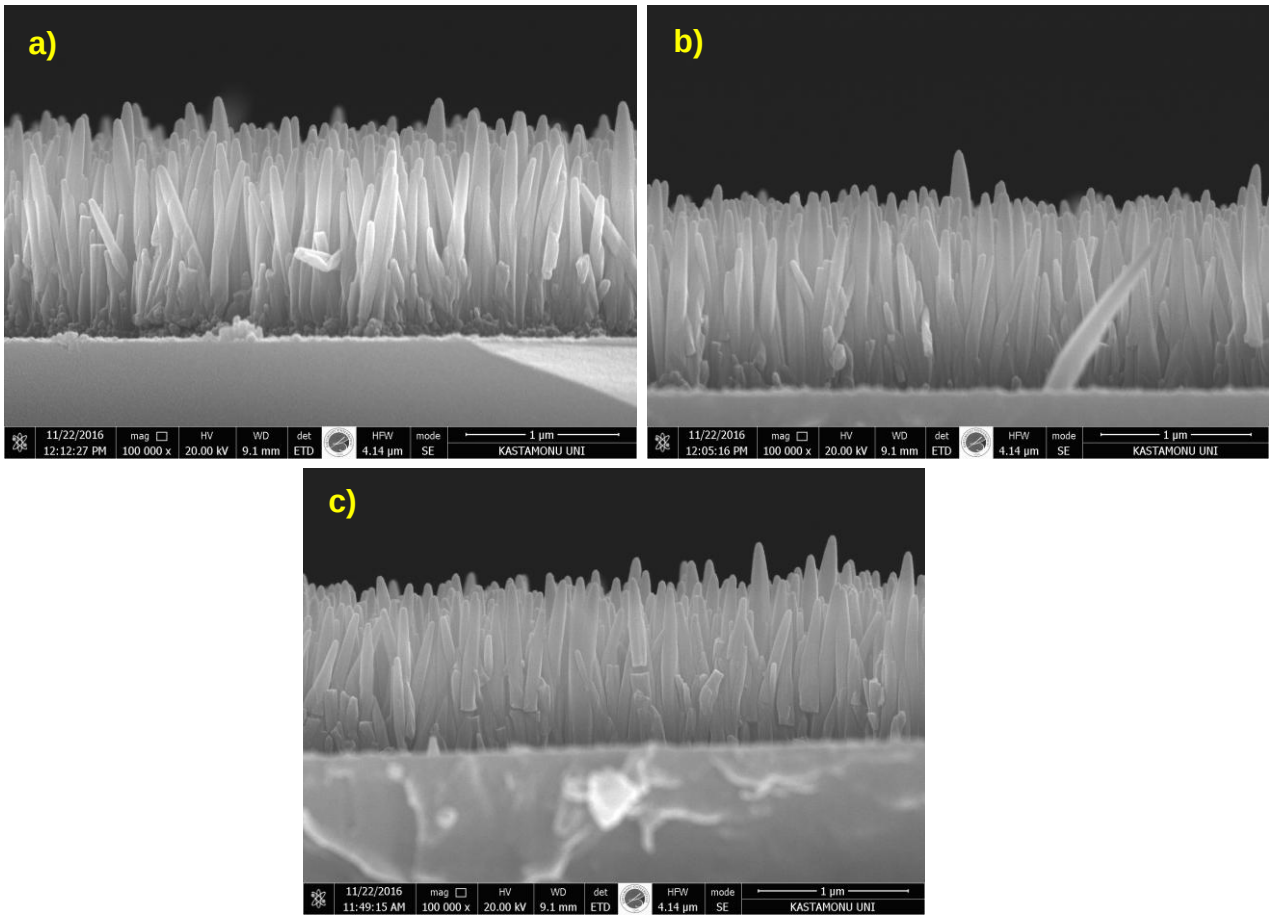
Şekil 53 (a) ve (b)' de sırasıyla %1 ve %5 mol $Ta^{5+}$ katkılı ZnO nanoyapılı çubukların oluştuğu gözlenmektedir. %1 ve %5 mol $Ta^{5+}$ katkılı numunelerde nanoçubuk çaplarının ~70 ila 100 nm civarında değiştiği anlaşılmaktadır. Şekil 53 (b) ve (c)' de ise sırasıyla %1 ve %5 mol $Nb^{5+}$ katkılı ZnO nanoçubuklar yer almaktadır. $Ta^{5+}$ katkılı ZnO nanoçubuklara göre $Nb^{5+}$ katkılı nanoçubuklar yer yer daha incelmiş olup nanoçubukların çapları ~50 ila 100 nm civarında değişim göstermektedir. Şekil 53 (e) ve (f) de ise %1 ve %5 mol $Mo^{5+}$ katkılı ZnO nanoçubuklar gözlenmektedir. %1 ve %5 mol $Mo^{5+}$ katkılı ZnO nanoçubukların morfolojisi daha da incelmiş olup kısmen nonoçubukların uç kısmı kalem ucu (veya peri bacası) gibi sivrilmektedir, nanoçubukların çapları ise ~20 ila 70 nm civarında değişmektedir.

#### 4.3.1.1. Yan Kesit FE-SEM Analizleri



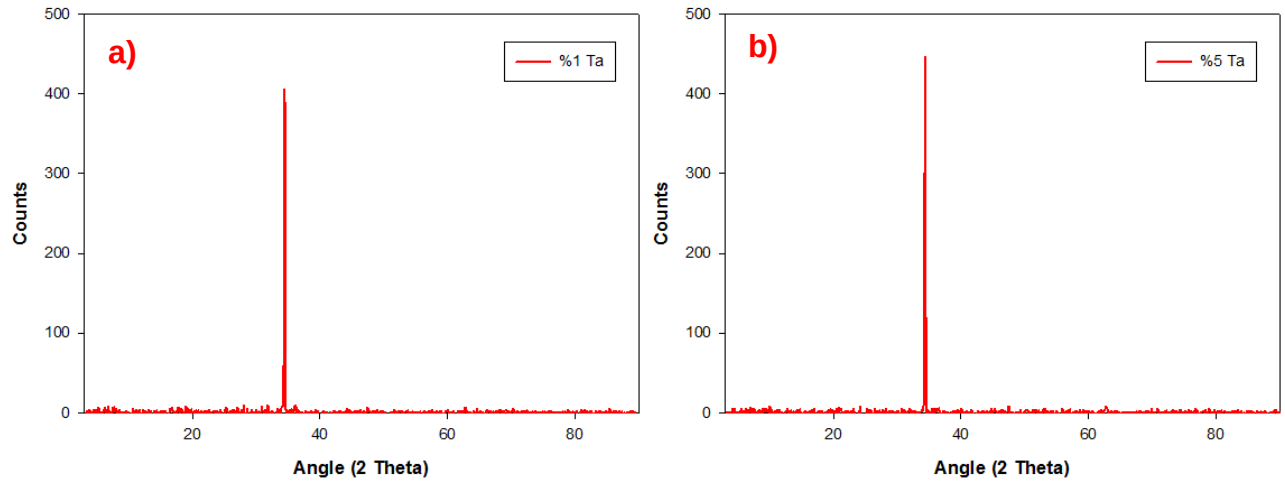

**Şekil 54.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %5 mol a) $Ta^{5+}$, b) $Nb^{5+}$ ve c)$Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait 25º açılı FE-SEM görüntüleri.

Şekil 54 0.5 M $Zn^{2+}$ derişimindee %5 mol $Ta^{5+}$, $Nb^{5+}$ ve $Mo^{5+}$ katkısı yapılarak üretilen ZnO örneklerine ait 25º açılı yan kesit FE-SEM görüntülerini içermektedir. Yan kesit görüntüleri nanoçubuk yapılarının oluştuğunu bizlere göstermektedir. Nanoçubukların çapları incelendiğinde ise büyüklüğün $Ta^{5+}$ > $Nb^{5+}$ > $Mo^{5+}$ sıralamasına göre değiştiği anlaşılmaktadır. Aşağıda yer alan Şekil 55 ise 0.5 M $Zn^{2+}$ derişimindee %5 mol $Ta^{5+}$, $Nb^{5+}$ ve $Mo^{5+}$ katkısı yapılarak üretilen ZnO örneklerine yan kesit FE-SEM görüntüleridir ve nanoçubuk yapılarının oluştuğunu bizlere göstermektedir. Şekil 55' den nanoçubuk boylarının 950 nm ile 1.450 µm aralığında değiştiği anlaşılmaktadır.



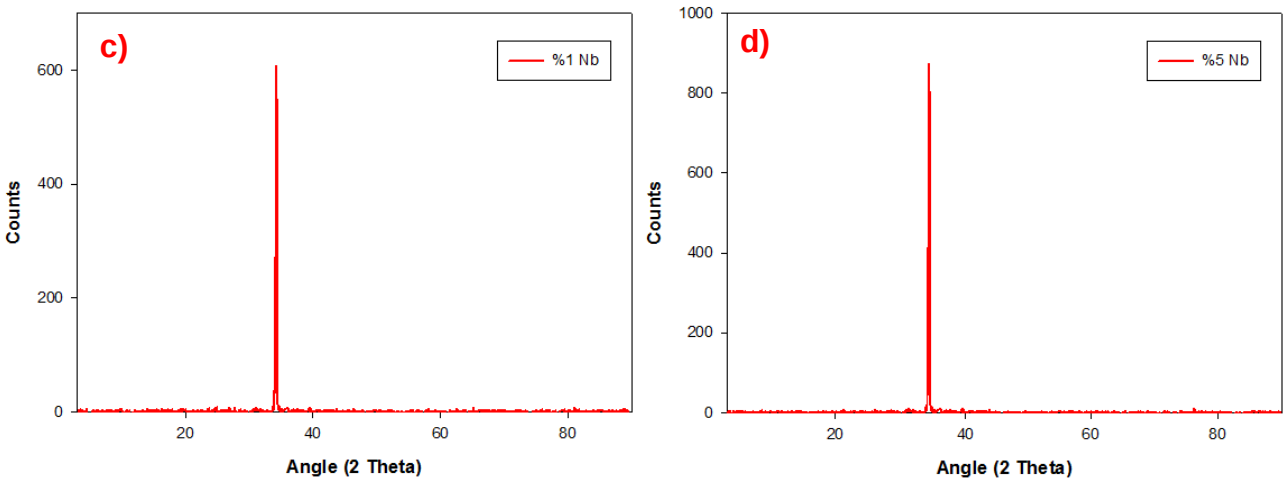

**Şekil 55.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %5 mol a) $Ta^{5+}$, b) $Nb^{5+}$ ve c)$Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait yan kesit FE-SEM görüntüleri.

### 4.3.2. XRD ve EDX Analizleri ve Tartışma



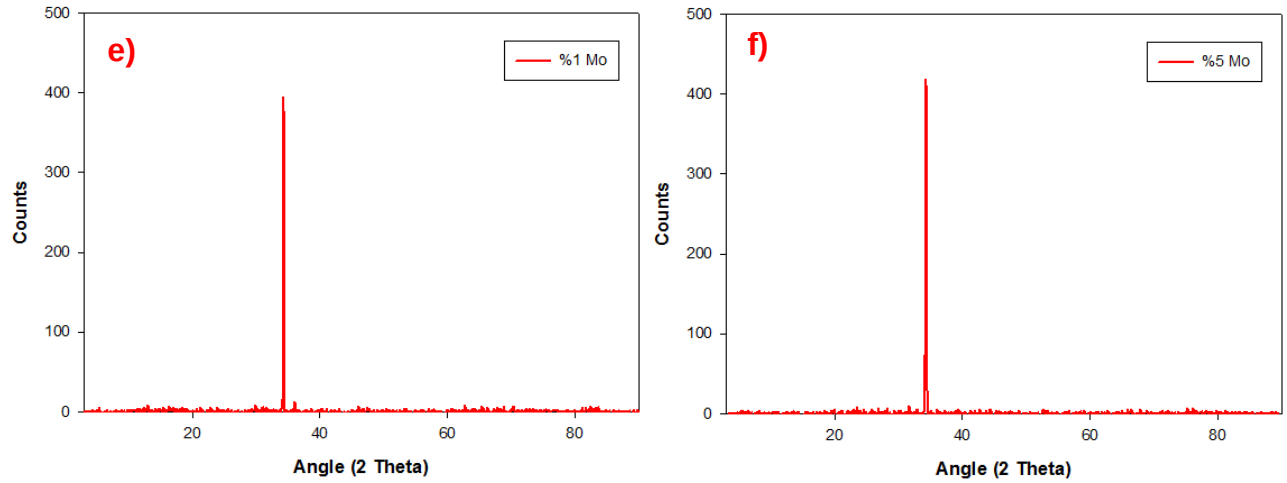

**Şekil 56.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde (a)%1 mol $Ta^{5+}$ ve (b)%5 mol $Ta^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait XRD desenleri.

Şekil 56, 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde (a)%1 mol $Ta^{5+}$ ve (b)%5 mol $Ta^{5+}$ katkılı ZnO örnekler için elde edilen XRD desenleri olup. 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 bizlere göstermektedir.



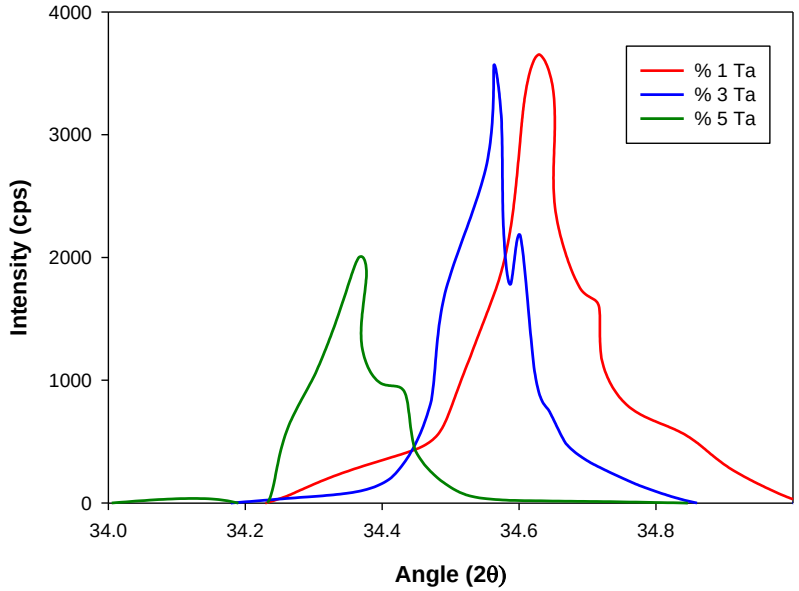

**Şekil 57.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde (c)%1 mol $Nb^{5+}$ ve (d)%5 mol $Nb^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait XRD desenleri.

Şekil 57, 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde (c)%1 mol $Nb^{5+}$ ve (d)%5 mol $Nb^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait XRD desenleri olup, 2θ = ~ 34.5°' de yer alan (0 0 2) piklerinin şiddetli olduğu görülmektedir. Kristal yapısı hekzagonal olarak indislenmiştir. $Nb^{5+}$ iyonları ZnO kristal örgüsüne girmiştir ve ZnO kristal tipinde bir değişiklik yapmamıştır ve kristal kalitesi oldukça yüksektir.

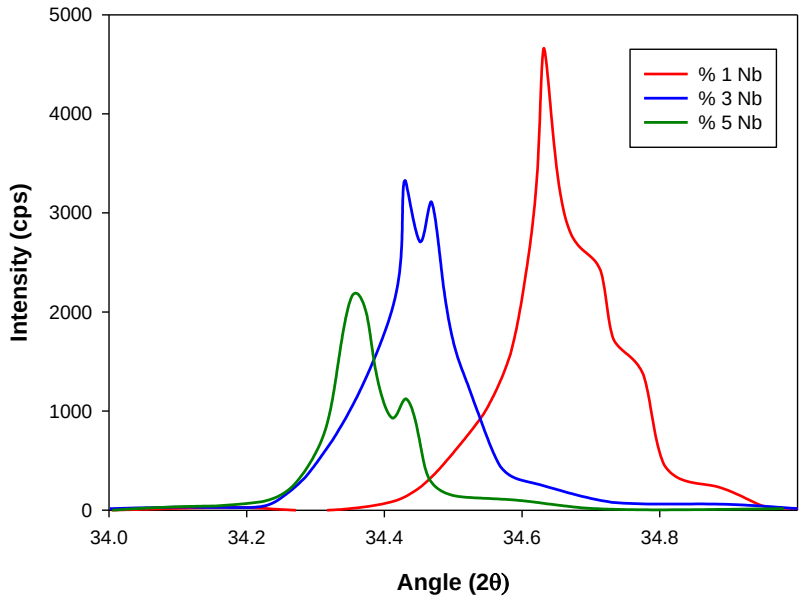



**Şekil 58.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde (e)%1 mol $Mo^{5+}$ ve (f)%5 mol $Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait XRD desenleri.

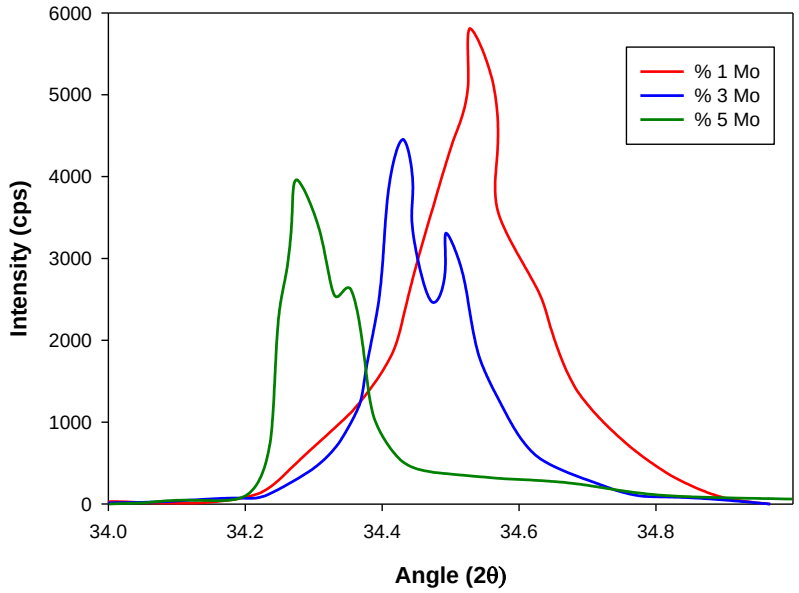
Şekil 58, 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde (e)%1 mol $Mo^{5+}$ ve (f)%5 mol $Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait XRD desenleri olup yapı hekzagonal birim hücre türünde indislenmiştir. 2θ = 34.5°' de yer alan şiddetli pik (0 0 2) düzlemine aittir ve bu pik ZnO filminin c-ekseni doğrultusunda büyüdüğünü göstermektedir. Kristal kalitesi oldukça yüksektir ve zemin ışımalarının şiddeti düşüktür.




**Şekil 59.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %1, 3 ve 5 mol $Ta^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait XRD desenindeki (0 0 2) pikinin katkı miktarıyla değişimi.




**Şekil 60.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %1, 3 ve 5 mol $Nb^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait XRD desenindeki (0 0 2) pikinin katkı miktarıyla değişimi.



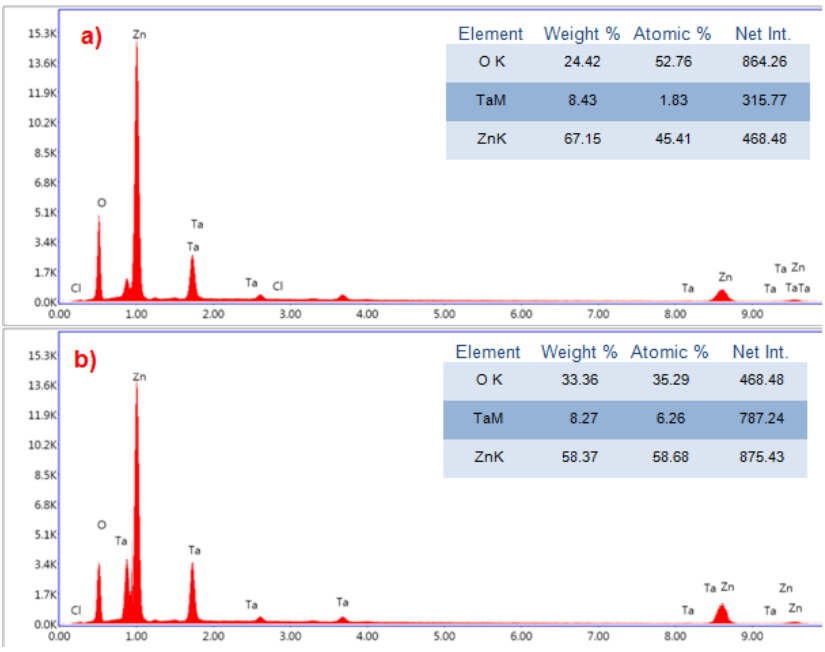

**Şekil 61.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %1, 3 ve 5 mol $Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait XRD desenindeki (0 0 2) pikinin katkı miktarıyla değişimi.

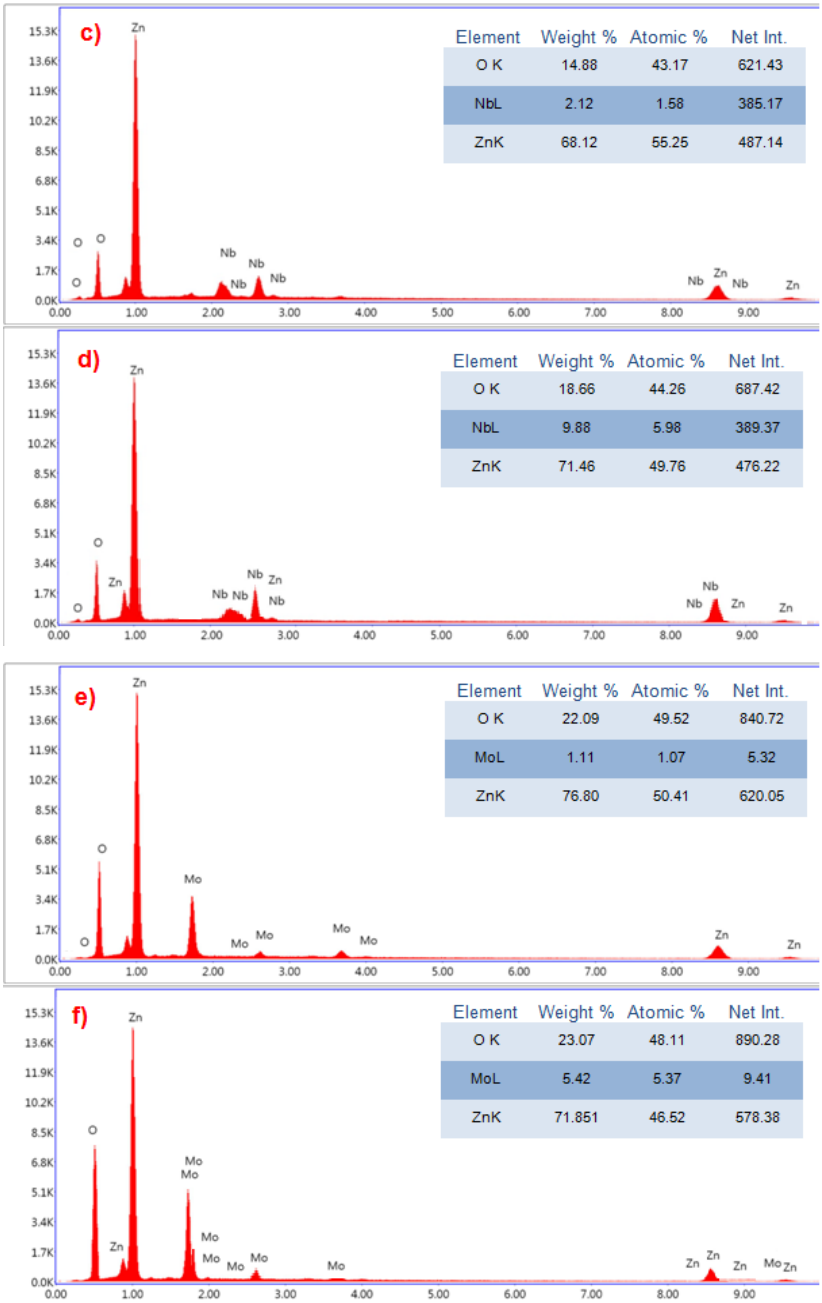
Şekil 59, 60 ve 61 XRD deseninde yer alan (0 0 2) pikinin katkı miktarına bağlı olarak değişimini göstermektedir. Katkı yapılan $Ta^{5+}$, $Nb^{5+}$ ve $Mo^{5+}$ elementlerin miktarı arttıkça (0 0 2) pikinin açı değeri daha küçük 2θ açılarına doğru kaymaktadır. Pik yerlerinde ki bu kayma $Ta^{5+}$, $Nb^{5+}$ ve $Mo^{5+}$ katkı atomlarının ZnO kristal örgüsü içine girdiğini bizlere göstermektedir (*Panigrahy ve ark., 2011*). Tablo 11 katkılı ve katkısız ZnO örneklerine ait a ve c birim hücre sabit değerleri olup katkı miktarı arttıkça birim hücre sabitlerinin değerleri de artmaktadır. Atom çapları incelendiğinde Ta iyonunun (altılı koordinasyon) yarıçapı 200 pm, Nb iyonunun yarıçapı 198 pm ve Mo iyonunun yarıçapı 195 pm iken Zn iyonunun yarıçapı 142 pm' dir. $Ta^{5+}$, $Nb^{5+}$ ve $Mo^{5+}$ iyonunlarının ZnO kristal örgüsüne girmesi $Zn^{2+}$ iyonu ile yer değiştirmesi şeklinde gerçekleşir ve dolayısıyla daha küçük yarıçapa sahip bir iyon yerine daha büyük yarıçapa sahip iyonun kristal yapıya girmesi ile kristal örgü parametreleri de artmaktadır.

**Tablo 11.** Katkılı ve katkısız ZnO örneklerine ait birim hücre sabiti değerleri.

| Numune Adı | *a* ( Å ) | *c* ( Å ) |
|---|---|---|
| Katkısız ZnO | 3.2425 | 5.1686 |
| %1 mol Ta katkılı ZnO | 3.2752 | 5.1908 |
| %5 mol Ta katkılı ZnO | 3.3021 | 5.2047 |
| %1 mol Nb katkılı ZnO | 3.2648 | 5.1856 |
| %5 mol Nb katkılı ZnO | 3.2972 | 5.1982 |
| %1 mol Mo katkılı ZnO | 3.2816 | 5.2018 |
| %5 mol Mo katkılı ZnO | 3.3142 | 5.2242 |

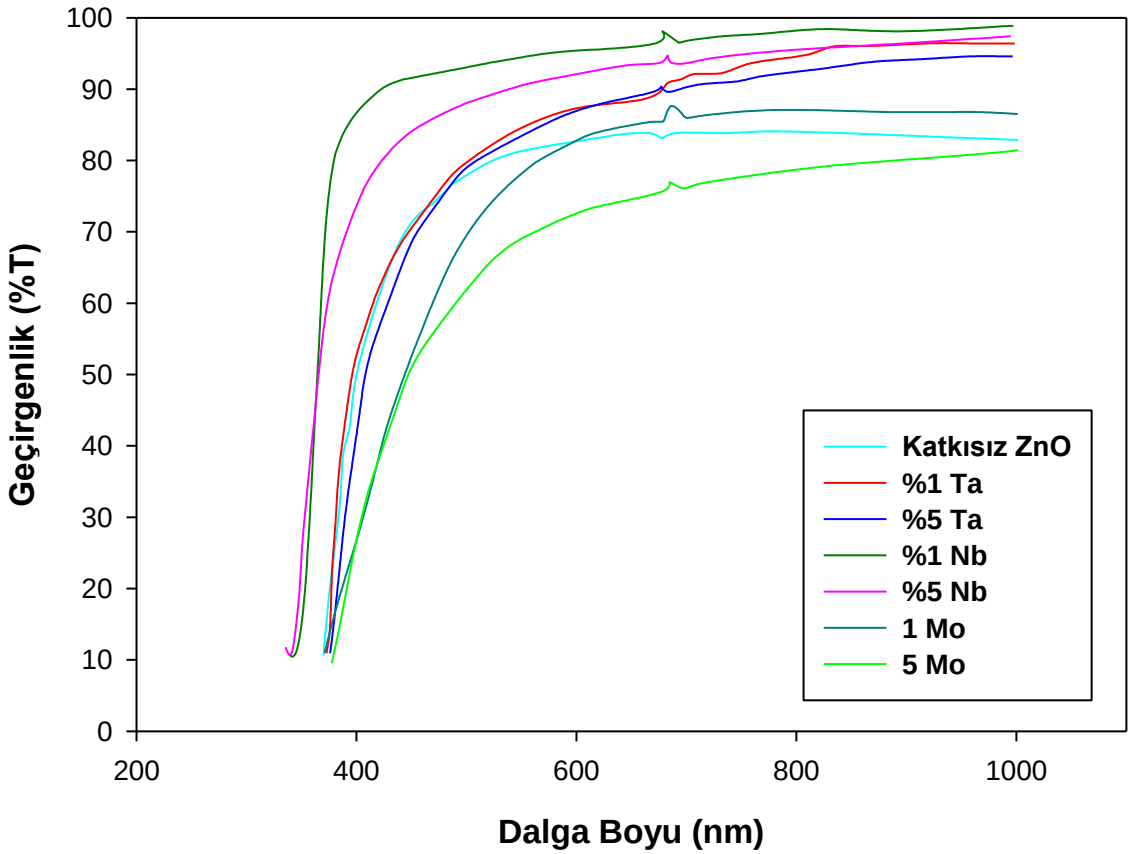
Şekil 62, 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde (a)%1 mol $Ta^{5+}$, (b)%5 mol $Ta^{5+}$, (c)%1 mol $Nb^{5+}$, (d)%5 mol $Nb^{5+}$ (e)%1 mol $Mo^{5+}$ ve (f)%5 mol $Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait EDX analizi sonuçlarını içermektedir. EDX analiz sonuçları bizlere katkılanan $Ta^{5+}$, $Nb^{5+}$ ve $Mo^{5+}$ iyonlarının kristal örgüye girdiği göstermektedir.






**Şekil 62.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde (a)%1 mol $Ta^{5+}$, (b)%5 mol $Ta^{5+}$, (c)%1 mol $Nb^{5+}$, (d)%5 mol $Nb^{5+}$ (e)%1 mol $Mo^{5+}$ ve (f)%5 mol $Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait EDX analizi sonuçları.

### 4.3.3. Optik Geçirgenlik Analizleri ve Tartışma

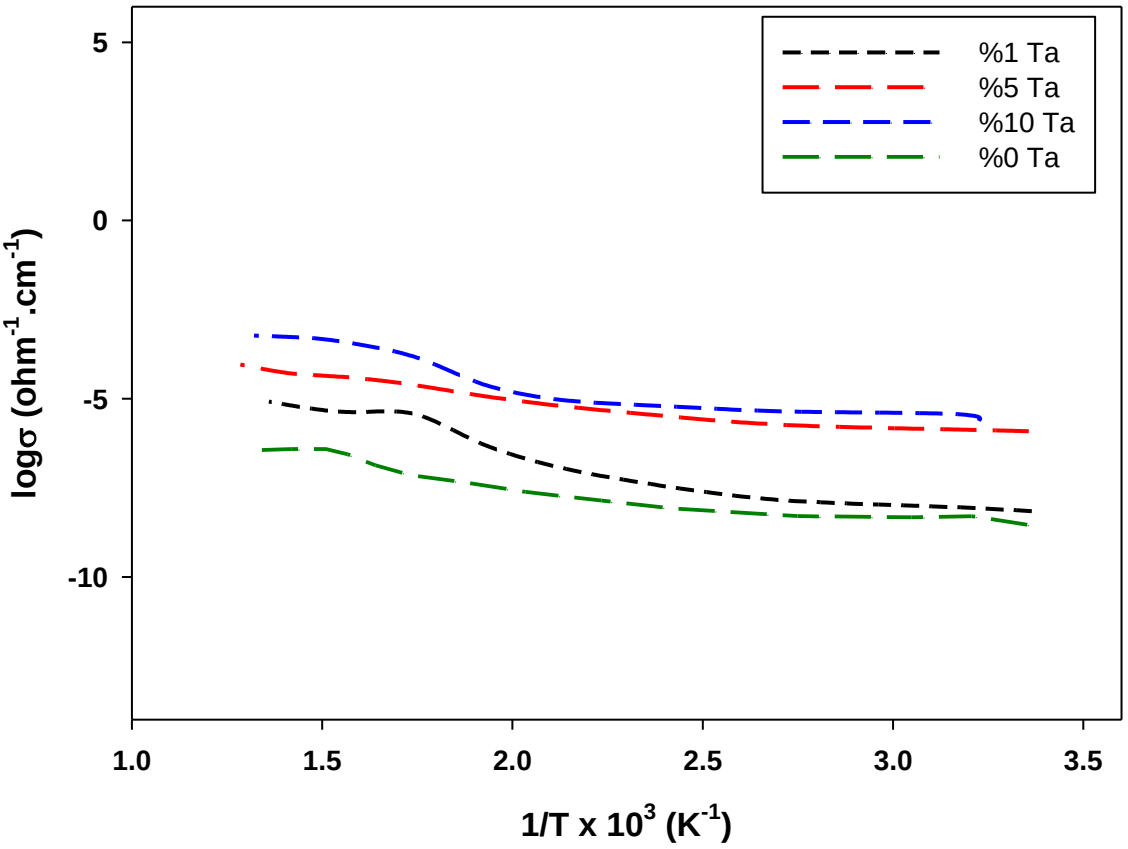



**Şekil 63.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde katkısız ve %1, 5 mol $Ta^{5+}$, $Nb^{5+}$, $Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait UV-VIS grafikleri.

Şekil 63 katkısız ve %1, 5 mol $Ta^{5+}$, $Nb^{5+}$, $Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait UV-VIS grafiklerini içermektedir. %5 mol Mo katkılı ZnO örnekleği hariç diğer katkılı filmlerin optik geçirgenlik değerleri katkısız ZnO' ya göre daha yüksektir. 350-500 nm dalgaboyu aralığında; % 5 mol $Mo^{5+}$ katkılı ZnO < % 1 mol $Nb^{5+}$ katkılı ZnO < katkısız ZnO < % 5 mol $Ta^{5+}$ katkılı ZnO < % 1 mol $Ta^{5+}$ katkılı ZnO < % 5 mol $Nb^{5+}$ katkılı ZnO < % 1 mol $Mo^{5+}$ katkılı ZnO olarak sıralayabiliriz. 500-900 nm dalgaboyu aralığında; % 5 mol $Mo^{5+}$ katkılı ZnO < katkısız ZnO < % 1 mol $Nb^{5+}$ katkılı ZnO < % 5 mol $Ta^{5+}$ katkılı ZnO < % 1 mol $Ta^{5+}$ katkılı ZnO < % 5 mol $Nb^{5+}$ katkılı ZnO < % 1 mol $Mo^{5+}$ katkılı ZnO olarak sıralayabiliriz. Katkılı filmleri kendi içerisinde kıyaslarsak; $Ta^{5+}$, $Nb^{5+}$ ve $Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait UV-VIS bölgede ki spektrofotometrik ölçüm sonuçlarına göre Ta ve Nb katkılı örneklerin optik geçirgenlik değerlerinin Mo katkılı filmlerden daha yüksektir.

### 4.3.4. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları

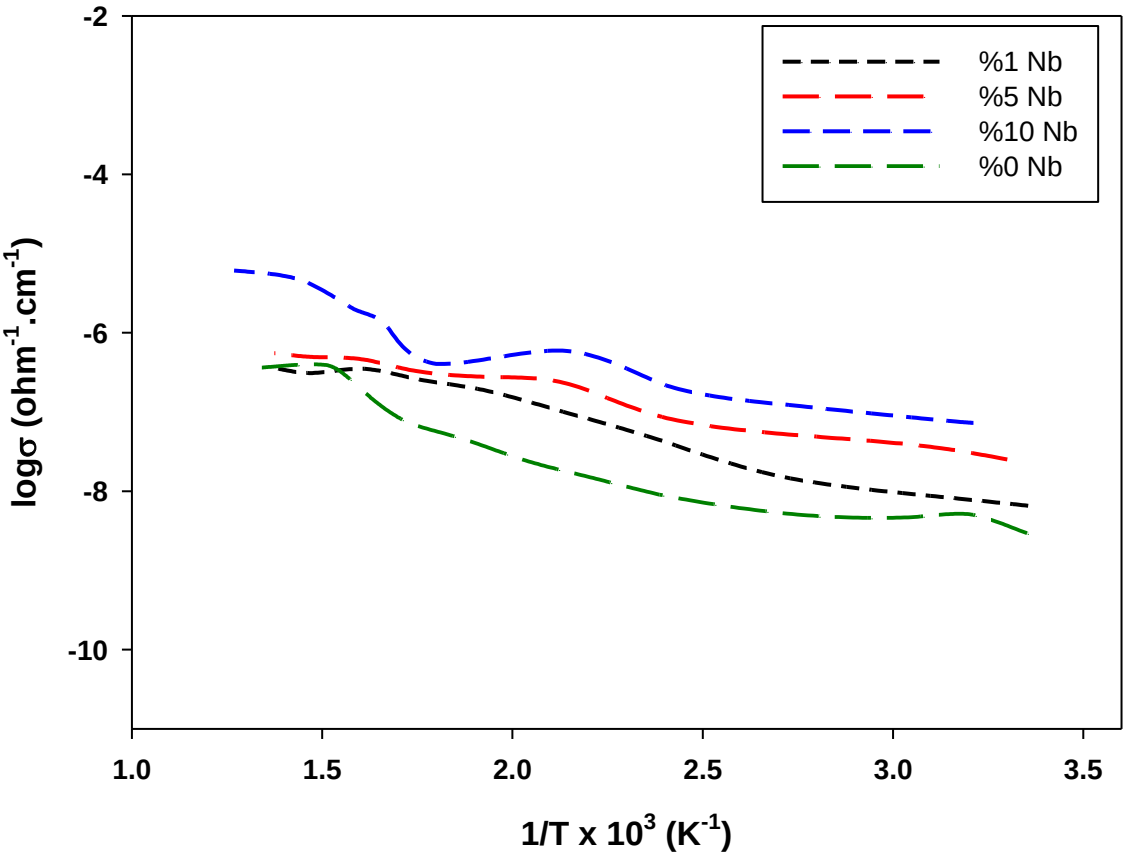
Elektriksel iletkenlik yarı iletkenleri karakterize etmekte kullanılan en önemli analizlerden birisidir. Elektriksel iletkenlik yoluyla üretilen yarıiletken malzemelerin teknolojide doğrudan kullanım alanları belirlenebilir. İletkenlik testi Çankırı Karatekin Üniversitesi Malzeme Fiziği Laboratuvarında yer alan vakum ortamında sıcaklığa bağlı olarak iletkenlik ölçümünün yapılabildiği dört nokta dc ölçüm sistemiyle gerçekleştirilmiştir.




**Şekil 64.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %0, 1, 5 ve 10 mol $Ta^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine elektriksel iletkenlik grafiği.

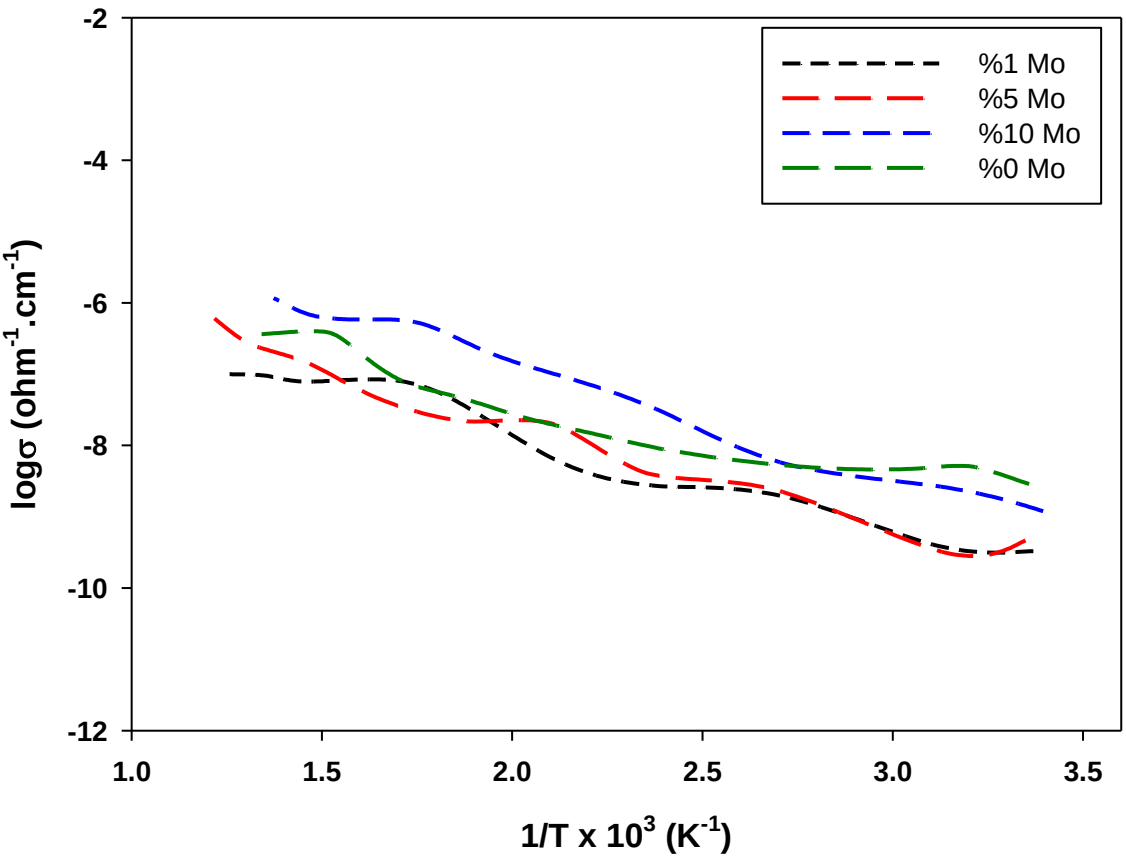
Şekil 64' de 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %0, 1, 5 ve 10 mol $Ta^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait elektriksel iletkenlik grafiği yer almakta olup sıcaklık değeri arttıkça iletkenlik değeri artmaktadır, bu ise yarı iletken malzemelerin karakteristik bir özelliğidir (*Yılmaz ve ark., 2008*). Katkısız numunelere kıyasla % 1, 5 ve 10 mol $Ta^{5+}$ katkılı ZnO örneklerinin elektriksel iletkenlik değeri daha yüksektir. Bu durumun sebebi $Ta^{5+}$ katkısının morfolojideki elektron

yoğunluğunu artırmasıdır. Şekil 64' e göre en yüksek iletkenlik değeri % 10 mol $Ta^{5+}$ katkılı numunede tespit edilmiştir.




**Şekil 65.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %1, 5 ve 10 mol $Nb^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait elektriksel iletkenlik grafiği.

Şekil 65, 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %0, 1, 5 ve 10 mol $Nb^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait elektriksel iletkenlik grafiği olup sıcaklık değeri arttıkça yine iletkenlik değeri artmaktadır. Yine % 1, 5 ve 10 mol $Nb^{5+}$ katkılı ZnO örneklerinin elektriksel iletkenlik değeri katkısız numuneye kıyasla daha yüksektir. Katkılı numunelerde ise en düşük iletkelik değeri %1 $Nb^{5+}$ katkılı ZnO numunesine aittir.




**Şekil 66.** 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %0, 1, 5 ve 10 mol $Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait elektriksel iletkenlik grafiği.

Şekil 66, 0.5 M $Zn^{2+}$ derişiminde %1, 5 ve 10 mol $Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait elektriksel iletkenlik grafiği olup sıcaklık değeri arttıkça yine iletkenlik değeri artmaktadır. En yüksek iletkelik değeri ise %10 $Mo^{5+}$ katkılı ZnO numunesine ait olup % 1 ve 5 mol $Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneklerinde iletkelik değerleri çok fazla değişiklik göstermemektedir.

Yukardaki iletkenlik sonuçları bize yüksek değerlikli metal katkılarının iletkenliğe pozitif etkide bulunduğunu göstermektedir. Şekil 10' da şemalandırılan ZnO nanoçubuklara metal katkısının $e^-$ yoğunluğuna etkisi bu pozitif etkiyi desteklemektedir. ZnO kristal örgüsü içine katkılamayla birlikte $Zn^{2+}$ iyonları ile $Ta^{5+}$, $Nb^{5+}$ ve $Mo^{5+}$ iyonları ile yer değiştirmektedir. Yük dengesini sağlamak için her bir katkı ($Ta^{5+}$, $Nb^{5+}$ ve $Mo^{5+}$) iyonuna karşılık 3 tane elektron kristal örgü içinde serbest hale geçer ve örgü içindeki serbest elektronlar nedeniyle elektriksel iletkenlik artar. Ayrıca katkı metallerinin morfolojik yapıyı değiştirmesi ve her bir metalin karakteristik özellikleri de iletkenliğini etkiler (*Çolak ve ark., 2016, Lee ve ark., 2001*).

## 5. SONUÇLAR

**1.** ZnO tohum tabakası 0.5 ve 1 M derişimde Zn(CH3COO)2.2H2O stok sol çözeltisi kullanılarak ultrasonik sprey piroliz yöntemiyle hazırlandı. Tohum tabakası sentezinde 2-metoksietanol ve etanolün en uygun çözücüler olduğuna karar verildi. Numune üretimi esnasında en uygun taban sıcaklığının 450 ve 500 ºC olduğu tespit edildi. Tohum tabakası seçiminde özellikle geçirgenlik değerinin % 80' in üzerinde olduğu numuneler tercih edildi. XRD desenlerine bakıldığında 0.5 M ve 0.1 M konsantrasyonlarında hazırlanan örneklerin kristal kalitesinin daha yüksek olduğu gözlendi. XRD analiz sonuçlarının değerlendirilmesi ile ZnO tohum tabakalarının birim hücre türünün hekzagonal (würtzit) olduğu belirlendi. FE-SEM fotoğaflarından sentezlenen tohum tabakalarının polikristal yapıda olduğu ve en uygun tohum tabakasının homojen yüzey morfolojisine sahip ve optik geçirgenliği % 80' in üzerinde olan numuneler olduğu tespit edildi.

**2.** ZnO nanoçubuk üretimi için, ZnO tohum tabakasının önemli olduğu sonucuna varıldı. Tohum tabakası hazırlanmasında, $Zn^{2+}$ ile 1:1 mol oranında monoetanolamin (MEA) gerekliliği 400 ve 450 ve 500ºC taban sıcaklığının en uygun film büyütme sıcaklık değerleri olduğu tespit edildi. Yapılan deneylerde ısıtıcı tabla ile sprey başlık arasındaki mesafe 15 cm olarak ayarlandı. Tohum tabakası üzerine yine sprey piroliz yöntemiyle ile ZnO nanoçubuklarının büyütülebilmesi için 0.5 ve 0.1 M $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ derişimi ve 1:1 mol oranında hekzametilentetramin (HMT) gerekliliği, reaksiyon sıcaklığı olarak 400°C'nin uygunluğun olduğu tespit edildi.

**3.** %1, 5 ve 10 mol $Ta^{5+}$, $Nb^{5+}$ ve $Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait FE-SEM görüntüleri yapının nanoçubuk şeklinde olduğunu göstermiştir. %5 mol $Ta^{5+}$ katkılı örnekte %1 mol $Ta^{5+}$ katkılı örneğe göre çubuklar daha kalitelidir. %1 ve 5 mol $Nb^{5+}$ katkılı numunelerde oldukça küçük çaplı nanoçubuklar oluşmuştur. $Mo^{5+}$' un katkı miktarının artmasıyla çubuklar kalem ucu veya peri bacası gibi bir görünüme sahip olmuştur. FE-SEM görüntüleri incelenirse çubuklardaki düzensizlik tohum tabakasından kaynaklabilmektedir. EDX analizi sonuçlarına göre katkı elementleri $Ta^{5+}$, $Nb^{5+}$ ve $Mo^{5+}$ yapıya girmiştir. %1, 5 ve 10 mol $Ta^{5+}$, $Nb^{5+}$ ve $Mo^{5+}$ katkılı ZnO örneklerine ait XRD desenleri hekzagonal birim hücre türünde indislenmiştir. $2\theta = 34.5°$' de yer alan şiddetli pik (0 0 2) düzlemine aittir ve bu pik ZnO filmlerinin c-ekseni doğrultusunda büyüdüğünü göstermektedir.

**4.** Proje çalışmasında hassas optimizasyon çalışmaları yapılmış olup, %1 ve %5 mol $Ta^{5+}$, $Nb^{5+}$ ve $Mo^{5+}$ içeren numunelerin daha iyi optik ve morfolojik özellikler göstermesinden dolayı bu mol oranlarına odaklanılmıştır. Yan kesit görüntüleri nanoçubuk yapılarının oluştuğunu göstermiştir. Katkılı numunelerde nanoçubuk çaplarının ~20 ila 100 nm, nanoçubuk boylarının 950 nm ile 1.450 µm aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Nanoçubukların çaplarının büyüklüğünün $Ta^{5+}$ > $Nb^{5+}$ > $Mo^{5+}$ sıralamasına göre değiştiği FE-SEM görüntüsünden anlaşılabilmektedir.

**5.** Optimize edilen %1 ve %5 mol $Ta^{5+}$, $Nb^{5+}$ ve $Mo^{5+}$ içeren numunelerin XRD desenleri hekzagonal olarak indislenmiştir, 2θ = ~ 34.5°'de yer alan (0 0 2) piklerinin şiddetli olduğu görülmektedir ve kristal kalitesi oldukça yüksektir. (0 0 2) pikinin katkı miktarına bağlı olarak değişimi incelendiğinde. Katkı yapılan $Ta^{5+}$, $Nb^{5+}$ ve $Mo^{5+}$ elementlerin katkı miktarı arttıkça (0 0 2) pikinin açı değerleri daha küçük 2θ açılarına doğru kaydığı belirlenmiştir.

**6.** Katkılı ZnO örneklerine ait UV-VIS grafikleri incelendiğinde, katkısız ZnO' ya göre bütün $Ta^{5+}$ katkılı örnekler daha yüksek optik geçirgenlik değerine sahiptir. $Ta^{5+}$ katkılı numunelerin optik geçirgenlik değerleri %87 nin üzerindedir. Nb katkılı ince filmlerin optik geçirgenlik değerleri katkısız ZnO filmine göre daha yüksektir. %1, 3 ve 5 $Nb^{5+}$ katkılı numunelerin optik geçirgenlik değeri ortalama %90' ın üzerindedir. %1 ve 3 $Mo^{5+}$ katkılı ZnO filmlerin optik geçirgenlik değeri %86 civarındadır. Katkılı filmleri kendi içerisinde kıyaslarsak; Ta ve Nb katkılı örneklerin optik geçirgenlik değerleri Mo katkılı filmlerden daha yüksektir.

**7.** Elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçlarına göre, metal katkılı ZnO nanoçubuk yapılı örneklerin katkısız ZnO örneğine kıyasla daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, genel olarak, metal katkısı miktarı arttıkça elektriksel iletkenliğin azda olsa arttığı tespit edilmiştir.

**Kaynaklar**

Alejandre E.Z., Martinez J.C., Garibo A.R., Arrieta M.L.P., Xicohténcatl R.B., Structural, electrical and optical properties of indium chloride doped ZnO films synthesized by Ultrasonic Spray Pyrolysis technique, Thin Solid Films 524 (2012) 44–49.

Antohe V.A., Mickan M., Henry F., Delamare R., Gence L., Piraux L., Self-seeded electrochemical growth of ZnO nanorods using texturedglass/Al-doped ZnO substrates, Applied Surface Science 313 (2014) 607–614.

Azimirad R., Khayatian A., Safa S., Kashi M.A., Enhancing photoresponsivity of ultra violet photodetectors based on Fe doped ZnO/ZnO shell/core nanorods, Journal of Alloys and Compounds 615 (2014) 227–233.

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 (2014) 199.

Benouis C.E., Sanchez-Juarez A., Aida M.S., Physics Properties Comparison Between Undoped ZnO and AZO, IZO Doped Thin Films Prepared By Spray Pyrolysis, Journal of Applied Sciences 7 (2007) 220-225.

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 (2011) 629-634.

Borwein D., Borwein J.M., Taylor K.F., Convergence of Lattice Sums and Madelung's Constant, Journal of Mathematical Physics 26 (1985) 2999–3009

Bouaoud A., Rmili A., Ouachtari F., Louardi A., Chtouki T., Elidrissi B., Erguig H., Transparent conducting properties of Ni doped zinc oxide thin films prepared by a facile spray pyrolysis technique using perfume atomizer, Materials Chemistry and Physics 137 (2013) 843-847.

Breedon M., Rahmani M.B., Keshmiri S.H., Wlodarski W., Zadeh K.K., Aqueous synthesis of interconnected ZnO nanowires using spray pyrolysis deposited seed layers, Materials Letters 64 (2010) 291-294.

Bu I.Y.Y., Optoelectronic properties of sol–gel derived ZnO:Co: Effect of Co concentration, Superlattices and Microstructures 75 (2014) 657–666.

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 (2010) 128–134,.

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

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

Chahmat N., Souier T., Mokri A., Bououdina M., Aida M.S., Ghers M., Structure, microstructure and optical properties of Sn-doped ZnO thin films, Journal of Alloys and Compounds 593 (2014) 148-153.

Chang H.P., Wang F.H., Chao J.C., Huang C.C., Liu H.W., Effects of Thickness and Annealing on the Properties of Ti-Doped ZnO Films by radio Frequency Magnetron Sputtering, Current Applied Physics 11 (2011) 185-190.

Cho M.Y., Kim M.S., Choi H.Y., 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) (2011) 880-884.

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 (2012) 1399–1405.

Chiba H., Mori T., Okuda S., Washio K., Thermal stability of conductive and transparent V-doped ZnO thin films, Thin Solid Films 557 (2014) 203–206.

Çolak H., Karaköse E., Tm-doped ZnO Nanorods as a TCO for PV Applications, 9th International Conference on Sustainable Energy and Environmental Protection, Kayseri (2016) Türkiye.

Ebrahimifard R., Golobostanfard M.R., Abdizadeh H., Sol–gel derived Al and Ga co-doped

ZnO thin films: An optoelectronic study, Applied Surface Science 290 (2014) 252–259.

Fang X., Peng L., Shang X., Zhang Z., Controlled synthesis of ZnO branched nanorod arrays by hierarchical solution growth and application in dye-sensitized solar cells, Thin Solid Films 19 (2011) 6307–6312.

Feng C., Yi-Ding W., Zhi Y.J., Long C.M., Yu H.L., Characterization of Ga-doped ZnO Nanorods Synthesized via Microemulsion Method, Chinese Physics Letters 26 (2009) 114203 1-3.

Gogotsi Y., Nanomaterials Handbook, CRC Press, Taylor and Francis (2006).

Guo L., Shen X., Zhu G., Chen K., Preparation and gas-sensing performance of In2O3 porous nanoplatelets, Sensors and Actuators B 155 (2011) 752–758.

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

Holmelund E., Schou J., Tougaard S., Larsen N.B., Pure and Sn-Doped ZnO Films Produced by Pulsed Laser Deposition, Applied Surface Science 197-198 (2002) 467-461.

Hosono H., Recent progress in transparent oxide semiconductors: Materials and device application, Thin Solid Films 515 (2007) 6000–6014.

Karaköse E., Çolak H., Structural and Optical Properties of ZnO Nanorods Prepared by Spray Pyrolysis Method, 9th International Conference on Sustainable Energy and Environmental Protection, Kayseri (2016) Türkiye.

Karaköse E., Çolak H., Effect of Substrate Temperature on the Structural Properties of ZnO Nanorods, 9th International Conference on Sustainable Energy and Environmental Protection, Kayseri (2016) Türkiye.

Kenanakis, G., Katsarakis, N., Koudoumas, E., Influence of precursor type, deposition time and doping concentration on the morphological, electrical and optical properties of ZnO and ZnO:Al thin films grown by ultrasonic spray pyrolysis, Thin Solid Films 555 (2014) 62–67.

Kim S., Nam G., Park H., Yoon H., Lee S.H., Kim J. S., Kim J. S., 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 of the Korean Chemical Society 34 (4), (2013) 1205-1210.

Kodu M., Arroval T., Avarma T, Jaaniso R., Kink I., Leinberg S., Savi K., Timusk M., Effect of oxygen on active Al concentration in ZnO: Al thin films made by PLD, Applied Surface Science 320 (2014) 756–763.

Lee J.B., Le H.J., Seo S.H., Park J.S., Characterization of undoped and Cu-doped ZnO films for surface acoustic wave applications, Thin Solid Films 398-399 (2001) 641-646.

Li T., Qiu H., Wu P., Wang M., Ma R., Characteristics of Ni-doped ZnO:Al films grown on glass by direct current magnetron co-sputtering, Thin Solid Films 515 (2007) 3905–3909.
Li Q., Kumar V., Li Y., Zhang H., Marks T.J., Chang R.P.H., Fabrication of ZnO nanorods and nanotubes in aqueous solutions, Chemistry of Materials 17 (2005) 1001–1006.

Liang Y.C., Liu C.C., Kuo C.C., Liang Y.C., Structural and opto-electronic properties of transparent conducting (2 2 2)-textured Zr-doped In2O3/ZnO bilayer films, Journal of Crystal Growth 310 (2008) 3741– 3745.

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 (2013) 4427-4432.

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 (2013) 39-43.

Lin J.M., Zhang Y.Z., Ye Z.Z., Gu X.Q., Pan X.H., Yang Y.F., Lu J.G., He H.P., Zhao B.H., Nb-doped ZnO Transparent Conducting Films Fabricated By Pulsed Laser Deposition, Applied Surface Science 255 (2009) 6460–6463.

Liu Y., Li Y., Zeng H., ZnO-Based Transparent Conductive Thin Films: Doping, Performance and Processing", Journal of Nanomaterials 5 (2013) 196521-196529.

Liu X., Pan K., Li W., Hu D., Liu S., Wang Y., Optical and gas sensing properties of Al-

doped ZnO transparent conducting films prepared by sol–gel method under different heat treatments, Ceramics International 40 (2014) 9931-9939.

Lucio-Lopez M.A., Luna-Arias M.A., Maldonado A., Olvera M.L., Acosta D.R., Preparation of Conducting and Transparent Indium-Doped ZnO Thin Films by Chemical Spray, Solar Energy Materials and Solar Cells 90 (2006) 733–741.

Luo J.T., Zhu X.Y., Chen G., Zeng F., Pan F., The electrical, optical and magnetic properties of Si-doped ZnO films, Applied Surface Science 258 (2012) 2177–2181.

Ma H. L., Liu Z. W., Zeng D. C., Zhong M. L., Yu H. Y., Mikmekova E., Nanostructured ZnO films with various morphologies prepared by ultrasonic spray pyrolysis and its growing process, Applied. Surface Science 283 (2013) 1006-1011.

Mahdhi H., Ayadi Z.B., Alaya S., Gauffier J.L., Djessas K., The effects of dopant concentration and deposition temperature on the structural, optical and electrical properties of Ga-doped ZnO thin films, Superlattices and Microstructures 72 (2014) 60–71.

Mahmoud W.E., Al Harbi T., Synthesis and field emission properties of nickel oxide nanoplatelets prepared by simple novel technique, Superlattices Microstructures 50 (2011) 21–25.

Mani G.K., Rayappan J.B.B., Novel and facile synthesis of randomly interconnected ZnOnanoplatelets using spray pyrolysis and their room temperaturesensing characteristics, Sensors and Actuators B 198 (2014) 125–133.

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 (2013) 5535–5543.

Marippan R., Ponnuswamy V., Ravendar M., Influence of molar concentration on the physical properties of nebulizer-sprayed ZnO thin films for ammonia gas sensor, Materials Science in Semiconductor Processing 16 (2013) 1328-1355.

Mhamdi A., Mimouni R., Amlouk A., Amlouk M., Belgacem S., Study of copper doping effects on structural, optical and electrical properties of sprayed ZnO thin films, Journal of Alloys and Compounds 610 (2014) 250–257.

Mir L.E., Ayadi Z.B., Rahmouni H., Ghoul J.E., Djessas K., Bardeleben H.J., Elaboration and characterization of Co doped, conductive ZnO thin films deposited by radio-frequency magnetron sputtering at room temperature, Thin Solid Films 517 (2009) 6007–6011.

Mrabet C., Kamoun O., Boukhachem A., Amlouk M., Manoubi T., Some physical investigations on hexagonal-shaped nanorods of lanthanum-doped ZnO, Journal of Alloys and Compounds 648 (2015) 826-837.

Myong S.Y., Baik S.J., Lee C.H., Chao W.Y., Lim K.S., Extremely Transparent and Conductive ZnO:Al Thin Films Prepared by Photo-Assisted Metalorganic Chemical Vapor Deposition (Photo-MOCVD) Using $AlCl_3(6H_2O)$ as New Doping Material, Japanese Journal of Applied Physics 36 (1997) L1078-L1081.

Nakate U.T.  R.N. Bulakhe C.D. Lokhande S.N. Kale, Au sensitized ZnO nanorods for enhanced liquefied petroleum gas sensing properties, Au sensitized ZnO nanorods for enhanced liquefied petroleum gas sensing properties, 371 (2016) 224–230.

Ngom B.D., Chaker M., Manyala N., Lo B., Maaza M., Beye A.C., Temperature-Dependent Growth Mode of W Doped ZnO Nanostructures, Applied Surface Science 257 (2011) 6226–6232.

Okuda S., Matsuo T., Chiba H., Mori T., Washio K., Conductive and transparent V-doped ZnO thin films grown by radio frequency magnetron sputtering, Thin Solid Films 557 (2014) 197–202.

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 (2011) 629-633,.

Ramirez E.B., Bizarro M., Alonso J.C., Synthesis and characterization of thin film electroluminescent devices all-prepared by ultrasonic spray pyrolysis, Thin Solid Films 548 (2013) 255–258.

Rai P., Yu Y.T., Citrate assisted hydrothermal synthesis of single crystalline ZnO nanoparticles for gas sensor application, Sens. Actuators B 173 (2012) 58–65.

Raut N.C., Mathews T., Panda K., Sundaravel B., Dash S., Tyagi A.K., Enhancement of electron field emission properties of TiO2nanoplatelts by N doping, Royal Society of Chemistry 2 (2012) 812–815.

Rodríguez J., Feuillet G., Donatini F., Onna D., Sanchez L., Candal R., Marchi M.C., Bilmes S.A., Chandezon F., Influence of the spray pyrolysis seeding and growth parameters on the structure and optical properties of ZnO nanorod arrays, Materials Chemistry and Physics 151 (2015) 378-384.

Rozati S.M., Akesteh S.H., Characterization of ZnO:Al thin films obtained by spray pyrolysis technique, Material Characterization 58 (2007) 319-322.

Shinde V.R., Gujar T.P., Lokhande C.D., Mane R.S., Han S.H., Mn doped and undoped ZnO films: A comparative structural, optical and electrical properties study, Materials Chemistry and Physics 96 (2006) 326–330.

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

Song Y., Yin W., Fernandes C., Ruda H.E., Fabrication of one-dimension ZnSe and ZnO nanostructures via anodic alumina template assisted vapor–liquid–solid growth, Thin Solid Films 548 (2013) 130-137.

Soumahoro I., Colis S., Schmerber G., Leuvrey C., Barre S., Structural, optical, spectroscopic and electrical properties of Mo-doped ZnO thin films grown by radio frequency magnetron sputtering Thin Solid Films 566 (2014) 61–69.

Sun P., Cao Y., Liu J., Sun Y., Ma J., Lu G., Dispersive SnO2nanosheets:hydrothermal synthesis and gas-sensing properties, Sensors and Actuators B 156 (2011) 779–783.

Swapna R., Kumar M.C.S., The role of substrate temperature on the properties of nanocrystalline Mo doped ZnO thin films by spray pyrolysis, Ceramics International 38 (2012) 3875–3883,.

Tabares E.G., Martin D., Garcia I, Stolle I.R., Understanding phosphorus diffusion into silicon in a MOVPE environment for III–V on silicon solar cells, Solar Energy Materials & Solar Cells 116 (2013) 61–67.

Tosun H., Ultrasonik spray pyrolysis yöntemiyle elde edilen CdO yarıiletken materyalinin flor katkısına bağlı olarak yapısal özelliklerinin incelenmesi, Anadolu Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, sayfa 329-30 (2008).

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 (2007) 7622–7626.

Wang J., Du G., Zeng R., Niu B., Chen Z., Guo Z., Porous Co3O4 nanoplatelets by self-supported formation as electrode material for lithium-ion batteries, Electrochimica Acta 55 (2010) 4805-4811.

Wang X., Tian W., Liu D., Zhi C., Bando Y., Golberg D., Unusual formation of Fe2O3 hexagonal nanoplatelets in N-doped sandwiched graphene chamber for high-performance lithium-ions batteries, Nano Energy 2 (2013) 257–267.

Wang J., Zhang W., Fabrication of CuO nanoplatelets for highly sensitive enzyme-free determination of glucose, Electrochimica Acta 56 (2011) 7510–7516.

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

Xian F., Bai W. , Xu L. , Wang X. , Li X., Controllable growth of ZnO nanorods by Seed Layers Annealing Using Hydrothermal Method, Materials Letters 108 (2013) 46–49,.

Xin M., Hu L.Z., Liu D.P., Yu N.S., Effect of Mn doping on the optical, structural and photoluminescence properties of nanostructured ZnO thin film synthesized by sol–gel technique, Superlattices and Microstructures 74 (2014) 234-241.

Xu J., Wang H., Yang L., Jiang M., Wei S., Zhang T., Low temperature growth of highly crystallized ZnO:Al films by ultrasonic spray pyrolysis from acetylacetone salt, Materials Science and Engineering: B 167 (2010) 182-186.

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

Yılmaz S., Turkoglu O., Belenli I., Measurement and properties of the ionic conductivity of b-

phase in the binary system of (Bi2O3)1-X(Sm2O3)X, Materials Chemistry and Physics 112 (2008) 472-477.

Ying X., Penghua M., Yubo D., Yanqing C., Effect of the Substrate Temperature on Crystalline and Optical Properties of ZnO Thin Films Prepared by CVD, Advanced Materials Research 881 (2011) 239-242.

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

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 (2009) 9748-9753.

Yu K., Chen J., Enhancing Solar Efficiencies through 1-D Nanostructures, Nanoscale Research Letters 4 (1) (2009) 1-10.

Zhang C., Chen X.L., Geng X.H., Tian C.S., Huang Q., Zhao Y., Zhang X.D., Temperature-dependent growth and properties of W-doped ZnO thin films deposited by reactive magnetron sputtering, Applied Surface Science 274 (2013) 371–377.

Zhang H., Lei C., Liu H., Yuan C., Low-temperature deposition of transparent conducting ZnO:Zr films on PET substrates by DC magnetron sputtering, Applied Surface Science 255 (2009) 6054–6056.

# TÜBİTAK
# PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

| | |
|---|---|
| Proje Yürütücüsü: | Doç. Dr. ERCAN KARAKÖSE |
| Proje No: | 115F045 |
| Proje Başlığı: | Yüksek Değerlikli Metal Katkılı Zno İnce Filmlerinin Ultrasonik Sprey Piroliz Yöntemi Ile Üretilmesi, Elektriksel Ve Optik Özelliklerinin Belirlenmesi |
| Proje Türü: | 3001 - Başlangıç AR-GE |
| Proje Süresi: | 24 |
| Araştırmacılar: | |
| Danışmanlar: | HAKAN ÇOLAK |
| Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: | ÇANKIRI KARATEKİN Ü. FEN F. FİZİK B. |
| Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: | 01/06/2015 - 01/06/2017 |
| Onaylanan Bütçe: | 101000.0 |
| Harcanan Bütçe: | 73092.09 |
| Öz: | Bu proje çalışmasında, ultrasonik sprey piroliz kaplama yöntemiyle mikroskop camı üzerine % 1-5 mol oranlarında Nb, Mo ve Ta metalleri ile katkılanmış bir boyutlu (1D) ZnO nanoyapılı ince filmlerinin sentezlenmesi gerçekleştirildi. Elde edilen katkısız ve Nb, Mo ve Ta metal katkılı ZnO numunelerinin kristalografik özellikleri x-ışınları difraksiyon (XRD) yöntemi ile analiz edildi. Yapılan XRD analizine göre numunelerin kafes yapısının hekzagonal (würtz) birim hücre türüne ait olduğu tespit edildi. XRD piklerine göre kristallerin c-ekseni (0 0 2) doğrultusunda büyüdüğü anlaşıldı. Ayrıca a ve c birim hücre sabitlerinin % 1-5 mol stokiyometrik aralığında katkı miktarına bağlı olarak arttığı tespit edildi. Elde edilen ince filmlerin morfolojik özellikleri ise taramalı elektron mikroskobu (SEM/FE-SEM) ile incelendi. SEM/FE-SEM fotoğraflarından, katkısız ve Nb, Mo ve Ta katkılı ZnO ince filmlerinin c ekseni doğrultusunda nanoçubuk yapısına sahip olduğu gözlendi. SEM/FE-SEM? e bağlı x-ışınları spektroskopisi (EDX) analiz sonuçlarına göre üretilen filmlerde Nb, Mo ve Ta katkı metallerinin varlığı belirlendi. ZnO nanoçubuk yapılı katkısız ve metal katkılı ince filmlerin optik geçirgenlikleri mor ötesi/görünür bölge spektrofotometresi (UV/VIS) ile 300-1000nm dalga boyu aralığında ölçüldü. Üretilen filmlerin yüksek derecede optik geçirgenliğe sahip olduğu gözlendi. Katkısız ve metal katkılı ZnO nanoçubuk ince filmlerinin elektriksel iletkenlikleri oda sıcaklığı ile 300°C aralığında dört nokta dc yöntemi ile ölçüldü. Nb, Mo ve Ta metal katkılı ZnO numunelerinin elektriksel iletkenlik değerlerinin katkısız ZnO numunelerine göre daha yüksek olduğu belirlendi. |
| Anahtar Kelimeler: | Fotovoltaik (PV), 1D nanoyapı, metal katkılı ZnO, sprey piroliz kaplama yöntemi |
| Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?: | Hayır |

TÜBİTAK