

**NANO YAPILI ZnO FİLMİNİN SOL JEL
YÖNTEMİ
İLE FARKLI HAZIRLAMA
PARAMETRELERİNE
BAĞLI OLARAK ELDE EDİLMESİ
VE FİZİKSEL KARATERİZASYONU**

Koray GÖRGÜN

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Ağustos-2011

Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 061039 ve 081029

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Koray GÖRGÜN'ün "Nano Yapılı ZnO Filminin Sol Jel Yöntemi İle Farklı Hazırlama Parametrelerine Bağlı Olarak Elde Edilmesi ve Fiziksel Karakterizasyonu" başlıklı Fizik Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 12.07.2011 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

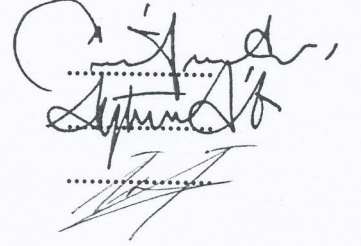
Adı-Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı) : Doç. Dr. Müjdat ÇAĞLAR

Üye : Prof. Dr. Aytuç ATEŞ

Üye : Doç. Dr. Turgay TAY



Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET**Yüksek Lisans Tezi****NANO YAPILI ZnO FİLMİNİN SOL JEL YÖNTEMİ İLE
FARKLI HAZIRLAMA PARAMETRELERİNE BAĞLI
OLARAK ELDE EDİLMESİ VE FİZİKSEL KARAKTERİZASYONU****Koray GÖRGÜN****Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı****Danışman: Doç. Dr. Müjdat ÇAĞLAR****2011, 65 sayfa**

Bu çalışmada, sol jel döndürerek kaplama metodu kullanılarak farklı sıcaklık ve pH değerlerinde nano yapıli ZnO filmleri cam tabanlar üzerine elde edilmiştir. Elde edilen nano yapıli ZnO filmlerinin yapısal, optik ve morfolojik özellikleri üzerine sıcaklık ve pH'in etkisi araştırıldı. X-ışını kırınım desenlerinden yararlanarak filmlerin yapılanma katsayısı (TC) ve ortalama tanecik boyutu değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen filmlerin polikristal yapıya ve (002) tercihli yönelime sahip oldukları belirlenmiştir. Absorpsiyon spektrumlarında yaklaşık 390nm dalgaboyu değerinde keskin bir absorpsiyon gözlenmiştir. Görünür bölgede tüm filmlerin yaklaşık olarak %85 geçirgenliğe sahip oldukları gözlenmiştir. Optik absorpsiyon çalışmalarından filmlerin direkt bant geçişli olduğu ve yasak enerji aralığı değerlerinin 3,23-3,29 eV arasında olduğu bulunmuştur. 50°C sıcaklıkta elde edilen filmlerin artan pH değerine bağlı olarak yasak enerji aralıklarının artma eğiliminde olduğu gözlenmiştir. Nano yapıli ZnO filmlerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu kullanılarak, üç farklı büyütmede incelenmiştir. 50°C sıcaklıkta elde edilen filmlerin pH değişiminden fazla etkilenmediği, yüzey homojenliğinin genelde korunduğu ve artan pH değerine bağlı olarak tanecik boyutlarında azalma olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: ZnO, Sol jel, Döndürerek Kaplama Metodu, Tanecik Boyutu, Yasak Enerji Aralığı.

ABSTRACT
Master of Science Thesis

**DEPOSITION OF NANOSTRUCTURE ZnO FILM
DEPENDING ON THE DIFFERENT PREPARATION CONDITIONS
USING SOL GEL METHOD AND
ITS PHYSICAL CHARACTERIZATION**

Koray GÖRGÜN

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Departments of Physics**

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Müjdat ÇAĞLAR

2011, 65 pages

In this work, nanostructure ZnO films were deposited onto the glass substrates at different temperatures and pH values by using the sol gel spin coating method. The influence of temperature and pH on the structural, optical and morphological properties of the nanostructure ZnO films were investigated. The texture coefficient (TC) and the average crystallite size were calculated using the XRD patterns of the ZnO films. The films have a polycrystalline structure and (002) preferred orientation. A sharp increase was observed in the absorption spectra of the films at about 390nm. All the films showed an average transmittance of 85% in the visible region. The optical band gaps of the nanostructure ZnO films were determined by using the analysis of optical absorption spectra. The direct allowed optical band gaps of the films were found to be between 3.23 and 3.29eV. It was observed that the optical band gaps of the ZnO films obtained at 50°C temperature tended to increase with increasing the pH value. The surface morphology of the nanostructure ZnO films were investigated by using scanning electron microscopy (SEM) at three different magnifications. It was observed that the films deposited at at 50°C temperature was not more affected by the change pH value, the homogeneity of the surface is usually protected and the crytallite size decreased with increasing the pH value.

Key Words: ZnO, Sol gel, spin coating method, crystallite size, Optical, band gap.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde yardımlarını ve bilimsel katkılarını gördüğüm değerli hocam Doç. Dr. Müjdat ÇAĞLAR'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmamın her aşamasında yardım ve desteklerini gördüğüm Doç. Dr. Yasemin ÇAĞLAR ve Doç. Dr. Saliha ILICAN hocalarıma teşekkürlerimi sunarım. Laboratuvar çalışmalarımnda büyük bir sabırla yardımlarını esirgemiyen Araş. Gör. Seval AKSOY'a teşekkür ederim.

Anneme ve babama tüm hayatım boyunca verdikleri destek için ve Sevgili eşim Dr. Kamuran GÖRGÜN'e gösterdiği sabır, anlayış ve bilimsel katkıları nedeniyle en içten teşekkürlerimi sunarım.

Koray GÖRGÜN

Ağustos 2011

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	2
1.1. Sol Jel Yöntemi.....	2
1.2. Hidroliz ve Yoğunlaşma Reaksiyonları.....	4
1.3. Bir Çözeltideki Homojen Çekirdek Oluşumu.....	6
1.4. Hidroliz Kuvveti.....	7
1.5. Çekirdek Yapının Büyümesine Etki Eden Faktörler.....	9
1.5.1. Anyon ve katyonların kontrolü.....	9
1.5.2. Sıcaklığın değiştirilmesi.....	10
1.5.3. İki Farklı Bölümde Reaksiyonların Gerçekleştirilmesi.....	10
1.6. Kristal Büyümesi.....	10
1.6.1. Amorf parçacıkların büyümesi ve kristal kusurlarının önemi.....	11
1.7. Katyon ve Anyon Tipinin Etkisi.....	14
1.8. Peptizasyon.....	15
1.9. Temel Parçacıkların Oluşması.....	16
2.10. Sol'lerin Kararlılığı.....	17
2.11. Jel Oluşumu.....	23
2.11.1. Flory – Stockmayer Modeli ve jel point.....	23
2.11.2. Percolation Modeli.....	24
2.12. Jellerin Özellikleri ve Sınıflandırılması.....	27
2.13. Sol Jel Yönteminin Uygulamaları.....	28

2.13.1. Kaplama ve ince film.....	28
2.13.2. Döndürme (spinning) tekniği ile film kaplama.....	28
3. ÇİNKO OKSİDİN ÖZELLİKLERİ	30
3.1. ZnO'nun Genel Özellikleri.....	30
4. LİTERATÜRDEKİ ÇALIŞMALAR	33
5. ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI VE DENEYİN YAPILIŞI	36
6. DENEY SONUÇLARI	37
6.1. Elde Edilen Nano Yapılı ZnO Filmlerin Kalınlıkları.....	37
6.2. Elde Edilen Nano Yapılı ZnO X-Işınları Kırınım Analizleri.....	38
6.3. Elde Edilen Nano Yapılı ZnO Filmlerinin Temel Absorpsiyon Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları.....	43
6.4. Elde Edilen Nano Yapılı ZnO Filmlerinin Yüzey Morfolojileri.....	50
7. SONUÇ VE TARTIŞMA	60
KAYNAKLAR	62

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.3.1. Çözünen konsantrasyonu ile orantılı çekirdek oluşumu ve büyüme oranı	6
2.4.1. Çözünen konsantrasyonun zamana bağlı olarak çekirdek oluşumu ve büyüme grafiği.....	8
2.4.2. a) kolloid parçacıkların sıvı içinde ki durumu b) sıvı içindeki yoğunlaşmayı takip eden ilk çekirdek oluşumları c) çekirdeklerin büyüyerek kristal oluşturmaları [9]	8
2.6.1. Farklı noktasal kristal kusurlarını gösteren temsili çizim (1)boşluk; (2) kendi cinsinden atom ya da molekülün yerdeğiştirmesi ile oluşan kusur (3) safsızlık atom ya da molekülünün yapı içine sıkışması ile oluşan kusur. (4),(5) safsızlık atom ya da molekülünün temel kristal atomunun yerini alması ile oluşan kusur.....	12
2.6.2. Bir iyonik kristal içindeki kusurların temsili gösterimi.....	12
2.6.3. Köşe kusurunun temsili bir çizimi.....	13
2.6.4. (a) vida kusurunun temsili çizimi (b) Çizimdeki vida görüntüsünden dolayı vida kusuru olarak adlandırılır.....	13
2.6.5. Tanecik (grain) sınırı.....	14
2.10.1. Parçacık etrafındaki elektrostatik tabaka oluşumu [5].....	19
2.10.2. Küresel parçacıklar arasındaki etkileşimi gösteren temsili çizim [5].....	20
2.10.3. İki küresel parçacık arasındaki etkileşim enerjisinin mesafeye bağlı değişimini [5].....	21
2.11.1. Flory Stockmayer modeli (FS modeli kapalı yapıların açıklanmasında bulunmamıştır.)[5]	24
2.11.2. Tek düzlem üzerinde geometrik bağlantıları gösteren temsili çizim [5].....	25
2.13.2.1. a) Çözeltinin kaplama yapılacak yüzey üzerinde konulması (deposition) b) Hızlı döndürme işlemi (spin-up), döndürme işleminin durdurulması (spin-off) c) Buharlaştırma (evaporation) [26].....	29

3.1. a) Hegzagonal (Wurtzit) kristal yapısı, b) ZnO kristal yapısı [27].....	30
6.2.1. 27 °C sıcaklık değerindeki çözültiden elde edilen ZnO filmleri için farklı pH değerlerindeki XRD spektrumu.....	40
6.2.2. 50 °C sıcaklık değerindeki çözültiden elde edilen ZnO filmleri için farklı pH değerlerindeki XRD spektrumu.....	41
6.2.3. 80 °C sıcaklık değerinde ki çözültiden elde edilen ZnO filmleri için farklı pH değerlerinde ki XRD spektrumu.....	42
6.3.1. 27 °C sıcaklık değerindeki çözültiden elde edilen nano yapılı ZnO filmleri için farklı pH değerlerindeki temel absorpsiyon spektrumu.....	43
6.3.2. 50 °C sıcaklık değerindeki çözültiden elde edilen nano yapılı ZnO filmleri için farklı pH değerlerindeki temel absorpsiyon spektrumu.....	44
6.3.3. 80 °C sıcaklık değerindeki çözültiden elde edilen nano yapılı ZnO filmleri için farklı pH değerlerindeki temel absorpsiyon spektrumu.....	45
6.3.4. 27 °C sıcaklıkta farklı pH değerlerinde, dalgaboyuna karşı geçirgenlik spektrumu.....	46
6.3.5. 50 °C sıcaklıkta farklı pH değerlerinde, dalgaboyuna karşı geçirgenlik spektrumu.....	46
6.3.6. 80 °C sıcaklıkta farklı pH değerlerinde, dalgaboyuna karşı geçirgenlik spektrumu.....	47
6.3.7. 27 °C sıcaklıkta farklı pH değerlerinde, $(\alpha hv)^2$ 'nin hv 'ye göre değişimi.....	48
6.3.8. 50 °C sıcaklıkta farklı pH değerlerinde, $(\alpha hv)^2$ 'nin hv 'ye göre değişimi.....	48
6.3.9. 80 °C sıcaklıkta farklı pH değerlerinde, $(\alpha hv)^2$ 'nin hv 'ye göre değişimi.....	49
6.4.1. 27 °C sıcaklıkta farklı pH değerlerinde elde edilen nano yapılı ZnO filmlerinin düşük büyütmede SEM görüntüleri.....	51
6.4.2. 50 °C sıcaklıkta farklı pH değerlerinde elde edilen nano yapılı ZnO filmlerinin düşük büyütmede SEM görüntüleri.....	52
6.4.3. 80 °C sıcaklıkta farklı pH değerlerinde elde edilen nano yapılı ZnO filmlerinin düşük büyütmede SEM görüntüleri.....	53
6.4.4. 27 °C sıcaklıkta farklı pH değerlerinde elde edilen nano yapılı ZnO filmlerinin 100.000 büyütmede SEM görüntüleri.....	54

6.4.5. 50°C sıcaklıkta farklı pH değerlerinde elde edilen nano yapılı ZnO filmlerinin 100.000 büyütmede SEM görüntüleri.....	55
6.4.6. 80 °C sıcaklıkta farklı pH değerlerinde elde edilen nano yapılı ZnO filmlerinin 100.000 büyütmede SEM görüntüleri.....	56
6.4.7. 27 °C sıcaklıkta farklı pH değerlerinde elde edilen nano yapılı ZnO filmlerinin 500.000 büyütmede SEM görüntüleri	57
6.4.8. 50 °C sıcaklıkta farklı pH değerlerinde elde edilen nano yapılı ZnO filmlerinin 500.000 büyütmede SEM görüntüleri.....	58
6.4.9. 80 °C sıcaklıkta farklı pH değerlerinde elde edilen nano yapılı ZnO filmlerinin 500.000 büyütmede SEM görüntüleri.....	59

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.7.1. Farklı moleküllerin oluşturduğu kristallerin şekillerini	15
3.1.1. 300K’de ZnO’in bazı temel özellikleri.....	31
6.1.1. Elde edilen nano yapılı ZnO filmlerin kalınlık değerleri.....	37
6.2.1. Farklı sıcaklık ve pH değerlerindeki nano yapılı ZnO filmlerine ait, tanecik boyutu, 2θ , dhkl, , TC değerleri.....	39
6.3.1. Farklı sıcaklık ve pH değerlerinde elde edilen ZnO filmlerinin yasak enerji aralıkları.....	49

1. GİRİŞ VE AMAÇ

İnce film oluşum mekanizmasının karmaşık yapısı uzun yıllardır anlaşılmaya çalışılsa da bu olayın kesin mekanizmaları halen tam olarak çözülebilmemiş değildir. Bu nedenle yapılan deneysel çalışmalarla film oluşumu ve buna bağlı olarak optik, elektriksel, özelliklerinde ki değişmelerin nasıl olacağı araştırılmaktadır.

Sol Jel yöntemini kullanılarak film oluşturulması geniş uygulamaları olan bir alandır. Bu teknoloji halen son sınırlarına varmamıştır. Sol Jel yönteminin uygulanmasında sahip olduğu değişken miktarı göz önüne alındığında da uzun yıllar daha bu alanda çalışmaların yapılacağı kesindir.

Bu çalışmadaki amacımız farklı sıcaklık ve pH değerlerinde hazırlanan çözeltiler oluşturarak sol jel döndürerek kaplama metoduyla ZnO filmlerini elde etmektir. Ayrıca elde edilen filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özelliklerine çözelti sıcaklığı ve pH değerinin etkisini incelemektir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Sol Jel Yöntemi

Sol Jel işlemi en basit anlamı ile alkoksitlerden jel sentezleme (elde etme) işlemidir [1,2].

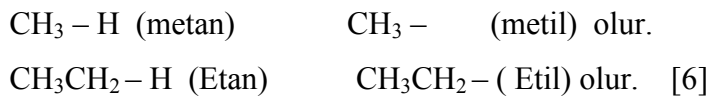
Bir diğer tanım olarak kolloidal parçacıkların büyümesi yoluyla, yani bir araya gelmesi yoluyla jel oluşumunun sağlandığı işlemidir. Sol Jel işlemi, sistemden çözücünün uzaklaştırılması ile başlangıç malzemelerinin (elde edilmek istenen malzemenin) bir çözelti ya da süspansiyonunda kullanışlı bir ürün olarak ortaya çıkması işlemi olarak ta tanımlanabilir [3].

Bir sol bir sıvı içinde ki kararlı çözeltiye ait kolloidal parçacıklardır. Sol parçacıkların olabilmesi için, sol'ü oluşturan katı parçacıkların etraflarındaki sıvıdan daha yoğun olması gereklidir. Kolloidal sol taneciklerinin boyutu 2nm ile 0,2µm arasındadır [1, 4]. Eğer kolloidal parçacıklar bir sıvı içinde değil de bir gaz içinde iseler bu yapıya aerosol denir. Tüm bu çeşit taneciklerin oluşumu seramik materyallerin yapımında kullanılabilir [3].

Sol Jel işleminde, precursorslar (başlangıç bileşikleri ya da tuzları), metal veya metalloid elementler çevresindeki çeşitli ligandlar yardımıyla kolloidal parçacıklar yani sol'ler oluşturulur. Örneğin Alüminyum Oksit elde etmek için organik tuz olarak $Al(OC_4H_9)_3$ ve inorganik (karbon içermez) tuz olarak $Al(NO_3)_3$ kullanılır. Burada $Al(OC_4H_9)_3$ alkoksit yapılarıdır ve sol jel yönteminde çok sık olarak kullanılır [3].

Alkoksit yapı içindeki karbon atomlarının aralarındaki bağlar, bağ türlerine göre ele alınabilir. Eğer karbon-karbon bağlarının tümü tekli bağ yapmışlarsa bu tür hidrokarbonlara alkan'lar, karbon-karbon ikili bağ yapmış ise hidrokarbonlara alken'ler, karbon-karbon üçlü bağı içerenlere ise alkin'ler denir. Alkan'ların genel formülü C_nH_{2n+2} 'dir [6].

Eğer bir alkan'dan bir hidrojen atomu uzaklaştırırsak alkil grubu elde edilir. Bu alkil gruplarının isimleri -il ile biter . Buna göre;



Burada CH₃ metil ve CH₃CH₂ etil'in birer bağ yapma kapasiteleri halen vardır.

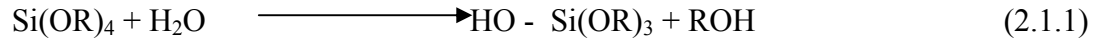
Yukarıdaki alkil grublarına bir hidroksil grubu eklenirse (OH) ,methanol (CH₃OH) veya ethanol (C₂H₅ OH) elde edilir [6].

Bu tanımlara göre bir alkoksit bir alkoldeki hidroksil grubundan (OH) dan bir protonun kaldırılması bir ligand oluşturur, ya da kendisi yani alkoksit bir ligandır .

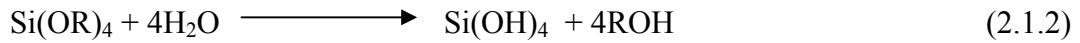
Metal alkoksitler metal organik bileşiklerin oluşturduğu ailenin üyelerindedir. Alkoksitler metal ya da metalloid atomları ile bileşik yapan birer organik ligand'dırlar.

Metal alkoksitler çok kullanılan, popüler başlangıç çözeltileridir, çünkü bunlar su ile kolayca reaksiyona girebilirler [5].

Aşağıdaki reaksiyon hidroliz reaksiyonu olarak tanımlanır.



Bu denklemde R bir protonu ya da diğer ligandları temsil eder. Eğer R bir alkil ise OR bir alkoksil grubunu temsil eder. ROH bir alkoldür. Burada başlangıçta kullanılan suyun miktarı önemlidir, eğer çok miktarda su kullanılırsa tüm OR grupları OH 'larla yerdeğiştirir. Bu durum aşağıda gösterilmiştir [5].



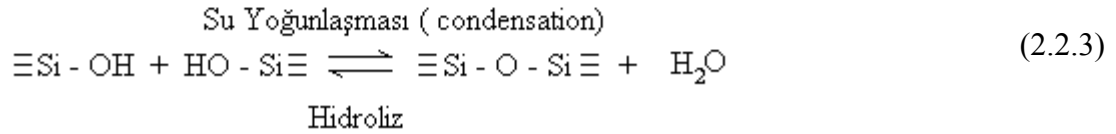
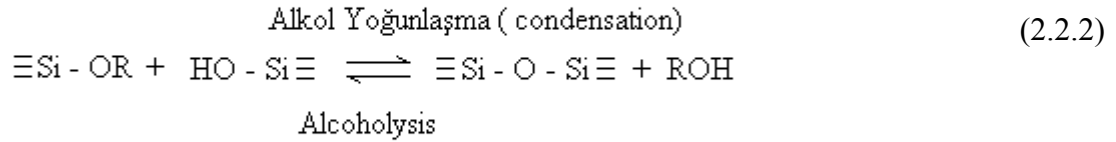
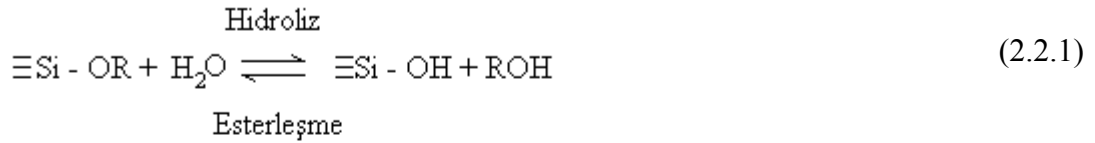
Sol jel yönteminde temel aşamalar kısaca;

- metal alkoksit precursorların hazırlanması,
- bunların bir çözücüde çözülmesi sonucu sol'lerin oluşması,
- ve ardından sol parçacıklar arasındaki etkileşimi ile jel yapıların oluşmasıdır.

Bu aşamalar temelde iki kimyasal reaksiyon etkisi ile olur. Bu hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonudur. Bu reaksiyonların sol jel yöntemi açısından detaylı incelemesi Si ve Al için yapılmış ve yöntemin açıklanmasında bu iki element üzerine yapılan detaylı çalışmalar diğer elementler üzerine yapılan çalışmalara rehberlik etmektedir.

2.2. Hidroliz ve Yoğunlaşma Reaksiyonları

Silisyum jel'ler sıklıkla bir mineral asit (HCl) ya da bir bazın (NH₃) katalizör görevi gördüğü, hidrolize olmuş monomer hydrolyzing monomeric, tetrafunctional alkoksit precursorlar tarafından sentezlenirler. Sol jel yöntemi genel olarak üç reaksiyon ile gerçekleşir. Bu reaksiyonlar aşağıda sırasıyla verilmiştir.



Burada R bir alkil grubudur. Denklem (2.2.1)'deki hidroliz reaksiyonunda (OR) alkoksit grubu (OH) grubu ile yer değiştirir.

Genellikle silisyum gruplarını içeren yoğunlaşma reaksiyonlarında (Si–O–Si) bağları oluşurken ürün olarak ROH alkol (denklem(2.2.2)) veya su (denklem (2.2.3)) açığa çıkar.

Buradaki hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarının hızları su miktarı, katalist tipi, çözücü konsantrasyonu ve sıcaklığı gibi faktörlerden etkilenir ki, bu durum film oluşumu için kullanılan yöntemde birer değişken olarak rol oynamaktadır [5, 7].

Katı parçacıklar, çekirdek oluşumu ve büyüme ile meydana gelir. Büyük katı parçacıkların oluşumu için;

-Hidroliz

-Yoğunlaşma

-Çekirdek oluşumu

-Büyüme

şeklinde bir sıralama belirlenebilir.

Bu tür olayların bu şekilde sıralanması her zaman olayın böyle gerçekleştiği anlamını taşımaz. Kimyasal reaksiyonlarda bu katı parçacıklar, başlangıçta tek tek yapıların birleşerek meydana gelmesi gibi, polimerik bileşiklerin benzer şekilde birleşerek katı parçacıkları oluşturması şeklinde de olabilmektedir.

Katı parçacıklar, kontrolsüz hidroliz sonucu ürünler veya tozlar ile heterojen çekirdek yapısını oluşturabilir. Bu durumda kaliteli bir ürün elde etme ihtimali azdır.

Burada elde edilmek istenen tanecik özellikleri temelde ;

- 0,1 mikro metre ile 1 mikro metre büyüklüğünde,
- parçacık ölçülerinin belli sınırlarda kalması,
- küreye benzer bir yapının ya da küre özelliklerini içeren bir geometri içermesi,
- toplanma aşamasında olmayan bağımsız parçacık yapısında olması şeklindedir.

Bu istenen parçacık özelliklerini elde etmek için heterojen çekirdek oluşumundan uzak kalmak gerekmektedir. Bunun için ise başlangıçta ultra filtreleme ile dış katı parçacıkların ortamdan uzaklaştırılmaları gereklidir. Buna ek olarak parçacıkların oluşumu aşamasında başarılı bir şekilde kinetik adımların kontrol edilmesi de önemlidir.

Katı parçacıkların bir sıvı içinde oluşturulması olayı çoğu zaman kimyasal çökeltme işlemi olarak adlandırılır. Bu işlem 1935 yılında Ewel ve Insley tarafından araştırılmıştır. Ewel ve Insley, her kimyasal kompleksin hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları ile oluşumunda bir çok değişkene bağlı olarak limit durum olduğunu göstermişlerdir. Bu değişkenlerden biriside çözelti

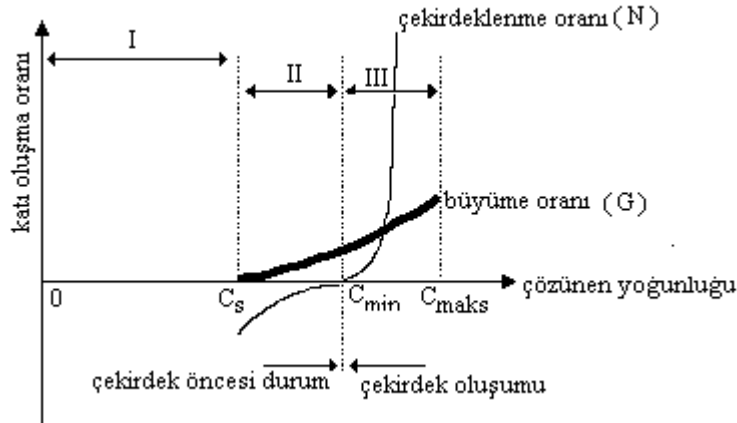
konsantrasyonundaki pH'ın değişimidir. Kompleks oluşununun aşırı şekilde olması çözünebilme limiti olmakta ve bu durumda da çözültide çökelme meydana gelmektedir [5, 8].

Faz dönüşümlerinde gerçekteşen olayları Gibbs, iki temel kinetik işlem ile tanımlamıştır. Bunlardan ilki çekirdek oluşumu ve büyüme olarak adlandırılır. Bu aşama küçük hacimli yapıların bir araya gelmesini içerir. İkinci aşamada, spinodal ayrışma/bölünmedir. İlk aşamada bir araya gelen küçük hacimli yapıların daha büyük hacimli yapılara dönüşmesi olarak tanımlanır. Genel olarak çözücü içerisindeki katı parçacıkların oluşması işlemi, çekirdek oluşumu ve büyüme işlemlerini her zaman içerir [1].

2.3. Bir Çözültideki Homojen Çekirdek Oluşumu

İki sıvı ani bir şekilde karıştırıldığında, parçacıkların oluşumuna neden olan maddelerin etkileşimi her zaman düzenli değildir. Tek tek dağılmış olan yapılar çekirdek oluşumu ve büyüme için gereklidir. Bunlar göz önüne alınarak genel olarak denilebilir ki, homojen çekirdek oluşumunu gerçekteşirmek için çözülti içinde tek tek dağılmış parçacıkların olması şarttır. Bu durumun hidroliz tepkimesindeki kuvvetlerle olduğuna ilk olarak Matijevic [1] dikkat çekmiş ve bunu sağlamak için de, yani tek tek dağılmış yapıları elde ederek homojen çekirdek oluşumunu elde etmenin, anyon ve katyonların kontrollü bir şekilde açığa çıkmasının sağlanmasıyla olabileceğini göstermiştir.

Homojen çekirdek oluşum grafiği aşağıda gösterilmektedir.



Şekil 2.3.1. Çözünen konsantrasyonu ile orantılı çekirdek oluşumu ve büyüme oranı

Bu grafikte ;

G : büyüme oranı

N : çekirdek oluşum oranı

C : çözünen türlerin maddelerin konsantrasyonu

C_s : çözünebilirlik limiti

C_{min} : çekirdek oluşumu için gerekli olan minimum doyum konsantrasyonudur.

C_{maks} : maksimum konsantrasyon

Çekirdek oluşumu için gerekli minimum doyum konsantrasyonu $C_{min} > C_s$ noktasından itibaren başlar. Bu değerden sonra grafikte de görüldüğü gibi çekirdek oluşumu başlamakta, bunun öncesinde herhangi bir çekirdek oluşumu gözlenmemektedir.

Oluşan bileşiklerin yapısı, çözeltilinin niteliğine bağlıdır. Büyümenin olabilmesi için çözeltilinin minimum doyum noktasına ulaşması gereklidir. Büyüme ve çekirdek oluşumu oranının hızı birine göre diğerinde az ya da çok olabilir. Çekirdek oluşum bölgesi II. bölgedir ve bu bölge aynı zamanda büyümenin de olduğu bölgedir.

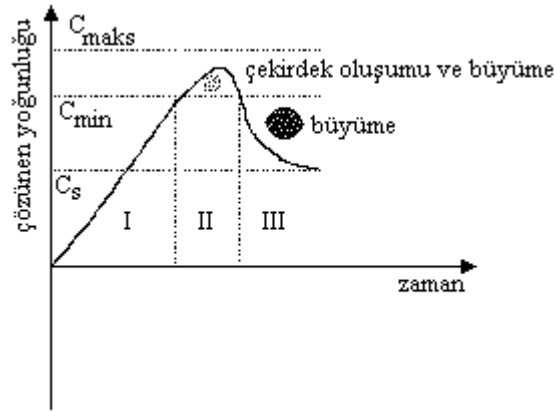
Eğer büyüme oranı çekirdek oluşumu ile karşılaştırıldığında daha düşük ise $C_s < C_{min}$ dur. Bu durumda çekirdek oluşumu dikkat çekici miktarda fazla olurken büyüme olayı neredeyse hiç gerçekleşmez.

Çekirdek oluşum zamanı çok kısa bir zaman diliminde gerçekleşir. Çekirdek oluşumu durduğu zaman büyüme işlemi durmamaktadır (Şekil 2.3.1.).

2.4. Hidroliz Kuvveti

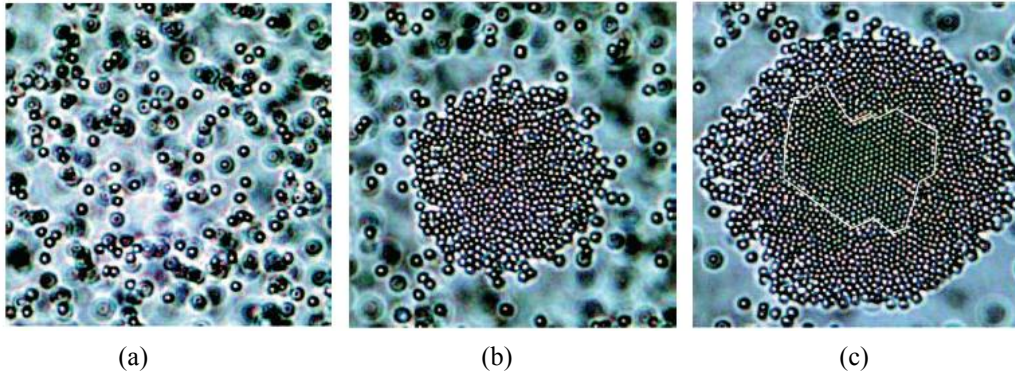
Hidroliz kuvveti tekniği Matijevic tarafından önerilmiştir. Başlangıç çözeltilisinden oluşan çözelti yeteri kadar bekletildiğinde çekirdek oluşumu kendiliğinden gerçekleşir. Bileşik oluşumu minimum doyum konsantrasyonundan sonra gerçekleşir [1].

Çekirdek oluşumu C_{min} seviyesinde gerçekleşir. Çekirdek oluşumu ve büyüme Şekil 2.4.1.'de gösterilmiştir. Çekirdek oluşumuna kadar artan çözünenin yoğunluğu, çekirdek oluşumunda sonra azalmaya başlamıştır.



Şekil 2.4.1. Çözünen konsantrasyonun zamana bağlı olarak çekirdek oluşumu ve büyüme grafiği

Şekil 2.4.1.'den de görüldüğü gibi çözünmüş konsantrasyonu çekirdek oluşumundan hemen sonra azalmakta ve büyüme devam ettikçe çözünmüş yoğunluğu zamanla azalmaktadır. Bu noktadan sonra büyüme işlemi devam etmektedir. Çekirdek oluşumu kolloid parçacıkların oluşumu ve ardından kristal büyümesini temsilen Şekil 2.4.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.4.2. a) Kolloid parçacıkların sıvı içindeki durumu b) Sıvı içindeki yoğunlaşmayı takip eden ilk çekirdek oluşumları c) Çekirdeklerin büyüyerek kristal oluşturmaları [9].

Başlangıç çözeltisinin konsantrasyonu uygun değerde seçilmek zorundadır. Bu durumdaki çözeltilerde kısa zamanda çekirdek oluşumu gerçekleşir. Bu şekilde hazırlanmış çözeltilerde tüm çekirdekler benzer şekilde büyürler. Sıklıkla başlangıç çözeltileri metal tuzlarından hazırlanır ve bunlarda hidroliz reaksiyonu ile anyonlara bağlı olarak oluşan çekirdeklerin oluşturduğu kompleksleri oluşur. Son yapı büyük oranda çözelti içindeki anyon ve iyonik

kuvvetlerin değişimi ile ilgilidir. Bu oluşan yapıya ait parçacık boyutu, şekli, ve oluşumu büyük oranda anyon tipine ve iyon kuvvetine bağlıdır.

Eğer kullanılan başlangıç çözeltilisinin yoğunluğu az olursa bu durumda bileşiklerin ve çekirdek oluşumunun gerçekteşmesi için biraz daha fazla zamana ihtiyaç vardır.

Bileşiklerin oluşmasında bir diğer etken de kinetik oluşumun yavaşlatılmasıdır. Ancak bunun gerçekteşmesi için daha kararlı bir termodinamik yapı gereklidir. Bu termodinamik kararlılık her tür farklı çekirdek büyümesi için farklı bir değerde olacaktır. Bu durum elde edilen parçacıkların kristal yapısına da etki edecektir [1, 5, 10].

2.5. Çekirdek Yapının Büyümesine Etki Eden Faktörler

Oluşan ya da oluşacak olan çekirdekler ve oluşan bu çekirdek yapının büyümesi bazı temel faktörlere bağlıdır.

2.5.1. Anyon ve katyonların kontrolü

Anyonların istenilen miktarında olması sağlanabilir. Benzer şekilde katyonların ayrılması da kontrol edilebilir. Uygun kimyasal ayraçlar kullanılarak uygun olan iyon açığa çıkarılabilir. Örneğin, şelat bileşikleri ile sitrik asitin tuzu veya formaldehit (H_2CO) oluşturulabilir. Su bir OH^- kaynağıdır, tiyosetamit (C_2H_5NS) ise bir S^{2-} kaynağıdır. İstenen anyon ya da katyonlar kimyasal reaksiyon yoluyla, bir kaynaktan (yukarıda belirtildiği gibi) temin edilebilir. Bu etki benzer şekilde bir kimyasal ayraç eklenerek olabileceği gibi ayrıca ortam pH değerinin ayarlanması ile ya da sıcaklık ayarlanması ile de elde edilebilir [1, 11, 12].

2.5.2. Sıcaklığın değiştirilmesi

Sıcaklık değiştirildiği zaman çözeltilerde çözünen kısmın yoğunluğu değişmektedir. Bu değişim aynı zamanda çözeltilerin çözünme oranını da arttırmaktadır ve devamında çekirdek oluşumu yoğunluğu biraz daha aşağı değerlere doğru çekilmektedir. Bu genel durum, sıcaklığın zamana bağlı olarak değişiklik göstermesi durumunda ise farklılıklar gösterebilmektedir.

2.5.3. İki farklı bölümde reaksiyonlarının gerçekleştirilmesi

Bu yöntemde temel olarak çözeltiler iki farklı reaksiyon kabında gerçekleştirilmektedir. Bundaki amaç, birinci kabta çözünen konsantrasyonu çekirdek oluşumu için gerekli olan minimum doyum konsantrasyonundan büyük olacak şekilde hazırlanıp ($C > C_{min}$), ikinci reaksiyon kabında çözünen konsantrasyonu çekirdek oluşumu için gerekli olan minimum doyum konsantrasyonu ile çözünebilirlik limiti arasında bir değere sahip olacak şekilde hazırlanır ($C_s > C > C_{min}$). Ardından birinci kabta ikincisi kaba transfer edilirler. Bu teknikte akış işlemi kontrol edilebilir. Yani, çekirdek oluşumunun sağlandığı kabtan diğerine, istenen miktarlar ayarlanarak sonuçlar değiştirilebilir [1].

2.6. Kristal Büyümesi

Kristal büyütme tekniği birçok farklı disiplin için geniş bir çalışma alanıdır. Yaklaşık 100 yıldır çalışılan kristal büyütme tekniği teorik ve deneysel alanlarda olduğu gibi uygulamalı bilimlerde de halen oldukça önemli bir çalışma alanıdır [7,13].

Bir kristalin büyümesi temel olarak çekirdek oluşumundan sonra meydana gelen yapının üzerinde benzer çekirdek oluşumlarının yerleşmesi ve bu şekilde kristalin hacim kazanması olayı olarak tanımlanabilir. Kristal büyümesi ;

- atom ya da moleküllerin çözeltilerinde bir araya gelmeleri (ve bir yüzey oluşturmaları),

- yüzey üzerine dağılmış atomların yine aynı yüzey üzerindeki sitelerde dağılması,
- bu sitelerdeki atomların (ya da moleküllerin) birleşmesi
- kristal yüzeyinden ısı etkisi ile oluşan kristallerin yayılması,

şeklinde dört adımla özetlenebilir [14].

Kristal büyümesinin ilk adımı çekirdek oluşumudur. Çekirdek yukarıda da değinildiği gibi homojen ve heterojen olarak oluşabilir.

Büyüme parçacıkların yayılma hareketleri yardımıyla kontrol edilebilir. Büyüme mekanizmaları temelde üç tanedir [1]. Bunlar;

- Yeni bileşiklerin taşınması ile büyümenin kontrolü,
- Aşırı bağlı tek çekirdekli bileşiklerin kullanılması ile büyümenin kontrolü,
- Çok çekirdekli yapılarla büyümenin kontrolü

şeklinde yazılabilir.

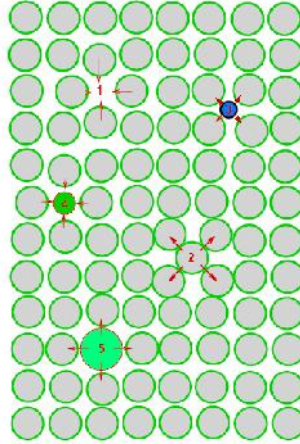
Ayrıca çekirdek oluşumu, alttaş ve üzerinde oluşan film arasındaki etkileşimlerin de etkisindedir [15].

2.6.1. Amorf yapıların büyümesi ve kristal kusurlarının önemi

Kristal yapıdaki kusurlar, bir katı parçacığın oluşan molekül yapı içinde kalıcı olarak yer işgal etmesi durumudur [1]. Gerçekte kusur içermeyen bir kristal yapı yok denilebilir. Kristal kusurları elde edilen yapının birçok karakteristik özelliğini etkilemektedir. Kristal yapıdaki kusurların bilinçli olarak oluşturulması yoluyla günümüzde istenen amaca yönelik malzemeler üretilmektedir. Örneğin yarıiletken teknolojisinde sadece saf Si malzeme elde etmek tek başına çok önemli olmamakla birlikte, saf Si yapı içinde kontrollü olarak katkılanan (ve dolayısıyla kusurlu bir hale getirilen) kristal ile istenen yarıiletken özellikleri elde etmek yaygın bir yöntemdir.

Kristal kusurları üç temel sınıf içinde incelenebilir.

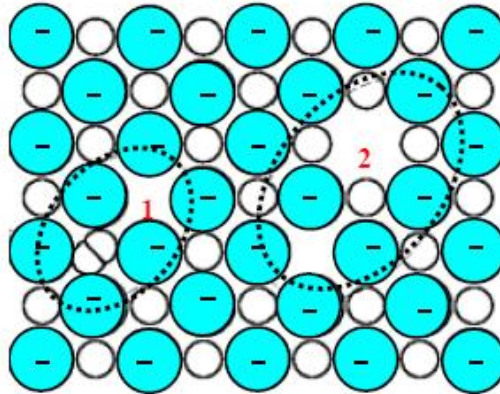
1-Noktasal kusurlar; Örgü boşlukları, yerdeğiştirme, kendi kendine yerdeğiştirme, yerdeğiştiren diğer atomların oluşturduğu kusurlar şeklinde tanımlanabilir. Bunların temsili gösterimi Şekil 2.6.1.'de verilmiştir.



Şekil 2.6.1. Farklı noktasal kristal kusurlarını gösteren temsili çizim (1) boşluk; (2) kendi cinsinden atom ya da molekülün yerdeğiştirilmesi ile oluşan kusur (3) safsızlık atom ya da molekülünün yapı içine sıkışması ile oluşan kusur. (4),(5) safsızlık atom ya da molekülünün temel kristal atomunun yerini alması ile oluşan kusur.

İyonik kristallerde bağlar pozitif ve negatif yüklü iyonlar arasındaki Coulomb kuvveti tarafından oluşur. İyonik kristallerdeki noktasal kusurların oluşmasında da bu kuvvetler rol oynamaktadır.

Coulomb kuvvetleri kristal içinde büyük etkiye sahiptir. Her yük, etrafındaki yük dengesizliğine karşın kendisini en uygun denge durumuna getirme eğilimindedir. Kristal içinde yük denge durumunu sürdürmek birkaç noktasal kusurun oluşmasına neden olabilmektedir. Bunlardan Frenkel kusuru ile Schottky kusuru Na^+Cl^- için temsili olarak Şekil 2.6.2.'de gösterilmiştir.

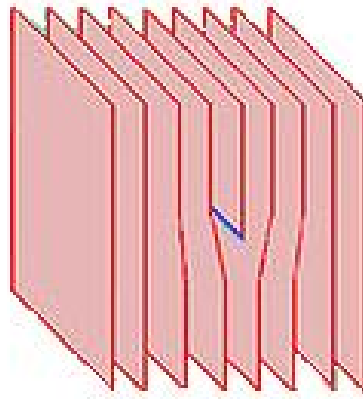


Şekil 2.6.2. Bir iyonik kristal içindeki kusurların temsili gösterimi

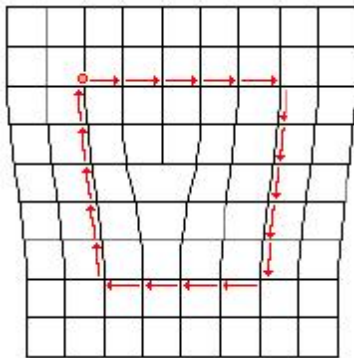
Şekil 2.6.2.' de 1 numaralı bölge Frenkel (boşluk ve yer değiştirme kusuruna verilen bir diğer ad) kusurudur. 2 numaralı bölge ise Schottky kusurudur (bir katyon ve anyon çiftinin oluşturduğu boşluk).

2- Çizgisel Kusurlar; Kristal örgüyü oluşturan bazı atomların çevresindeki çizgisel düzensizliklerin oluşturduğu kusur grubudur [16]. Temelde iki çizgisel kusur vardır. Bunlar;

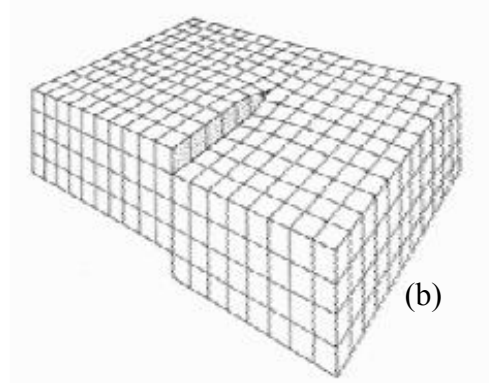
- a) Köşe yapısının bozukluğundan kaynaklı kusurlar (Şekil 2.6.3.).
- b) Vida kusuru şeklinde adlandırılan bozukluklardır (Şekil 2.6.4.).



Şekil 2.6.3. Köşe kusurunun temsili bir çizimi



(a)



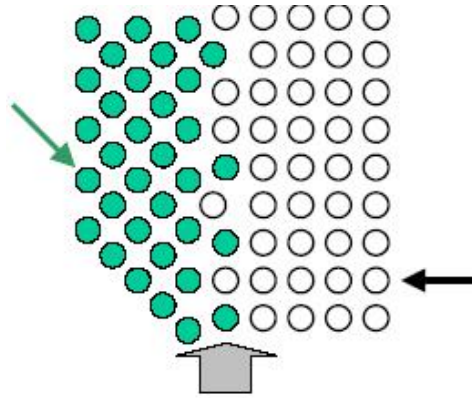
(b)

Şekil 2.6.4. (a) vida kusurunun temsili çizimi (b) Çizimdeki vida görüntüsünden dolayı vida kusuru olarak adlandırılır.

3- Düzlemsel kusurlar; Malzemenin homojen bölgeleri arasındaki kusurları tanımlamada kullanılır. Bölgesel olarak oluşan kristallerin tanımladığı

bölge grain (tanecik) olarak adlandırılır. Düzlemsel kusurlar, bu tanecik bölgeleri arasındaki kusurları, grainler içinde yığın halinde oluşan kusurları ve dış yüzey kaynaklı grain sınırı ya da içindeki kusurları içerir.

Elbette kristal kusurları sadece yukarıdaki tanımlananların tek başına bir kristalde oluşması ile meydana gelmez. Bu kusurlar farklı oranlarda bir kristal yapı içerisinde aynı anda da görülebilir (Şekil 2.6.5.).



Şekil 2.6.5. Tanecik (grain) sınırı

2.7. Katyon ve Anyon Tipinin Etkisi

Çözelti içindeki katyon ve anyon tipinin temelde iki olaya etki ettiği düşünülmektedir. Bu etkiler,

- 1- Parçacıkların şekli üzerine,
- 2- Büyümenin neticelenmesi, sona ermesi ile ilgili olan etkilerdir.

Bir çok sıvı sistem su içinde çözülmüş olan inorganik bir maddenin zıt iyonunu da içerir. Bu anyonlar metalin merkezinde bulunabilmek için sıvı ligandlar ile bir mücadele içine girerler. Birçok durumda sıvı ligandlar ile anyonlar arasındaki güçlü etkileşim parçacık biçimini ve kararlılığını etkilemektedir [17].

Bir çözeltideki katyonların parçacık şekli üzerine etkisini tahmin etmek mümkün değildir. Ancak sulu oksit parçacıkların boyutları ve şekilleri üzerine

deneysel bir çalışma Matijevic [1] tarafından yapılmış bazı moleküllerin şekilleri çizelge 2.7.1.'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.7.1. Farklı moleküllerin oluşturduğu kristallerin şekilleri.

Parçacık	Şekli
ZnO	Çubuklu yapı
ZnS	Küresel
PbS	Kübik
V ₂ O ₅	Yapraklanma

Kristal boyutunu veren büyümenin durması olayı bir başka ilginç olaydır. Anyonların ve katyonların etkisi yapının yalnızca şekline değil aynı zamanda boyutuna da etki ettiği görülmektedir. Oluşan parçacıkların büyümelerinin durması oluşum parametrelerine bağlıdır. Bunlar iyon konsantrasyonu, pH ve çözücüdür. Son oluşan parçacığın boyutu için alkoksitler, hidroliz reaksiyonu içinde suyun miktarı önemli değişkenler olarak karşımıza çıkar.

2.8. Peptizasyon

Kolloid parçacıkların (ya da mikron altı parçacıkların) sıvı içinde zamanla dağılma hareketi Brownian hareketi olarak tanımlanmıştır [1]. Kollodial parçacıklar sıvı içindeki bu dağılım hareketleri esnasında birbirleri ile çarpışırlar. Bu çarpışma esnasında iki ilginç olay gerçekleşir. İki kolloid parçacık birbirleri ile birleşip kalırlar ya da birbirlerine çarptıktan sonra bu çarpışma etkisi ile saçılır ve bağımsız olarak kalırlar. Bunlardan birinci durum yani iki ya da daha fazla kolloid parçacığın bir araya gelmesi olayına toplanma ve çökelti formu yapısı oluşturma işi denir. İkinci durum da kolloid parçacıklar birbirleri ile herhangi bir şekilde bağ yapmamış ve sıvı içinde tamamen ayrı durumdadırlar, bu duruma peptize durum denir. **Peptize durum bir ortamda kolloid parçacıkların dağınık olarak bulunması durumunu ifade eder.** Bu durum önemlidir, çünkü toza dönüştürme ile ilgili takip eden aşamalarda peptize durum kontrol edilebilmektedir.

Sıvı içindeki kolloid parçacıkların dağılımı değişmemektedir. İşte sıvı içinde bu durumdaki kolloid parçacıkların oluşturduğu yapı sol olarak adlandırılır. Burada kolloid parçacıkların stabil durumu sadece kinetik durumlarını içermektedir, termodinamik durumları içermez.

Bu yönde ilk adım bu kolloid parçacıkların bir araya gelmesidir. Sol parçacıkların kinetik olarak dengeye girmeleri yani toplanma oldukça yavaş gerçekleşir.

Kolloidal parçacıkların dengeye gelmeleri aralarındaki etkileşim kuvvetlerine bağlıdır. Sıklıkla çözeltinin seyreltilmesi sadece yakın komşu kolloid parçacıkların etkileşimini sağlamak açısından dikkat çekici şekilde etkili olmaktadır.

Kolloid parçacıklarının sıvı içerisindeki etkileşimleri aşağıda sıralanmıştır.

- 1- Van der Waals etkileşimi: Genellikle parçacıklar arası çekim kuvveti olarak incelenir.
- 2- Elektrostatik etkileşimler: Parçacıklar arası itme kuvvetleri
- 3- Yapısal etkileşimler: Çözücü ile organik makro moleküllerin, parçacıkların buldukları yüzey tarafından absorblanması
- 4- Bazı manyetik etkileşimlerdir.

Genel olarak bunlardan en önemli olanları ilk ikisidir. Üçüncü etkileşim yapısal denge durumlarında kullanılmaya çalışılmakta dördüncü etkileşim ise sadece birkaç materyalde dikkat çekici etki göstermektedir.

2.9. Temel Parçacıkların Oluşması

Sol parçacıklarının temel yapısını oluşturan parçacıkların boyutu 1–5 nm çapındadır. Bu parçacıkların boyutu, sıcaklığa ve çözeltinin pH 'ı gibi özelliklere bağlıdır. Çözünürlük parçacığın yarıçapı ile orantılıdır [5].

Ostwald –Freundlich denklemi ;

$$S = S_0 \exp\left(\frac{2\gamma_{sl}V_m}{R_g T r}\right) \quad (2.9.1)$$

S: Çözünübilirlik

S_0 : Düz bir plaka / yüzey üzerinde ki çözünürlük

γ_{SL} : Katı sıvı arasındaki durum enerjisi

V_m : Katı fazdaki molar hacmi

R_g : İdeal gaz sabiti

T: Sıcaklık

r: Yarıçap

şeklinde ifade edilir. Bu ifadede verilen S_0 değerinin parçacığın boyutuna etkisi çok önemlidir. Özellikle 5nm çapından küçük parçacıklar için daha da etkilidir. 5nm çapından daha küçük parçacıklar, solüsyon içinde erime ve çökelti oluşturmada daha büyük parçacıklara dönüşme eğilimindedirler. Parçacıkların bu şekilde büyümesi işlem *Ostwald* olgunlaşması olarak bilinir. Hazırlanan çözeltinin pH>7değerinde silica parçacıkların ortalama çapı 5 ile 10 nm arasındadır. Düşük pH değerlerinde parçacıkların büyümesi dikkate alınmayacak kadar azdır. (2nm ile 4nm arasında)

2.10. Sol'lerin Kararlılığı

Sol'lerin akışkanlığını kaybetmesi ve kararlı duruma geçiş mekanizmaları kolloidal kimyanın yoğun ilgi duyduğu bir çalışma alanıdır. Atomlar arasındaki çekim etkisi Van Der Waals veya disperisyon (dağılım) enerjisi atomların polarizasyonu ile orantılıdır. Van Der Waals kuvvetleri genel olarak çekim kuvveti olarak kendilerini gösterir. Farklı türde Van Der Waals kuvvetleri tanımlanmıştır ve bunlar;

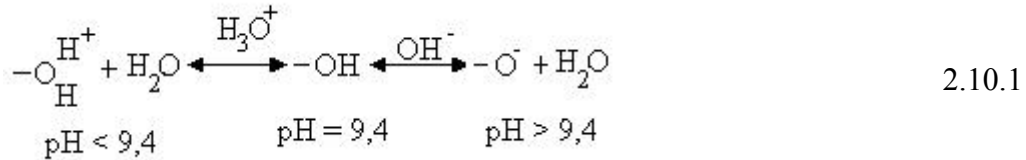
- iyon – iyon ve iyon – sürekli dipol (Coulomb Kuvveti)
- sürekli dipol - sürekli dipol (Keesom kuvvetleri)
- sürekli dipol – indüklenmiş etki ile oluşturulmuş dipol(Debye kuvvetleri)
- geçici dipol – geçici dipol (London kuvvetleri)

şeklinde tanımlanabilirler.

Sıvı ortam içinde dağılan ve elektrolit özelliğe sahip olan parçacıkların bazı iyonlarının üzerinde zıt yüke sahip diğer iyonlar tutunurlar. Bu, parçacıkların

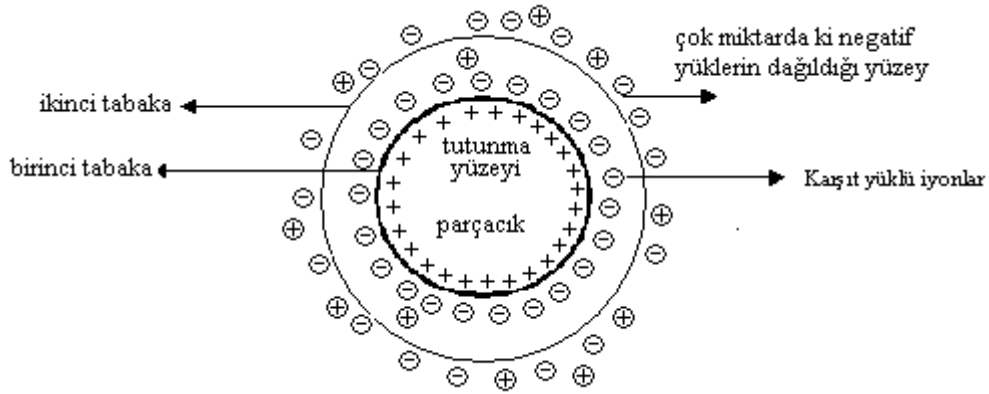
yüzeylerindeki elektrik potansiyel değeri ile ilgilidir. Oksit parçacıklar içerdiği H^+ ve OH^- iyonlarının miktarı ile tanımlanır. Dolayısıyla sıvı ortamda hazırlanan parçacıkların dağılımında ve sonrasında meydana gelen çekirdeklenme ve büyüme gibi olaylarda sıvının pH değeri özellikle çok önemlidir. Her oksit malzemede eğer $pH > z.p.c$ ise parçacıklar daha fazla sayıda H^+ iyonu ve OH^- anyonuna bağlanabilirler. Burada ki z.p.c “zero-point charge” olarak adlandırılır, (+) ve (-) yüklerin yüzeyde olmaması durumu olarak tanımlanır [18]. Yukarıda bahsedildiği gibi eğer $pH > z.p.c$ olursa, bu durumda parçacık negatif yüklerle yüklenir ve doğal olarak eğer $pH < z.p.c$ durumunda ise parçacıklar pozitif olarak yükleneceklerdir.

Örneğin alüminyum oksit, hidroksiller ile reaksiyona girdiğinde elektriksel potansiyel durum denklem 2.10.1'deki gibi tanımlanabilmektedir.



Alüminyum oksidin nötr olduğu değer pH'ın 9,4 olduğu değerdir. $pH > 9,4$ değerinde alüminyum parçacıklar negatif yüklerle yüklenmekte bunun ters olan değerde $pH < 9,4$ ise alüminyum pozitif olarak yüklenmektedir.

Bir sıvı ortamında bulunan iyonlar, ortamdaki parçacıkların üzerine tutunmamış iseler, bu tür iyonlara elektrik potansiyeli tanımlanmamış iyonlar denir. Bir sol, elektrik olarak nötr durumda ise parçacıkların karşıt yükleri ile iyonlar, yüzeyden dışarı doğru dağılırlar. Şekil 2.10.3' de bu durum gösterilmiştir.



Şekil 2.10.3. Parçacık etrafındaki elektrostatik tabaka oluşumu [5]

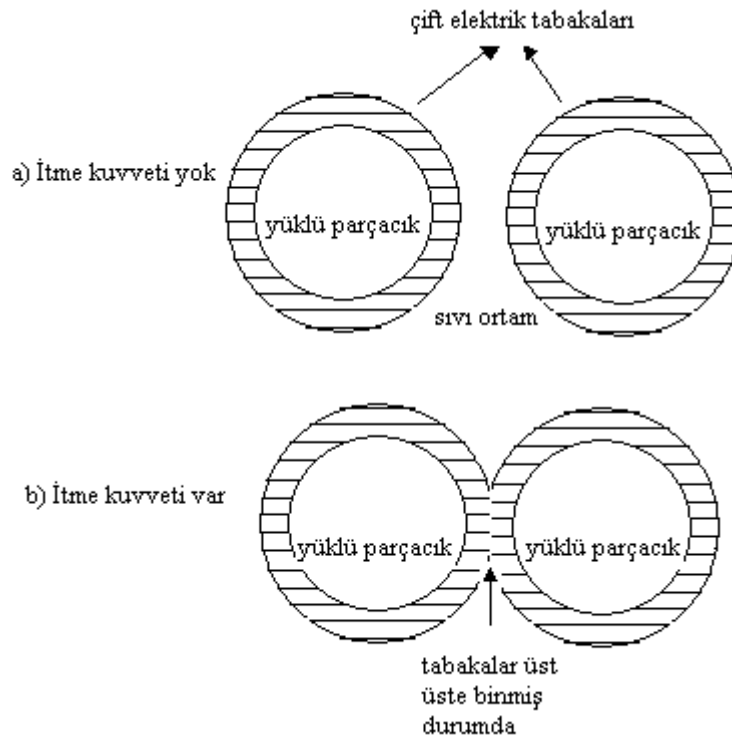
Parçacık pozitif yükü ile etrafında negatif yükleri toplayarak bir tabaka oluşturur (birinci tabaka), bu negatif tabaka kendi etrafında pozitif yükleri çeker, ancak pozitif yüklü parçacığın sahip olduğu potansiyel tam olarak negatif yüklü birinci tabaka tarafından perdelenemez ve bu nedenle oluşan ikinci tabakada pozitif parçacığın çekim gücü ve etrafındaki birinci negatif tabakanın itici gücü ile orantılı olarak pozitif ve negatif yüklü iyonlar toplanır. Bu nedenle ikinci tabakadaki iyonların konsantrasyonu en az seviyede olur.

Bu şekilde yüklü bir sol yapının oluştuğu sıvı ortama bir dış elektrik alan uygulandığında pozitif yüklü parçacıkların oluşturduğu sol tanecikler elektrik alanla aynı yönde hareket edebilirler. Bu sol parçacıklarının Şekil 2.10.3.'te görülen birinci tabakasındaki etkin elektrik potansiyel değeri, zeta potansiyeli (ζ) ile ifade edilir. Zeta potansiyeli deneysel olarak ölçülebilir. Zeta potansiyeli, optik bir mikroskop kullanarak sıvı ortamdaki parçacığın hareketleri gözlenebilir. Çok seyreltilmiş bir sol çözelti içerisine, sol taneciklerinin elektrik alanda hareketlerini tespit edecek olan hücreler yerleştirilir. Eğer kolloid parçacıkların zeta potansiyeli pozitif ise parçacıklar elektrik alan ile aynı yönde hareket ederler. Buradaki hareketlenme hiç olmaz ise kolloid parçacığın üzerindeki zeta potansiyel değer sıfır kabul edilir, ki bu değer o kolloid parçacık için izoelektrik noktasını tanımlar (i.e.p. isoelectric point). Daha önce de bahsedilen z.p.c. (zero point charge) ile i.e.p. yaklaşık olarak aynı sonuca götüren tanımlardır. Çünkü her ikisinde de yüzey potansiyeli sıfırdır.

Oksit parçacıklarda düşük z.p.c. ya da i.e.p. değerinin olması bunların kristallenme değerlerinin yüksek olduğunu gösterir. Bu değerler (yani z.p.c. ya da i.e.p.) yüksek ise amorf ya da kristallenme oranı düşük malzemeler elde edilir.

Şekil 2.10.4 (a ve b)' de, küresel parçacıklar arasındaki elektrostatik etkileşim gösterilmiştir. Kolloid parçacıklar arasında bir etkileşim kuvveti mevcut olmadığından iki parçacık arasındaki etkileşim enerjisi sıfırdır (Şekil 2.10.4a).

Mesafe azaldıkça aralarında itme kuvveti oluşur ki bu durumda çözeltinin pH'ı ile yakından ilgilidir (Şekil 2.10.4. b).



Şekil 2.10.4. Küresel parçacıklar arasındaki etkileşimi gösteren temsili çizim [5]

Parçacıklar arasındaki mesafe uzun ya da kısa olmasına bakılmaksızın baskın etkileşim kuvveti, Van der Waals çekim kuvvetleridir. İtme kuvvetleri ancak bazı özel durumlarda baskın kuvvet olarak ortaya çıkmaktadır. Burada kolloid parçacık üzerinde oluşan çift tabakanın kalınlığı κ^{-1} ortamdaki parçacıkların dağılım mesafesine bağlıdır. Yani, bir diğer anlatımla ortam yoğunluğu olarak da düşünülebilir. Buradan anlaşılacağı gibi ortamın yoğunluğu ve iyonların yük miktarı oluşan parçacık yapısı üzerinde çok önemli bir etkiye sahiptir.

Parçacıklar arasındaki toplam etkileşim enerjisi;

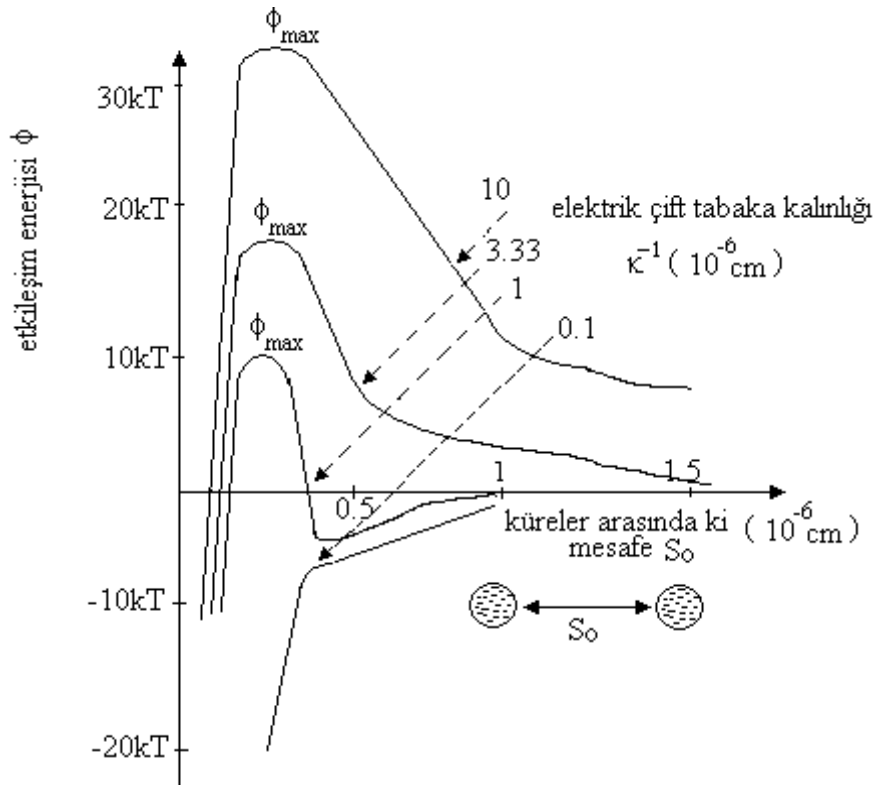
Φ : elektrostatik etkileşim enerjisi

Φ_A : etkileşim enerjisi

Φ_R : dağılmış iki parçacık arasındaki mesafe ile ilgili etkileşim enerjisi

$$\Phi = \Phi_A + \Phi_R \quad (2.10.2)$$

olarak verilir..



Şekil 2.10.5. İki küresel parçacık arasındaki etkileşim enerjisinin mesafeye bağlı değişimini [5]

Şekil 2.10.5'de görüldüğü gibi Φ_{maksimum} noktaları parçacıkların karşılıklı olarak temas kurdukları noktalardır. Bu değer parçacık üzerinde oluşan tabakanın kalınlığı “ κ ” üzerine etkilidir. Eğer buradaki Φ_{maksimum} değeri, parçacıkların sahip olduğu Brownian termal hareketlilik enerjisi ile karşılaştırıldığında yüksek ise, örneğin $\Phi_{\text{maksimum}} > 30 \text{ kT}$ durumunda parçacıklar bir araya toplanamayacaklardır. Dolayısıyla sol tanecikler, kinetik olarak stabil durumda olurlar. Bunun aksine eğer $\Phi_{\text{maksimum}} = 10\text{kT}$ ise, bu durumda parçacıklar bir araya gelerek toplanacaklardır.

Yukarıda kısaca değinildiği gibi kolloid parçacıklar üzerindeki toplanmalar aslında daha büyük yapıların oluşmasına neden olmaktadır ve bunlara polimer özelliği taşıyan makro moleküllerde denilebilir. Bu genellikle makro moleküller ile çözücü arasındaki etkileşimlerin bir ürünüdür.

Polimer özelliği taşıyan makro moleküllerin oluşumunu açıklamaya çalışan en eski teorik yaklaşım Flory ve Huggins'in yaptığı çalışmalardır.

Polimer çözeltilerin davranışı aslında çözünen maddenin çözücü içindeki davranışları ile şekillenir. Bu, iki temel tipte olayla açıklanmaya çalışılır. Birincisi, Brownian hareketi ile tanımlanan, polimer makro moleküllerinin çözelti içindeki büyümesidir. Bu büyüme çözelti içindeki polimer moleküllerinin sınırlı zincir yapısından ve elastikliğinden dolayı sınırlanmıştır. İkinci etkileşim ise Van der Waals etkileşimidir. Bu etkileşim, atomlar ve polimer zincirlerinin kendi aralarında ki etkileşiminide içerir.

Sol yapılar oluşurken farklı türlerde de oluşabilmektedir. Bunlar kısaca

1- Sol Demixion olarak adlandırılan ve çözeltide oluşan sol ile farklı türdeki kolloid parçacıkların sıvı gaz karışımına benzer bir yapı oluşturması,

2-Sıvı sol kristallerin oluşumu,

3-Sol parçacıkların Ageing (yaşlandırma) denilen işlemle elde edilmesidir.

Ageing, en basit anlamı ile kolloid parçacıkların bir sıvı ortam içinde çok uzun zamanda dağılması işlemidir. Bu işlem sonunda oluşan sol yapılar farklı boyutlarda ve şekillerde olabilmektedir.

2.11. Jel Oluşumu

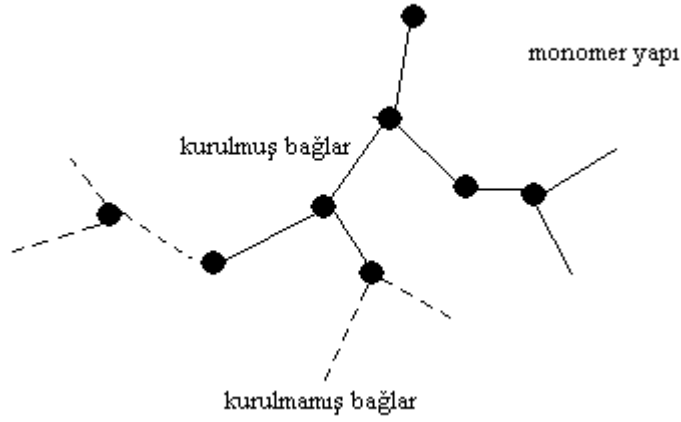
Jel oluşumu bir sol ya da çözelti ortamından, jel yapıya dönüşme işlemidir. Bu temelde sol tanecikler ya da çözültideki moleküller arasında kurulan üç boyutlu katı bağlar sonucu oluşan bir yapıdır. Jel oluşumu temelde iki teorik yaklaşımla açıklanır. Bunlar:

- 1- Termodinamik açıdan olayın incelenmesi (Flory–Stockmayer Modeli)
- 2- Büyüme modelleri kullanarak kinetik bir model ile inceleme (Percolation Modeli) dir.

2.11.1. Flory–Stockmayer modeli ve jel point

Jel oluşumu olayını termodinamik açıdan anlatmaya çalışan en eski çalışma Flory ve Stockmayer modelidir [19]. Flory ve Stockmayer, çalışmalarını organik malzemeler üzerine yapmışlardır.

Jel point, pratikte sıvı fazda bulunan maddenin aniden katı elastik bir yapıya dönüştüğü nokta olarak tanımlanır. Sıvı vizkozitesi jel point noktasına gelene kadar (yani sıvı vizkozitesinden bahsedemeyeceğimiz noktaya gelene kadar) ölçülür. Ve oluşan katı elastik yapının elastiklik değeride ölçülür, ki bu nokta jel point'in başlangıç noktası yani sıfır noktası olarak alınır. Jel oluşumunun tanımlandığı model Flory–Stockmayer modeli (FS modeli) denir. Şekil 2.11.1.' de FS modelini temsili bir çizimi vardır.



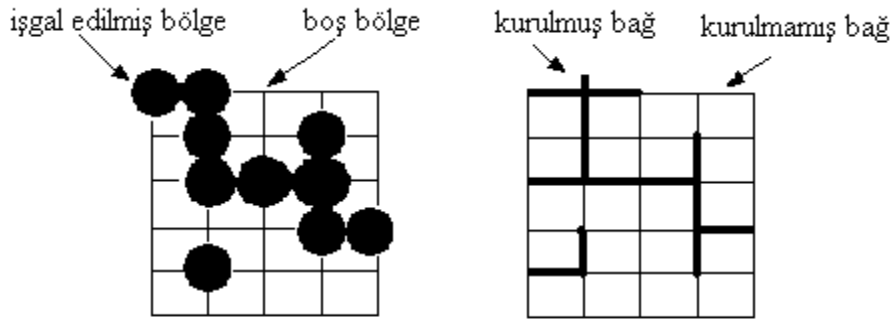
Şekil 2.11.1. Flory Stockmayer modeli (FS modeli kapalı yapıların açıklanmasında bulunmamıştır.)[5]

FS modeli jel oluşumunun temel karakteristiklerini açıklayabilmektedir. Ancak bu açıklama bölgesel ve küçük hacimlerde olan toplanmalar yerine daha çok makroskobik oluşumları açıklamada faydalıdır. Bu model çizgisel olmayan bağlantılarla ilgili temel kavramları ortaya koymuştur [20].

2.11.2. Percolation Modeli

Percolation Modeli 1957 yılında Hammersley [5] tarafından geliştirilmiş bir modeldir. Bu model kullanılarak fizik ve kimyadaki bir çok olay açıklanmış ve mühendislik alanındaki uygulamalarda da kullanılmıştır. Bu modeli esas alan bilgisayar simülasyonları da yapılmıştır.

Kurulan en basit percolation modelleri isotropik (aynı yönlü oluşan yapı ile ilgili) modellerdir.



Şekil 2.11.2. Tek düzlem üzerinde geometrik bağlantıları gösteren temsili çizim [5]

Bu modellerde diğer bağlar ile bağlantı kurulur ya da bu yapılamıyorsa bir bölge işgal edilir. Şekil 2.11.2’de bu durum tek düzlemde kare bağlantılar üzerinden gösterilmektedir.

Atom ya da molekülün bir site olarak tanımlanan bölgeyi işgal edebilme ihtimaline p ve kritik olasılık değeri (ya da percolation eşik değeri) olarak tanımlanan p_c arasında, eğer $p > p_c$ durumu varsa sitelerde ve bunların bağ kümelerinin oluşumu sınırsız sayıda olabilir. Burada bahsi geçen atom ya da moleküller arasındaki bağların oluşması için gerekli eşik olasılık değeri aslında daha önce bahsettiğimiz jel point noktası ile yaklaşık aynı durumu ifade etmekle birlikte percolation modeli daha genel bir durumu ifade etmektedir.

Olasılık değeri p ile ifade edilen matematik fonksiyonun diverjansı ile bir jel yapının viskozitesi ve elastik modülleri tespit edilebilmektedir. Aynı zamanda bu yöntemle oluşan yapının sertlik derecesi de tanımlanabilmektedir.

Bu modelde ayrıca eğer $p < p_c$ olursa, jel oluşumu gerçekleşmemekte ancak bu durumun karşılık geldiği durum doğru olarak sol yapılara işaret etmektedir.

Tanecikler arasındaki bağların oluşumunu açıklamak için bir diğer yaklaşım da büyüme jelleşme modeli olarak da ifade edilebilecek olan büyüme-jelleşme (Growth–Gelation) modelidir. Bu model jelleşmeyi parçacıkların bölgesel toplanmaları ile ilgili daha makroskobik bir açıdan incelemeye çalışan bir modeldir. Bu yaklaşımın temelde iki önemli avantajı vardır. Birincisi bu modeldeki parametrelerin sürekli değiştirilebilir olmasıdır. Sıvı içindeki kimyasalların, kolloidal parçacıkların veya yoğun toplanmaların neden olduğu

farklı yapısal durumları açıklamak için bir imkan verir. İkincisi ise açık yapıların elde edilebilir olmasıdır. Percolation modeli sıvı içinde oluşan yapıları tanımlamaya çalışır ancak bu yapıların oluşturdukları her site (kümelenmiş yapı) zamanla değişen şekilde diğer kimyasallar ile işgal edilmiş durumda olacaktır. Bu yapıların davranışları ve özellikleri bu nedenle kinetik yaklaşımla açıklanmaya çalışılır.

Hazırlanan bir çözeltide oluşan sol taneciklerinden jel'lerin oluşması süreci kritik bir süreçtir. Percolation teorisi, solların jelleşmesi ile ilgili geçiş sürecini güçlü matematiksel formüllerle açıklamaya çalışmıştır.

Bu fraktal yapıların oluşumunu klasik termodinamik ilkeler etrafında formüle edilmiştir. Diğer yandan yapılan bilgisayar modellemeleri göstermiştir ki, fractal toplanmalar kinetik nedenlerle de olabilmektedir. Bu durumda matematik bir formül ile jelleşmeyi açıklamaya çalışmakta yetersiz kalmaktadır. Bilgisayarla yapılan büyüme modelleri, percolation modeli gibi makro yaklaşımla olayı inceleyen modellerde ve aynı zamanda DLVO gibi olayın mikro mekanizmaları ile inceleyen modellerde de kullanılabilir.

Aslında tüm jel benzeri katıları oluşturan bağlantıları açıklamaya çalışan modeller çok farklı başlangıç noktalarından olayı açıklamaya çalışmaktadır. Bu nedenle günümüzde de sol yapıların jel oluşturması olayı, deneysel yöntemlerin kullanılarak elde edilen ürünlerin analizi ile en somut şeklini almaktadır.

Jel oluşumu her zaman modellerde de ifade edildiği gibi tek bir yol izlemez. Örneğin oldukça saydam ve temiz bir görüntüye sahip olan bir polimer çözeltiden jel oluşabilir. Bu türlü çözeltilerde kolloid parçacıkların gözlenmesi mümkün değildir. Bu, en göze çarpan deneysel uygulamalarla açığa çıkan bir ayırımdır. Yani jel yapı, polimerik yapılardan ve aynı zamanda kolloid yapılardan da oluşabilir (jel oluşumu sürekli olarak kolloid yapıların varlığına gerek duyar düşüncesi bir çok teorik modele ters bir durumdur).

Deneysel çalışmalar göstermiştir ki, jel oluşumu geri dönüşümü mümkün olmayacak bir şekilde olabildiği gibi aynı zamanda geri dönüşümü mümkün olabilen bir olaydır. Yani, jel yapı kendisini oluşturan alt parçacıklara (sol yapılara ya da polimer yapılara) ayrılabilir.

2.12. Jellerin Özellikleri ve Sınıflandırılmaları

Jeller ile ilgili yapılan ilk çalışmalarda jellerin maddenin katı ve sıvı hallerine benzer özel bir hal olduğu düşünülmüştür. Ancak jel yapı farklı bir fiziksel durumu ifade eder. Bir jel yapı içindeki katı hacim oranı aşırı derecede düşük miktardadır. Hatta bu oran bazı kritik sıcaklık değerlerinde gazların bir kısmından bile azdır. Örneğin bir göz retinasında katı bağlantıların işgal ettiği hacim oranı 0.001 iken, bu oran gazların bir kısmında (kritik sıcaklık değerinde) yaklaşık olarak 0.083 kadar olabilmektedir. Görünüş olarak incelendiğinde tüm katı yapılar ya kristal özelliğindedir ya da amorf bir yapıya sahiptir. Ancak jellere baktığımızda her iki durumda benzemediği görülür. İnorganik jellere baktığımızda katı bağlantılar ve sıvı kalıpların (liquid matrix) oluşması şeklinde iki termodinamik fazı içerdiklerini görürüz. Ancak, bu her zaman aynı şekilde olmayabilir. Gerçekte, polimerik jel'ler tek bir termodinamik fazda da gerçekleşebilmektedir (bu türlü jel yapılara isojel denir).

Jellerin sınıflandırılması için dünya çapında kabul edilmiş bir sınıflandırma mevcut değildir [1]. Flory'nin organik ve inorganik jel'leri sınıflandırma çabası ile birlikte seramikçilerin inorganik malzemeleri sınıflandırmak üzerine yaptıkları çalışmalar da mevcuttur.

Bu sınıflandırmaları yapmak çok kolay olmamaktadır. Çünkü katı bağlantılar çok farklı türde oluşabilmekte ve parçacıklar arasındaki bağların oluşum şekilleri kesin olarak tanımlanamamaktadır.

Tüm bu ve benzeri jel yapıları sınıflandırma çalışmalarındaki zorluklara rağmen temelde polimerik ve kolloidal jeller şeklinde bir sınıflandırma kabul görmektedir.

Günümüzde organik ve inorganik bileşenlerden oluşan yeni malzeme türleri de sol-jel yöntemi ile elde edilebilmektedir. Bu tür hibrit malzemeler mikron altı ölçekten nano ölçeğe kadar üretilmektedir [1,21].

2.13. Sol Jel Yönteminin Uygulamaları

2.13.1. Kaplama ve ince film

Sol jel yönteminde kurutma sırasında oluşan kuruma gerilimi sayesinde kolayca ince bir kaplama oluşturmak mümkündür. İnce film yaklaşık olarak 1nm ile 10 μ m kalınlığındadır [22, 23]. Sol jel yönteminde teknolojidaki en önemli uygulamalarından birisi sıvı sol'lerin ya da çözeltinin ince film olarak kaplanmasıdır. Bu kaplama işlemi genel olarak daldırma (dipping), döndürme (spinning), püskürtme (spraying) tekniklerinden birisi ile yapılmaktadır [24]. Bunların dışında elektrik alandan ya da ısıl etkilerden kaynaklanan sol'lerin hareketlerinden faydalanılarak yapılan kaplama çalışmaları da mevcuttur. Bunlara ek olarak buharlaştırma (evaporation) benzeri çalışmalar da yapılmaktadır. Sol jel yöntemi ile yapılan ince film kaplama işlemi daha az ekipman ve daha az maliyetle gerçekleştirildiği için teknoloji ve araştırma çalışmalarında yaygın bir kullanıma sahiptir. Sol jel yöntemi ile oluşturulan filmin özellikleri, gözeneklerin hacimleri ve boyutlarının kontrolü, yüzey dağılımları kolayca kontrol edilebilmektedir.

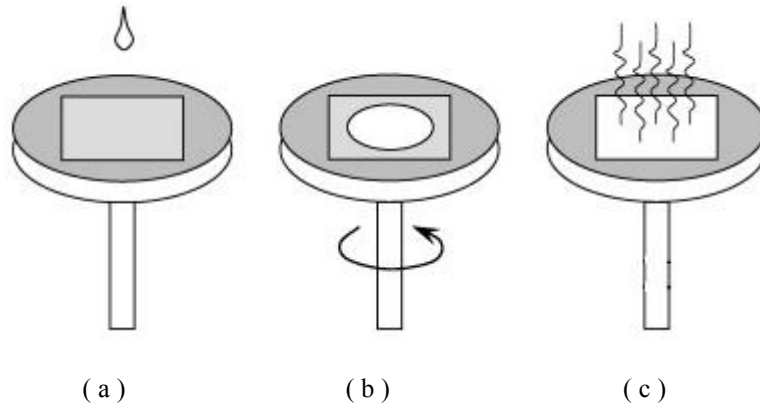
Elde edilen film özellikleri çözeltinin oluşum şartlarına bağlı olduğundan, çözeltinin hazırlanma sürecinde şartların kolayca değiştirilerek kontrolün sağlanabilmesi ve incelemenin yapılabilmesi bu yöntemin tercih edilen bir yöntem olmasını sağlamıştır [25].

2.13.2. Döndürme (spinning) tekniği ile film kaplama

Döndürerek ince film kaplama olayı temelde dört aşamadan meydana gelmektedir. Bu aşamalar;

- 1- Çözeltinin kaplama yapılacak yüzey üzerinde konulması (deposition)
- 2- Hızlı döndürme işlemi (spin-up)
- 3- Döndürme işleminin durdurulması (spin-off)
- 4- Buharlaştırma(evaporation)

basamaklarından oluşmaktadır ve Şekil 2.13.2.1.'de verilmektedir.



Şekil 2.13.2.1. a) Çözeltinin kaplama yapılacak yüzey üzerinde konulması (deposition) b) Hızlı döndürme işlemi (spin-up), döndürme işleminin durdurulması (spin-off) c) Buharlaştırma (evaporation) [26]

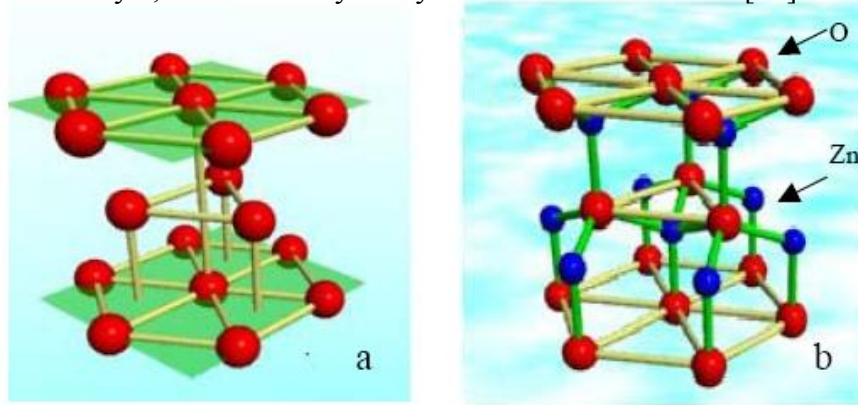
Birinci aşamada çözelti, kaplama yapılacak yüzey üzerine konulduğunda film kalınlığına göre aşırı miktardadır. İkinci aşamada hızlı döndürme işlemiyle bu fazlalıklar çözeltinin kaplanacağı yüzeyden sıvının viskozitesi ve döndürme hızı gibi etkilere bağlı olarak dışarıya doğru dağılırlar. Üçüncü aşamada istenen süre de sabit açısal hızla dönme sağlanır. Bu aşamada artık homojen ince film oluşumu gerçekleşir. Son kısım olan buharlaştırmada ısı işleminde, altta ısı işleme tabi tutulduğunda, kaplanmak istenen malzemenin buharlaşma sıcaklığından daha düşük buharlaşma sıcaklığına sahip olan diğer maddeler ortamdan uzaklaştırılır.

Ve sonuç olarak yüzeyde sadece olması istenen malzeme ile kaplı bir film elde edilmiş olur.

3. ÇİNKO OKSİT'İN ÖZELLİKLERİ

3.1. ZnO'nun Genel Özellikleri

Optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı metal oksit yarıiletken filmler son yıllarda yoğun bir şekilde çalışılmakta ve oldukça ilgi çekmektedir. Çinko oksit, doğada “mineral zinkit” olarak bulunur. ZnO bileşiği, Şekil 3.1.'de gösterildiği gibi hekzagonal yapıda kristalleşmektedir ve örgü sabitleri $a=3,24982 \text{ \AA}$ $c=5,20661 \text{ \AA}$ 'dur. ZnO birim hücresinin hekzagonal yapısında her Zn atomu, birinci kabukta dört O atomu ve ikinci kabukta on iki Zn atomu ile çevrilmiştir. II-IV bileşiklerinin çoğu ya kübik, ya “zinc blende” ya da “hekzagonal wurtzite” yapısına sahiptir. ZnO bileşiği II-IV grubuna ait bir yarıiletkenidir. Sınırdaki iyonizitesi nedeniyle, kovalent ve iyonik yarıiletkenler arasındadır [27].



Şekil 3.1. a) Hekzagonal wurtzite kristal yapısı b) ZnO kristal yapısı [28]

ZnO, yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir ve oda sıcaklığında yaklaşık 3,3 eV' luk doğrudan bant geçişli yasak enerji aralığı bulunur. Yaklaşık 60 meV' luk geniş band aralığına sahip ZnO yarıiletken ince filmler, elektronik ve optik aygıtlar için uygun malzemelerdir. Geniş bant aralığına sahip bir materyal kullanılarak üretilen aygıtlar, yüksek kırılma voltajına ve düşük gürültüye sahip olurlar. Ayrıca bu aygıtlar yüksek sıcaklıklarda ve yüksek güçlerde çalıştırılabilirler. Yarıiletkendeki elektron geçiş performansları, düşük ve yüksek elektrik alanda farklılıklar gösterir. Düşük elektriksel alanda, ZnO'in sahip olduğu

elektronların enerji dağılımı, fazla değişime uğramaz. Çünkü, elektronlar uygulanan elektrik alandan fazla enerji alamazlar. Bu nedenle elektron mobiliteleri sabit olacaktır. Saçılma oranı, elektron mobilitesi ile belirlendiğinden, fazla değişime uğramayacaktır. Yüksek elektrik alanda, uygulanan elektrik alandan dolayı elektronların enerjileri kendi termal enerjileriyle karşılaştırılabilir. Elektron dağılım fonksiyonu dengede sahip olduğu değerden daha uzak bir değere doğru sapacaktır. Bu elektronlar, örgü sıcaklığından daha yüksek sıcaklığa sahip sıcak elektronlar olmaktadır. Elektron sürüklenme hızları, kararlı durumda sahip oldukları sürüklenme hızından büyüktür. Bu nedenle yüksek frekansa sahip aygıtlar yapmak olasıdır. ZnO, ferroelektrik olmayan bir bileşiktir ve oldukça büyük bir elektro mekanik çiftlenim katsayısına sahiptir. Bundan dolayı ZnO delay line cihazları ve yüzey akustik dalga cihazları (SAW) için bir transdüser olarak kullanılan ve iyi bilinen bir piezoelektrik malzemedir. Çinkonun doğada bol miktarda bulunması ve ucuz bir malzeme oluşu çinko oksit ince filmlerin maliyetini düşürmektedir. Çinko oksit filmlerin görünür ışık bölgesinde saydam oluşu nedeniyle, saydam iletken malzeme olarak çok büyük ilgi görmektedir. ZnO bileşiği görünür bölgede yaklaşık %80-%90 optik geçirgenliğe ve $10^{-1} - 10^{-4} \Omega\text{cm}$ bölgesinde bir elektriksel dirence sahiptir.

Çizelge 3.1.1. de ZnO'ye ait bazı özellikler verilmektedir [27].

Çizelge 3.1.1. 300K'de ZnO'in bazı temel özellikleri

Özellik	Değer
a	0,32495 nm
c	0,52069 nm
a/c	1,602 (hekzagonal yapı için normalde 1,633)
Yoğunluk	5,606 g/cm ³
Erime Noktası	1975 °C
Termal İletkenlik	0,6 – 1,2 W/cm-K
Statik Dielektrik Sabiti	8,656
Kırılma İndisi	2,37
Enerji Band Aralığı	3,3 eV
Özdirenç	$10^{-1} - 10^{-4} \Omega\text{cm}$
Kristal Yapı	Wurtzite

ZnO, kendi doğası gereği n-tipi iletim özelliğine sahiptir. n-tipi iletkenlik, stokiometriadaki sapmadan dolayı meydana gelir. Araya sıkışmış oksijen ve çinko eksiklikleri, olası akseptör düzeyleri yaratabilmesine karşılık, serbest yük taşıyıcılar, oksijen boşlukları ve araya sıkışmış çinko ile bağlantılı olarak donör düzeylerinden kaynaklanır. Katkılanmamış ZnO filmleri, kararsız elektriksel özelliklere sahiptirler. p-tipi ZnO elde etmek oldukça zordur son yıllarda p-tipi ZnO elde etmek için yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Doğası gereği n-tipi iletkenlik özelliğine sahip ZnO'ya p- tipi özellik kazandırmak için katkılama işlemi yapmak gerekir. p-tipi ZnO filmler, elektriksel aygıtlar için yapılan uygulamalar açısından oldukça önem taşımaktadırlar. Güvenilir bir p-tipi ZnO filmin üretilmesi ZnO optoelektronik aygıtların gelişimini oldukça hızlandıracaktır. Amfoterik bir bileşik olan çinko oksit organik ve inorganik asitlerle reaksiyona girer. Çinko oksit, amonyak çözeltisi içerisinde de çözünerek çinko asetat oluşturur. Beyaz renkli olan çinko oksit, 300 °C sıcaklıkta sarı renge dönüşür [27].

4. LİTERATÜRDEKİ ÇALIŞMALAR

Sol jel metodu ile ZnO filmlerinin elde edilmesi sık çalışılan bir konudur. ZnO filmlerin geniş kullanım alanı ve sol jel metodunun içerdiği çok sayıda değişkenin varlığı bu çalışmaların uzun yıllar yapılacağını göstermektedir. Özellikle teorik bir genelleme yapılmamış olması sol jel metodu ile yapılan deneysel çalışmaları gerekli kılmaktadır.

Literatürdeki çalışmalar incelenirken pH ve sıcaklık değişkenleri kullanılarak yapılan çalışmalar dikkate alınmıştır. Bu değişkenlere bağlı olarak sadece ZnO ile ilgili yapılan çalışmaların az olduğu görülmüştür. Yapılan çalışmalarda yoğun olarak katkılanmış ZnO yapıların incelendiği görülmüştür.

Zagar ve arkadaşları [28] ZnO filmlerini, pH'ı 6,4-16 arasında değiştirerek elde etmişlerdir. pH değeri arttıkça, XRD Piklerinin şiddetinin ve tanecik boyutlarının arttığını gözlemlemişlerdir. pH'ın değişen değerlerine karşılık yasak enerji aralığında önemli bir değişme gözlenmemiştir. Houg ve arkadaşları [29] bor katkılı ZnO filmlerini, pH'ın değerini 5 ve 6,8 arasında değiştirerek elde etmişlerdir. pH değeri arttıkça, XRD Piklerinin şiddetinin arttığını ve tanecik boyutlarının da büyüdüğünü rapor etmişlerdir.

Alias ve arkadaşları [30] pH'ı 6-11 değerleri arasında değiştirerek ZnO filmleri elde etmişlerdir. En yüksek kristal boyutunu pH'ın 9 değerinde 25,36nm olarak bulmuşlar ve pH'ın 8 ile 11 değerleri arasında yasak enerji aralığının 3,14-3,25 eV değerleri arasında değiştiğini rapor etmişlerdir.

Houg ve arkadaşları [31] bor katkılı ZnO filmlerinin özelliklerini farklı pH değerlerinde incelemişlerdir. Bu çalışmada pH'ın artan değerlerinde, yasak enerji aralığının azaldığını ve kristal boyutlarının arttığını rapor etmişlerdir.

Maldonado ve arkadaşları [32], sol jel yöntemini kullanarak F ve Al katkılı ZnO (ZnO:F:Al) filmlerini elde etmişler ve bu filmlerin CO algılama özelliklerini ve bazı fiziksel özelliklerini incelemişlerdir. Filmler, 2 ile 7 günlük yaşlanma sürelerinde ve üç farklı kalınlık değerlerinde elde edilmişlerdir. Elde ettikleri filmlerin kristal boyutlarının yaşlanma süresine, film kalınlığına ve başlangıç çözeltilerine bağlı olduklarını rapor etmişlerdir.

Znaidi [33], katkısız ZnO filmlerin elde edilmesinde kullanılan temel kimyasal ve fiziksel parametrelerin, filmlerinin özelliklerine olan etkilerini genel olarak analiz etmiştir. Bu parametreler üç aşamada incelenmiştir. Birinci aşamada çözeltilerin hazırlanması, ikinci aşamada kaplama ile ilgili etkiler ve son aşamada ısı etkisi incelenmiştir. Birinci aşamadaki incelemede parçacıkların oluşumu ile ilgili olan çekirdeklenme, büyüme, parçacık boyutları ve kolloid parçacıkların kararlı durumları üzerine olan etkileri tartışılmıştır. İkinci aşamadaki incelemede kaplama metodu, alttaş ve film kalınlığına etki eden etkenler ve son adımda da ön ısıtma ve tavlama sıcaklıklarına ilişkin sonuçlar analiz edilmiştir. Bu çalışmada ön ısıtma işleminin ZnO kristallerinin büyümesi ve filmlerinin oluşumunda çok önemli bir role oynadığı rapor edilmiştir. Ivanova ve arkadaşları [34] 400 °C, 500 °C, 600 °C ve 750 °C tavlama sıcaklıklarında sol jel metodu ile elde ettikleri ZnO filmlerinin optik ve yapısal özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışmada tavlama sıcaklığı arttıkça kristal boyutlarında belirgin bir artış olduğu rapor edilmiştir. Elde edilen filmlerin yasak enerji aralıklarını ise artan tavlama sıcaklığına bağlı olarak artış eğilimi göstermiştir.

Jianguo ve arkadaşları [35], farklı tavlama sıcaklıklarında sol jel yöntemi ile elde ettikleri ZnO filmlerinin fotokatalitik özelliklerini incelemişlerdir. En iyi fotokatalitik etkiyi 800 °C tavlama sıcaklığında elde etmişlerdir. Elde ettikleri filmlerin polikristal ve hekzagonal yapıda olduklarını ve kristal yönelimlerinin (100), (002) ve (101) olduklarını görmüşlerdir. Tavlama sıcaklığı artarken yasak enerji aralığının azaldığını ve tanecik boyutunun arttığını rapor etmişlerdir. Petersen ve arkadaşları [36], sol jel yöntemi ile oda sıcaklığında Si ve kuartz alttaşlar üzerine hazırladıkları ZnO filmlerinin optik özelliklerini incelemişlerdir. Elde ettikleri filmlerin kuartz alttaş üzerine olanlarının (002) tercihli yöneliminde ve Si alttaş üzerine olanlarının (100) yöneliminde olduğunu görmüşlerdir. Bu filmlerin ortalama kalınlıklarının kuartz alttaş için 45nm ve Si alttaş için ise 50nm olduğunu rapor etmişlerdir. Yaoming ve arkadaşları[37] sol jel yöntemi ile elde ettikleri ZnO filmlerinin yapısal ve optik özelliklerini hazırladıkları çözeltilerin bekleme sürelerine bağlı olarak incelemişlerdir. 24 saat'den 35 saate kadar bekletilen çözeltiler kullanılarak elde edilen filmlerin optik ve yapısal özelliklerinde çok küçük etkiler gözlenmiştir. Oda sıcaklığında alınan

fotoluminesans spektrumlarında tüm filmlerin 383nm'de bir emisyonuna sahip oldukları ve bekleme süresi arttıkça emisyon piklerinin şiddetlerinin arttığını rapor etmişlerdir. Bekleme süresinin artırılması ile oluşan filmlerin yüzey pürüzlülüğünün azaldığı da bu çalışmada ayrıca rapor edilmiştir. Caglar ve arkadaşları [38], sol jel yöntemi ile elde ettikleri ZnO filmlerin, yapısal, optik ve elektriksel iletkenlik özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışmada elde edilen ZnO filmlerinin polikristal yapıda olduklarını, ortalama kristal boyutlarının 28nm olduğunu ve yasak enerji aralıklarının 3.30 eV olduğunu rapor etmişlerdir. Aynı zamanda farklı sıcaklık bölgelerinde yapılan iletkenlik ölçümlerinden sıg ve derin donör seviyelerine karşılık gelen aktivasyon enerji değerleri rapor edilmiştir. Caglar ve arkadaşları [39], Li katkılı ve katkısız ZnO filmlerinin elektriksel ve optik özelliklerini sıcaklığa bağlı olarak araştırmışlardır. 140-400 K sıcaklık değerleri arasında yapılan ölçümlerden optik bant aralığının sıcaklığa lineer olarak bağlı olduğu ve artan sıcaklık ile azaldığı görülmüştür. Katkısız ZnO filmlerin yasak enerji aralıklarının 3.295 eV ile 3.220 eV değerleri arasında değiştiği belirtilmiştir. Aynı sıcaklık değerlerinde %5 Li katkılı ZnO filminin yasak enerji aralığının 3.300 eV ile 3.255 eV değerleri arasında değiştiği rapor edilmiştir. 80-300K sıcaklık aralığında yapılan iletkenlik ölçümlerinden elde edilen aktivasyon enerji değerlerinin Li katkısına bağlı olarak arttığı belirtilmiştir. Ilican ve arkadaşları [40], sol gel yöntemiyle elde ettikleri ZnO filmlerinin özelliklerini Bor katkısına ve pH değerine bağlı olarak incelemişlerdir. Elde edilen filmlerin kristal yapısının artan pH değeriyle iyileştiği ve artan B katkısıyla kötüleştiği rapor edilmiştir. Aynı zamanda elde edilen filmlerin yüzey özelliklerinin B katkısından önemli ölçüde etkilendiği ve yasak enerji aralıklarının B katkısıyla azaldığı gözlenmiştir.

5. ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI VE DENEYİN YAPILIŞI

ZnO filmlerini sol jel döndürerek kaplama metoduyla elde etmek için başlangıç çözeltisi olarak çinko asetat dihidrat [$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$]; çözücü ve stabilizer olarak ise sırasıyla 2-metoksietanol ($C_3H_8O_2$) ve monoetanolamin (C_2H_7NO) kullanılmıştır. Hazırlanan bu çözelti karışımları farklı sıcaklıklarda (27 °C, 60°C ve 80°C'de) 2 saat süre ile karıştırıldıktan sonra çözeltiler elde edilmiştir. Hazırlanan bu çözeltilerin pH değerleri, çözeltilere eşit miktarda amonyum hidroksit (NH_4OH) ve asetik asit (CH_3COOH) eklenerek ayarlanmıştır. Kaplama için hazırlanan çözeltiler LAURELL WS-400B-6NPP/LITE spin coater'da 3000rpm devirde 30s döndürülecek olan alttaş üzerine mikropipet yardımıyla damlatılmıştır. Bu alttaşlar dönerek kaplama işleminden sonra organik atıklardan kurtulmak ve çözücülerin buharlaşması için 300 °C sıcaklıkta 10dk kurutulmuştur. Bu döndürerek kaplama ve kurutma işlemi 10 kez tekrarlanmak suretiyle filmler elde edilmiştir. Elde edilen bu filmler daha sonra 500 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle tavlama işlemine tabi tutularak film oluşumu gerçekleştirilmiştir.

6. DENEY SONUÇLARI

6.1. Elde Edilen Nano Yapılı ZnO Filmlerin Kalınlıkları

Filmlerin kalınlıkları Mettler Toledo MX5 marka mikro terazi yardımıyla ağırlık metodu kullanılarak hesaplanmıştır.

$$d = \frac{M_s - M_\delta}{\rho \cdot A} = \frac{\Delta M}{\rho \cdot A} \quad (6.1.1)$$

M_δ : İnce film oluşturulmadan önceki cam kütlesi

M_s : İnce film oluşturulduktan sonraki cam ve filmin kütlesi

$\Delta M = M_s - M_\delta$: Oluşturulan filmin kütlesi

ρ : Oluşturulan ince filmin yoğunluğu

A : Cam tabanın yüzey alanını göstermektedir.

d : İnce filmin kalınlığı

Film kalınlıkları hesaplanırken ZnO kristalinin film yoğunluk değeri 5,61 g/cm³ olarak alınmıştır.

Çizelge 6.1.1. de farklı sıcaklık ve farklı pH değerlerinde elde edilen filmlerin kalınlıkları verilmektedir.

Çizelge 6.1.1. Elde edilen nano yapıları ZnO filmlerin kalınlık değerleri

.Çözelti Sıcaklığı	pH Değerleri	KALINLIK [nm]
27 ⁰ C	5,34	176
	6,32	374
	7,38	515
	7,95	550
	8,45	525
50 ⁰ C	pH Değerleri	KALINLIK [nm]
	5,00	82
	5,80	279
	6,80	640
	6,92	642
	7,09	639 nm
80 ⁰ C	pH Değerleri	KALINLIK [nm]
	4,84	26
	5,78	316
	6,47	672
	6,60	333
	6,98	633

27 °C ve 50 °C sıcaklık değerlerinde pH'ın artan değerlerine karşılık film kalınlıklarında genel bir artma eğilimi görülmektedir. 80 °C sıcaklık değerinde ise film kalınlığı ile pH değerleri arasında doğrudan bir ilişki gözlenmemiştir.

6.2. Elde Edilen Nano Yapılı ZnO X-Işınları Kırınım Analizleri

Elde edilen filmlerin kristal yapı analizleri X-ışını kırınım metodu kullanılarak yapılmıştır. X-ışını kırınım desenleri sayesinde, elde edilen ZnO filmlerinin, kristal yapıları, tanecik boyutları ve kristalin tercihli yönelimi hakkında bilgi edinilmiştir.

X-ışını kırınım ölçümleri BRUKER D8 Advance cihazı kullanılarak oda sıcaklığında yapılmıştır. Filmler, numunelerin konulduğu tutucuda 15rpm hızla dönecek şekilde yerleştirilmiştir. X-ışını tüpünde 40 kV'lık ve 40 mA'lik CuK_α ışını kullanılmıştır. Tüm ölçümler θ - 2θ taramaları $30^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ açılarında, 0,5mm'lik adımlarla yapılmıştır.

Elde edilen ZnO filmlerinin ortalama tanecik boyutları aşağıda verilen Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Bu eşitlik;

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (6.2.1)$$

şeklinde ifade edilir.

Burada D: kristalin boyutunu

λ : gönderilen ışığın dalgaboyunu

B : yarıpik genişliğini

θ_B : pikin maksimum değerinde karşılık gelen açığı gösterir [41] .

Kristalin tercihli yönelimini belirlemek için yapılanma katsayısı TC (Texture coefficient) kullanılır. Yapılanma katsayısı;

$$TC = \frac{I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}}{\frac{1}{N} (\sum I_{(hkl)} / I_{0(hkl)})} \quad (6.2.2)$$

eşitliği ile verilir. Burada ;

I_0 / I : kırınımına uğramış ışının ve numuneye şiddetlerinin oranı

N: kırınım sayısını ifade etmektedir [42].

d_{hkl} kristalin düzlemleri arasındaki mesafeyi temsil eder. Bu değer;

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n_1 \cdot \lambda \quad (6.2.3)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanır. Bu eşitlik Bragg yasası olarak bilinir.

Burada;

n_1 : tam sayıları

λ : gelen ışının dalgaboyunu ifade

etmektedir [31].

Elde edilen filmlerin ortalama tanecik boyutları, yapılanma katsayıları, d_{hkl} ve 2θ değerleri çizelge 6.2.1.'de verilmektedir.

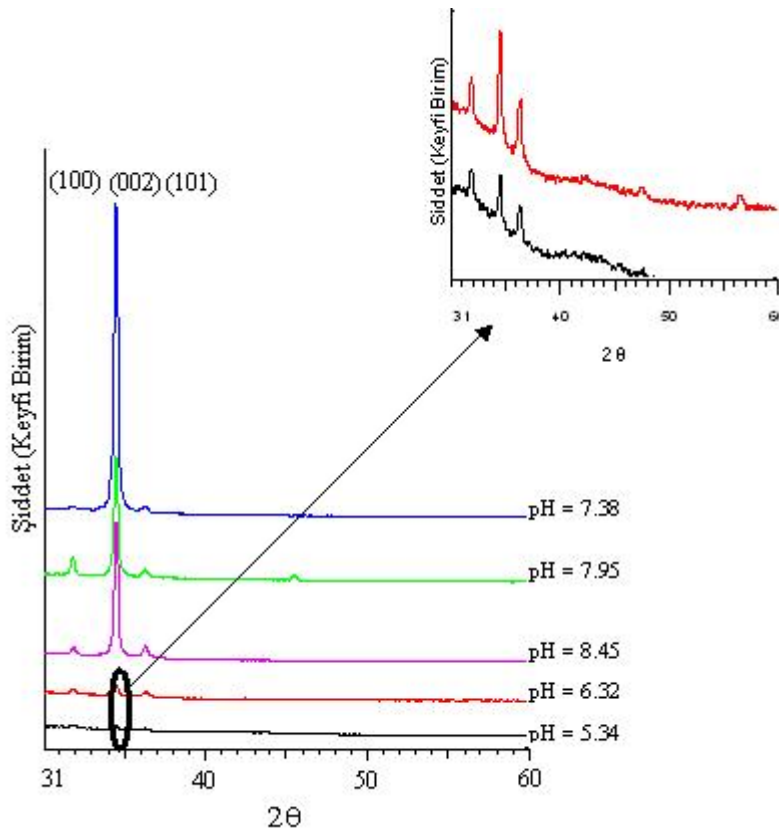
Çizelge 6.2.1. Farklı sıcaklık ve pH değerlerindeki nano yapılı ZnO filmlerine ait, tanecik boyutu, 2θ , d_{hkl} , TC değerleri

SICAKLIK	pH	D (tanecik boyutu) nm	2θ	d_{hkl}	TC
27 °C	5,34	48,01	34,413	2,603	1,092
	6,32	30,39	34,427	2,603	1,175
	7,38	30,93	34,413	2,603	2,707
	7,95	31,49	34,414	2,603	2,152
	8,45	33,30	34,432	2,603	2,401
50 °C	5,00	28,60	34,425	2,603	1,374
	5,80	27,85	34,423	2,603	1,175
	6,80	27,50	34,426	2,603	2,561
	6,92	26,25	34,411	2,604	2,617
	7,09	23,94	34,408	2,604	2,575
80 °C	4,84	-	34,44	2,602	1,452
	5,78	25,63	34,406	2,604	1,712
	6,47	26,74	34,406	2,604	2,411
	6,60	25,04	34,392	2,605	2,360
	6,98	25,41	34,427	2,603	1,178

Çizelge 6.2.1.'de en yüksek yapılanma katsayısı değerlerinin, 27 °C'da 7,38 pH değerinde; 50 °C'da 6,92 pH değerinde ve 80 °C'da 6,47 pH değerinde olduğu görülmektedir. Dolayısıyla bu değerler kristallenmenin bu sıcaklık ve pH değerlerinde en iyi olduğunun bir göstergesidir. Farklı sıcaklıklardaki pH

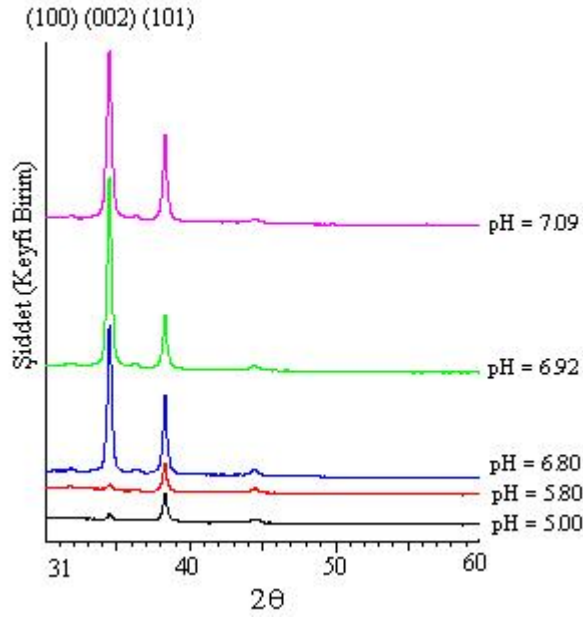
değerlerine bağlı olarak tanecik boyutlarının nano yapıda ve düzenli bir değişime sahip olmadığı görülmüştür. Elde edilen ZnO filmlerine ait 2θ ve d_{hkl} değerleride XRD cihazına ait PDF (036-1451) kartındaki değerlere uyduğu görülmüştür.

Şekil 6.2.1.'de $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık değerindeki çözelti kullanılarak elde edilen nano yapı ZnO filmlerinin farklı pH değerlerindeki X-ışını kırınım desenleri verilmiştir.



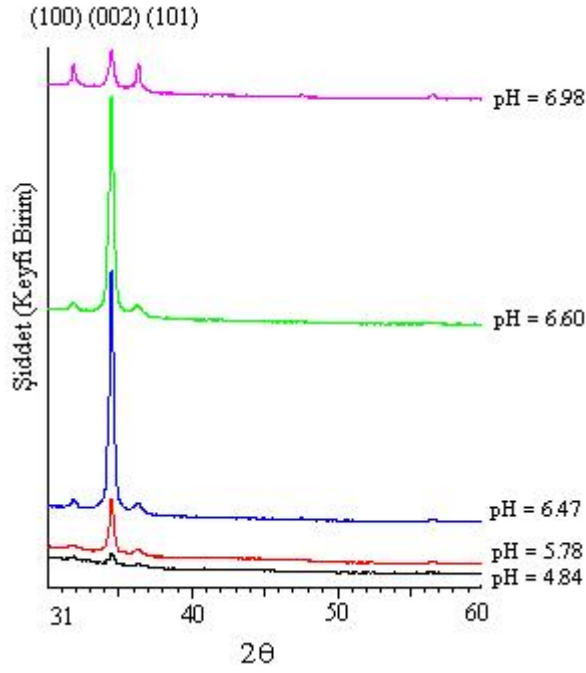
Şekil 6.2.1. $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık değerindeki çözülden elde edilen nano yapı ZnO filmleri için farklı pH değerlerindeki XRD spektrumu

Şekil 6.2.1.'de görüldüğü gibi tüm filmler (002) tercihli yönelimine sahiptir. Pik şiddetine bağlı olarak en iyi kristallenmenin $7,38\text{ pH}$ değerinde olduğu görülmektedir. (100) ve (101) pikleri artan pH değerine bağlı olarak daha belirgin hale gelmiştir.



Şekil 6.2.2. 50 °C sıcaklık değerindeki çözeltilerden elde edilen nano yapıları ZnO filmleri için farklı pH değerlerindeki XRD spektrumu

Şekil 6.2.2.'de hazırlanan çözeltinin 50 °C sıcaklık değerindeki çözelti kullanılarak elde edilen nano yapıları ZnO filmlerine ait X-ışını kırınım desenleri gösterilmiştir. Şekil 6.2.2.'de görüldüğü gibi tüm filmler (002) tercihli yönelimine sahiptir. Pik şiddetine bağlı olarak kristallenmenin 6,80, 6,92, 7,02 pH değerlerinde yaklaşık olarak aynı olduğu görülmektedir. (101) pikleri artan pH değerine bağlı olarak daha belirgin hale gelmiştir. (100) piklerinin ise oldukça düşük şiddette olduğu görülmektedir.



Şekil 6.2.3. 80 °C sıcaklık değerinde ki çözültiden elde edilen nano yapılı ZnO filmleri için farklı pH değerlerinde ki XRD spektrumu

Şekil 6.2.3.'de hazırlanan çözeltinin 80 °C sıcaklık değerinde çözelti kullanılarak elde edilen nano yapılı ZnO filmlerine ait X-ışını kırınım desenleri gösterilmiştir. Şekil 6.2.3.'de görüldüğü gibi tüm filmler (002) tercihli yönelimine sahiptir. Pik şiddetine bağlı olarak en iyi kristallenmenin 6,47 ve 6,60 pH değerlerinde olduğu görülmektedir. (100) ve (101) pikleri artan pH değerine bağlı olarak daha belirgin hale gelmiştir.

6.3 Elde Edilen Nano Yapılı ZnO Filmlerinin Temel Absorpsiyon Spektrumları ve Yasak Enerji Aralıkları

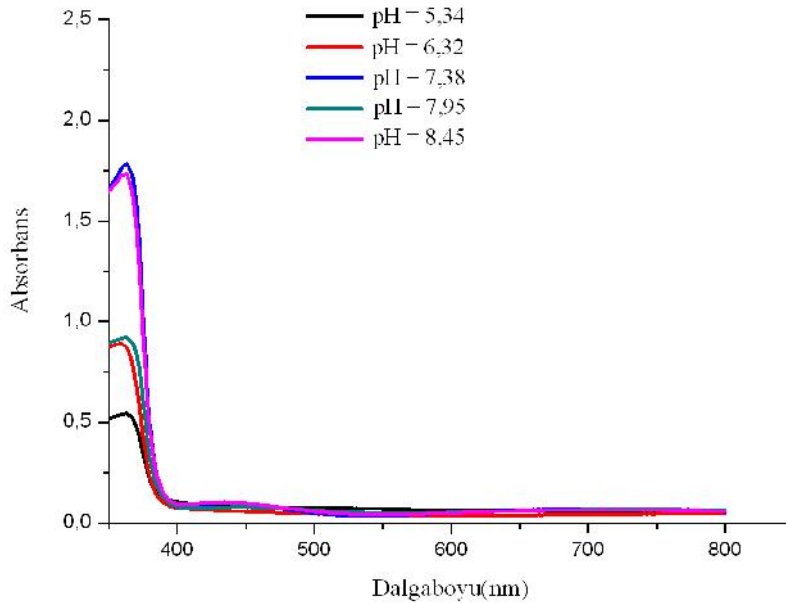
Optik absorpsiyon metodu, bir yarıiletkenin yasak enerji aralığını belirlemek için kullanılan yöntemlerden birisidir.

ZnO filmlerin yasak enerji aralıklarının belirlenmesinde optik absorpsiyon metodu kullanılmıştır. Bu metotta $(\alpha h\nu)^{1/n}$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişim grafiği çizilir. Grafiğin lineer olduğu kısma karşılık gelen doğrunun $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^{1/n}=0$ 'da kestiği noktanın enerji değeri o yarıiletkenin yasak enerji aralığını verir. Yarıiletken doğrudan band geçişli ise n değeri $1/2$, dolaylı band geçişli ise n değeri 2 'dir [43].

Elde edilen filmlerin oda sıcaklığındaki absorpsiyon spektrumları 200-900 nm arasında küre ataçmanlı (integrated sphere) Shimadzu UV-2450 UV-VIS Spectrofotometre kullanılarak elde edilmiştir.

Şekil 6.3.1., Şekil 6.3.2. ve Şekil 6.3.3.'te farklı sıcaklık ve pH değerlerindeki nano yapılı ZnO filmlerine ait absorpsiyon spektrumları verilmiştir.

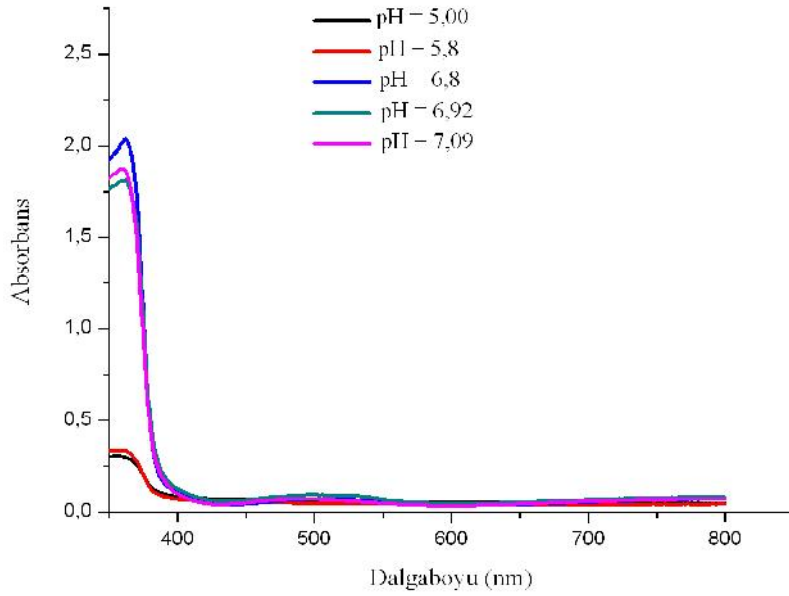
27 °C sıcaklık değerindeki çözelti kullanılarak elde edilen nano yapılı ZnO filminin temel absorpsiyon spektrumu Şekil 6.3.1'de görülmektedir.



Şekil 6.3.1. 27 °C sıcaklık değerindeki çözeltiden elde edilen nano yapılı ZnO filmleri için farklı pH değerlerindeki temel absorpsiyon spektrumu

Tüm pH değerlerinde yaklaşık olarak 390nm’de absorpsiyonda keskin bir artış görülmektedir. pH değerindeki artışa bağlı olarak yaklaşık 370nm’de absorbansta bir artış gözlenmiştir.

50 °C sıcaklık değerindeki çözelti kullanılarak elde edilen ZnO filminin temel absorpsiyon spektrumu Şekil 6.3.2.’de görülmektedir.

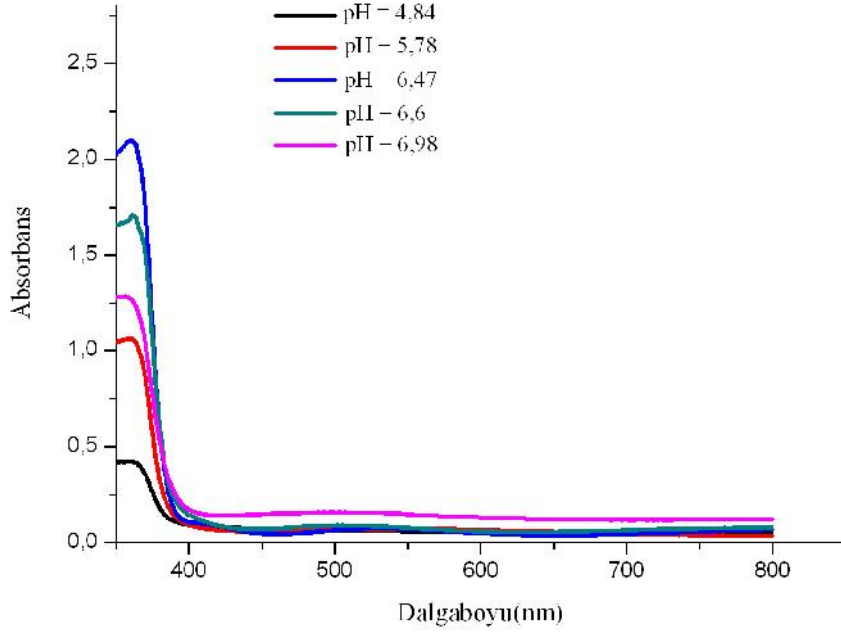


Şekil 6.3.2. 50 °C sıcaklık değerindeki çözeltiden elde edilen nano yapılı ZnO filmleri için farklı pH değerlerindeki temel absorpsiyon spektrumu

Tüm pH değerlerinde yaklaşık olarak 390nm’de absorpsiyonda keskin bir artış görülmektedir.

Yüksek pH değerlerinde yaklaşık 390 nm de keskin bir artış gözlenirken pH’ın 5 ve 5,8 değerlerinde ise bu artışın daha yavaş olduğu görülmektedir. Aynı zamanda düşük pH değerlerinde yaklaşık 370 nm de absorban değeri düşük iken yüksek pH değerlerinde absorbansta artış görülmektedir.

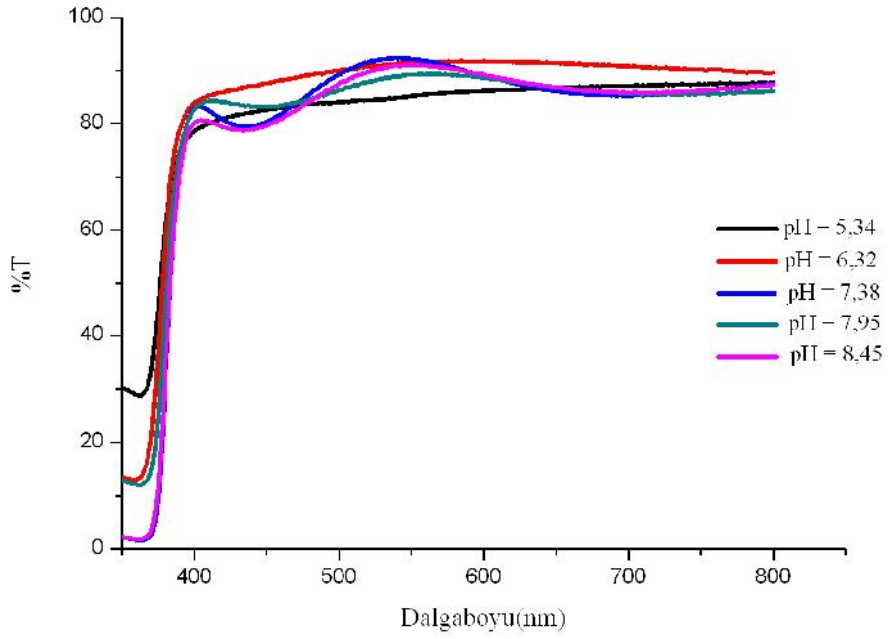
80 °C sıcaklık değerindeki çözelti kullanılarak elde edilen ZnO filminin temel absorpsiyon spektrumu Şekil 6.3.3.'de görülmektedir.



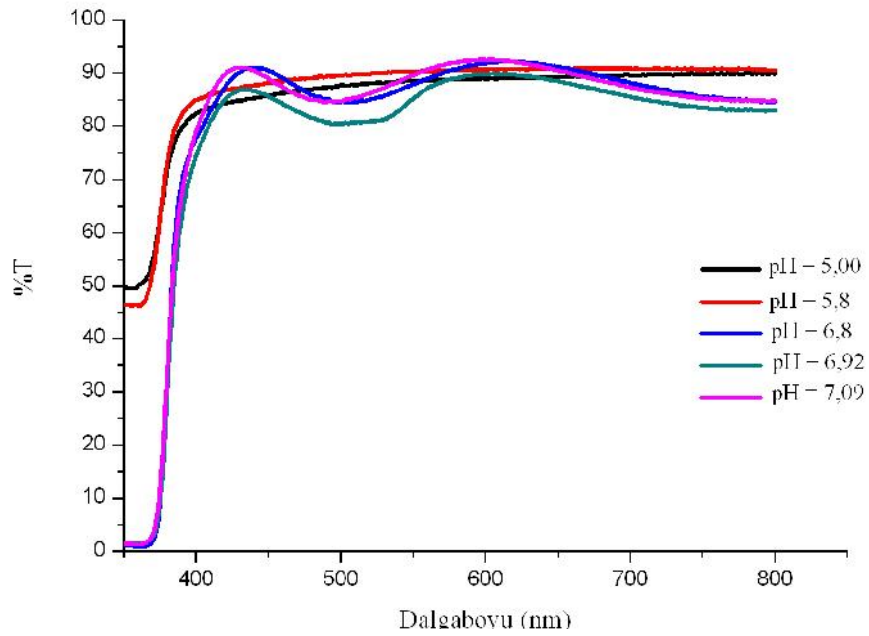
Şekil 6.3.3. 80 °C sıcaklık değerindeki çözeltiden elde edilen nano yapılı ZnO filmleri için farklı pH değerlerindeki temel absorpsiyon spektrumu

Tüm pH değerlerinde yaklaşık olarak 390nm'de absorpsiyonda artış görülmektedir. Tüm sıcaklık değerlerinde pH'a bağlı olarak çizilen absorpsiyon spektrumlarında yaklaşık 370nm'deki absorbans değerlerindeki farklılıkların, film kalınlığındaki değişimden kaynaklandığı düşünülmektedir

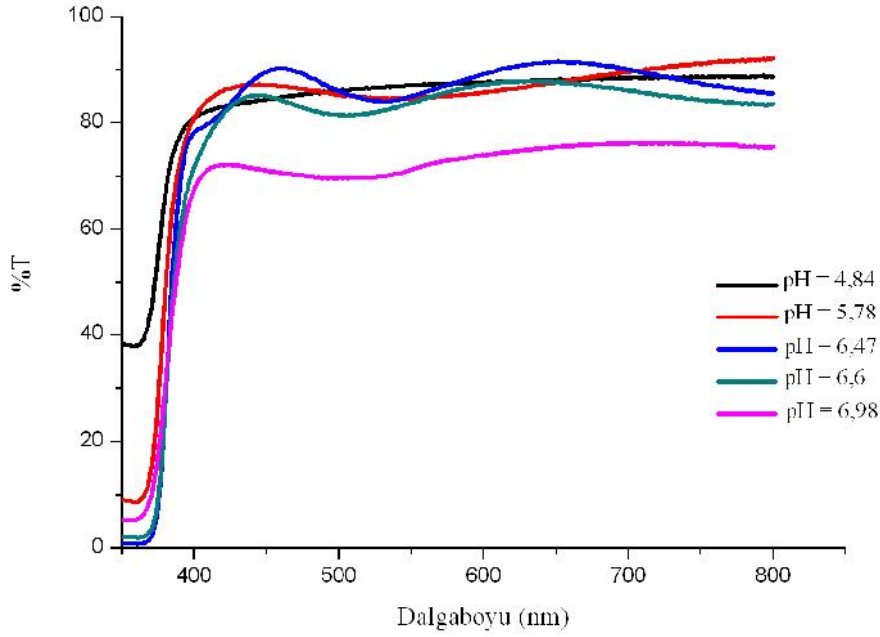
27 °C, 50°C ve 80°C derecede çözeltiler kullanılarak farklı pH değerlerinde elde edilen ZnO filmlerinin geçirgenlik spektrumları Şekil 6.3.4., Şekil 6.3.5., Şekil 6.3.6.'da verilmektedir. Tüm filmler 400-700 nm aralığındaki görünür bölgede yaklaşık olarak %85 geçirgenliğe sahiptirler. Genelde düşük pH değerlerinde geçirgenlik spektrumları doğrusal bir eğilim sergilerken yüksek pH değerlerinde bu spektrumlar dalgalı olarak görülmektedir. Bu sonuçlar elde edilen filmlerin kalınlıkları ve yüzey morfolojisi ile doğrudan ilişkilidir.



Şekil 6.3.4. 27 °C sıcaklıkta farklı pH değerlerinde, dalgaboyuna karşı geçirgenlik spektrumu



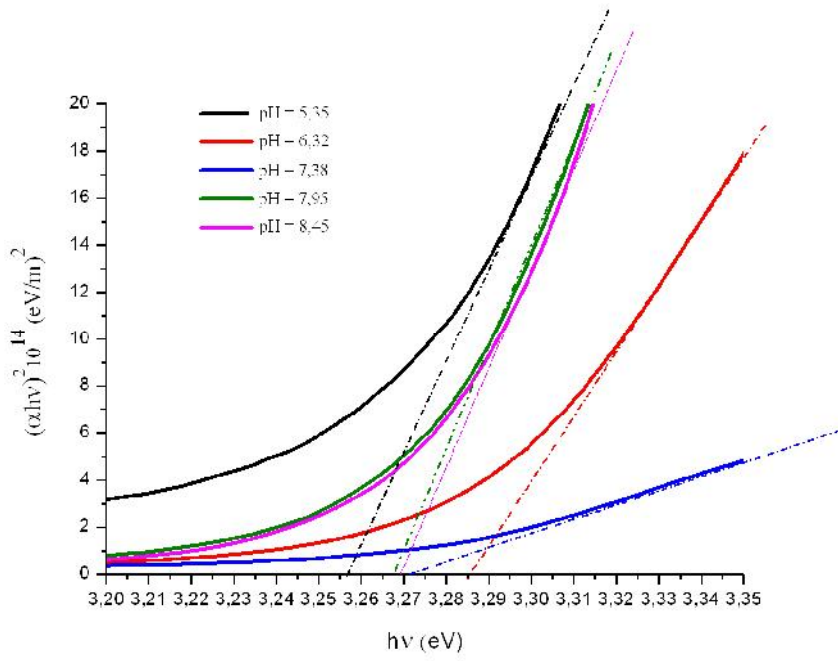
Şekil 6.3.5. 50 °C sıcaklıkta farklı pH değerlerinde, dalgaboyuna karşı geçirgenlik spektrumu



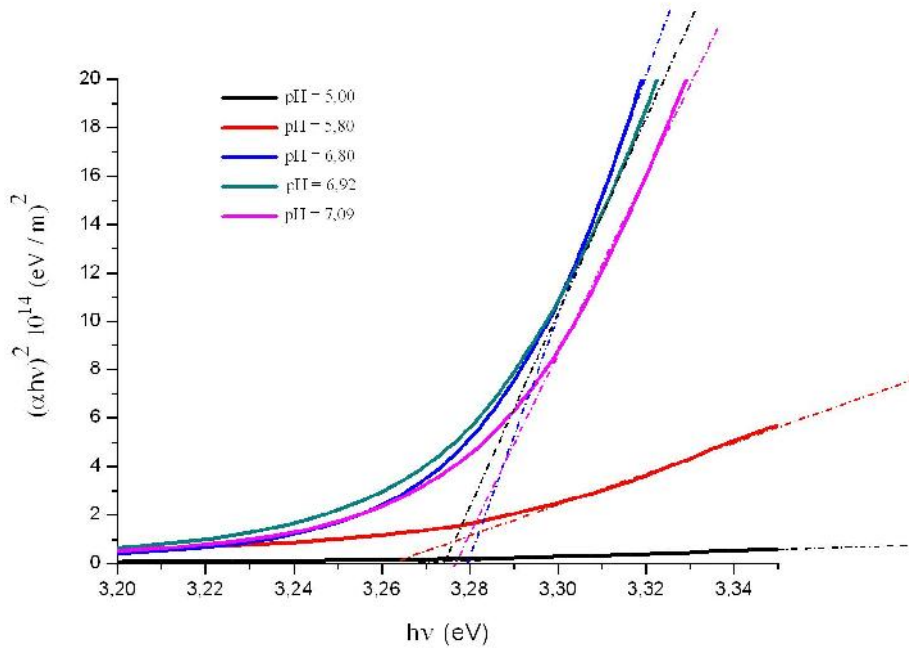
Şekil 6.3.6. 80 °C sıcaklıkta farklı pH değerlerinde, dalgaboyuna karşı geçirgenlik spektrumu

27 °C, 50 °C ve 80 °C derecede çözeltiler kullanılarak farklı pH değerlerinde elde edilen nano yapıları ZnO filmlerine ait $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine göre değişimleri Şekil 6.3.7., Şekil 6.3.8. ve Şekil 6.3.9. da görülmektedir. Tüm filmlerde yasak enerji aralığının 3,23-3,29 eV arasında değiştiği görülmektedir. Elde edilen bütün filmlerin yasak enerji aralıkları Çizelge 6.3.1.'de verilmektedir. 27 °C derecede elde edilen filmlerde yasak enerji aralıkları arasında çok önemli bir değişim gözlenmemiştir. 50 °C derecede elde edilen filmlerde yasak enerji aralığı önemli ölçüde değişmiştir. Yasak enerji aralığı artan pH değerine bağlı olarak artma eğilimi göstermiştir. Tanecik boyutu yasak enerji aralığı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Tanecik boyutu azalırken yasak enerji aralığı artmaktadır. Dolayısıyla 50°C derecede yasak enerji aralığının artış eğilimi göstermesi literatürle uyumludur [44].

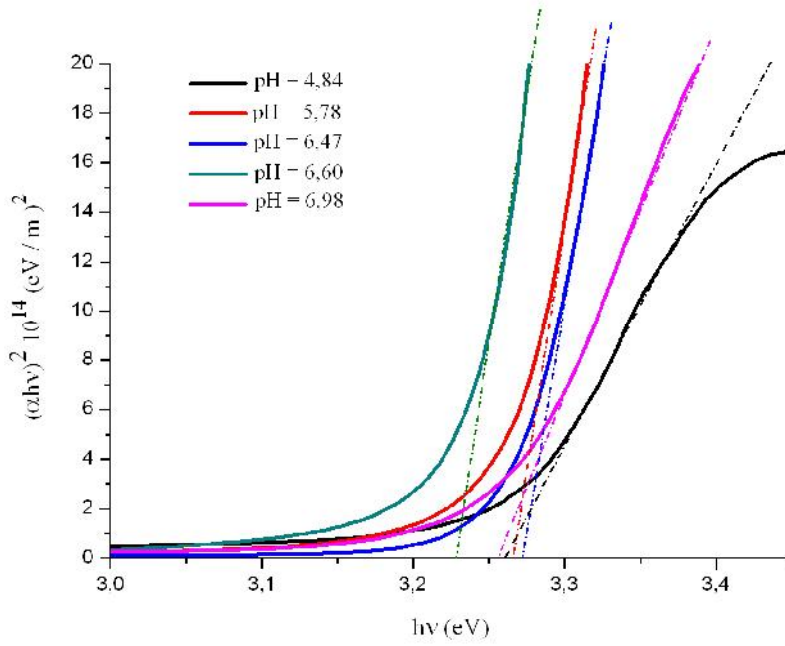
80 °C derecede elde edilen filmlerde ise yasak enerji aralığında önemli bir değişim gözlenmezken sadece 6,6 pH değerindeki film için 3,23 eV'luk bir değer elde edilmiştir. Bu sonuç oldukça ilginçtir.



Şekil 6.3.7. 27 °C sıcaklıkta farklı pH değerlerinde, $(\alpha hv)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişimi



Şekil 6.3.8. 50 °C sıcaklıkta farklı pH değerlerinde $(\alpha hv)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişimi



Şekil 6.3.9. 80 °C sıcaklıkta farklı pH değerlerinde, $(\alpha hv)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişimi

Çizelge 6.3.1. Farklı sıcaklık ve pH değerlerinde elde edilen ZnO filmlerinin yasak enerji aralıkları

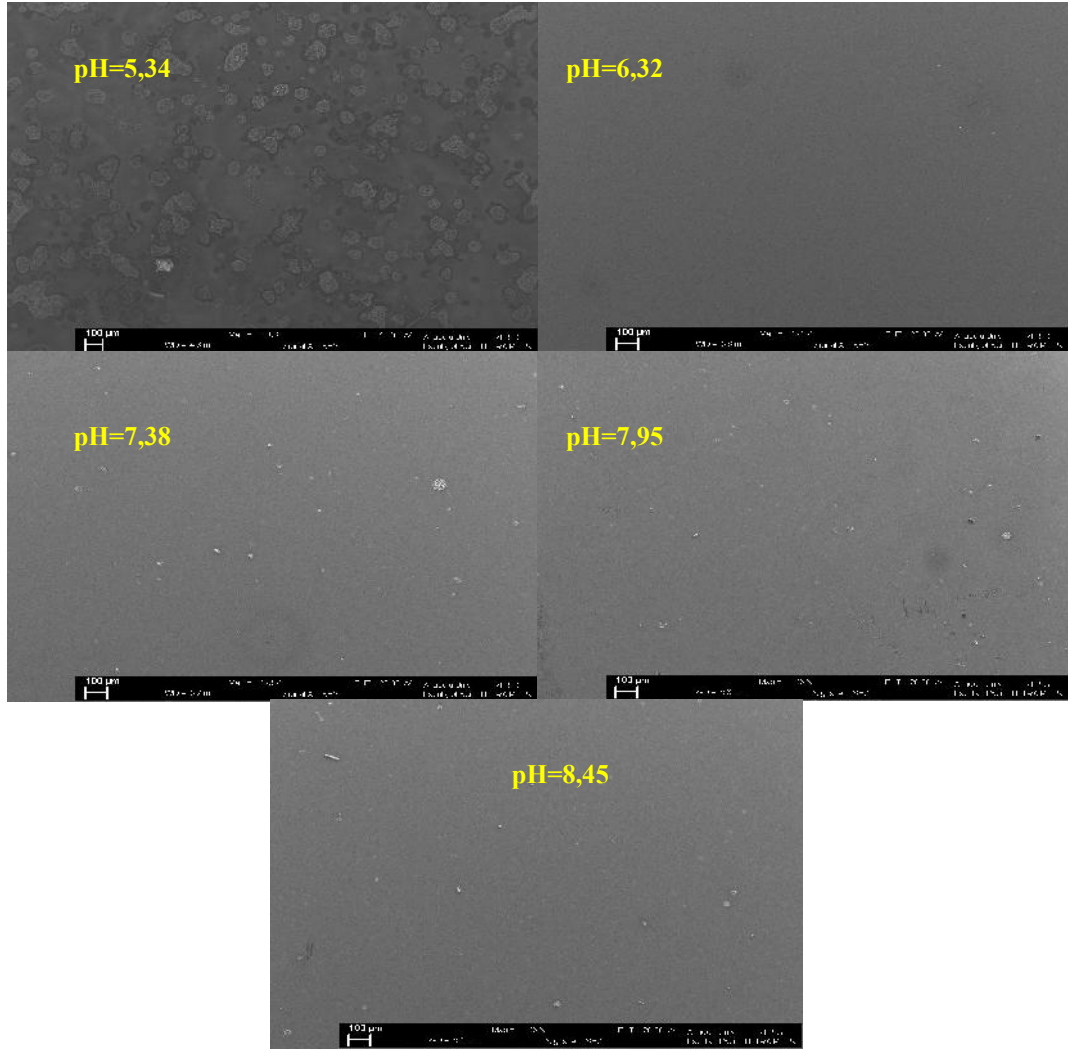
SICAKLIK	pH	Eg (eV) (Yasak Enerji Aralığı)
27 °C	5,34	3,26
	6,32	3,28
	7,38	3,26
	7,95	3,28
	8,45	3,28
50 °C	5,00	3,25
	5,80	3,26
	6,80	3,29
	6,92	3,27
	7,09	3,28
80 °C	4,84	3,26
	5,78	3,27
	6,47	3,27
	6,60	3,23
	6,98	3,26

6.4 Elde Edilen Nano Yapılı ZnO Filmlerinin Yüzey Morfolojileri

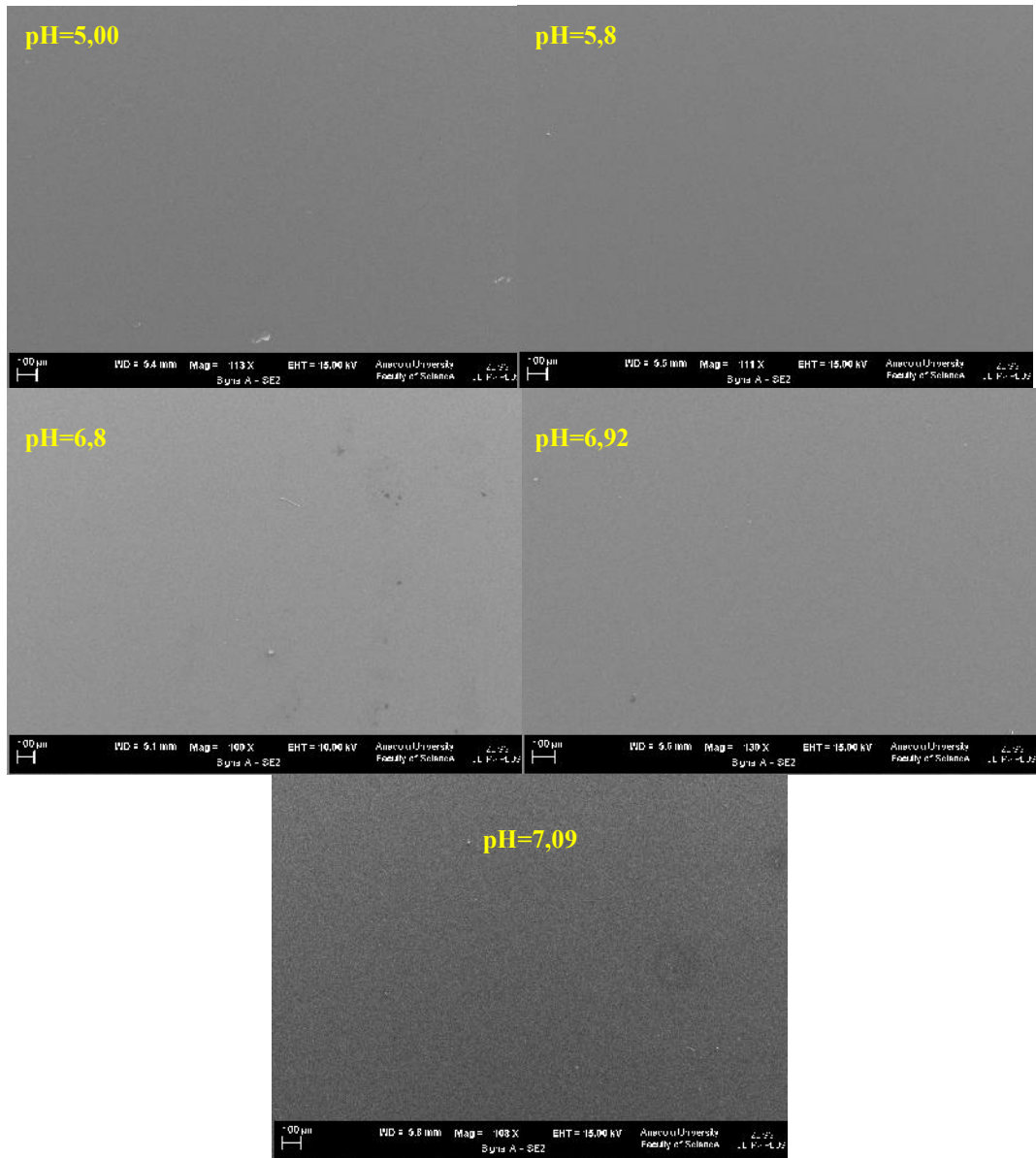
Çok küçük bir alana odaklanmış yüksek enerjili elektronların yüzeyi taraması ile alınan görüntü, taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü olarak adlandırılır. SEM görüntüleri kullanılarak oluşan filmin yüzey morfolojisi, tanecik boyutları ve şekilleri hakkında bilgiler edinilebilir. 27 °C, 50 °C ve 80 °C derecede çözeltiler kullanılarak farklı pH değerlerinde elde edilen nano yapılı ZnO filmlerin yüzey morfolojileri ZEISS ULTRAPLUS model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak, üç farklı büyütmede incelenmiştir.

Öncelikle yüzeyin genel görüntüsünü elde etmek için düşük büyütmede görüntüler alınmıştır. Bu görüntüler genel anlamda oluşan filmlerin film kalitesi hakkında bize bilgi vermektedir. Orta ölçekli büyütmede alınan görüntüler ise genel anlamda elde edilen filmlerin yüzey özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Farklı sıcaklık ve pH değerlerinde elde edilen ZnO filmlerinin nano boyuttaki taneciklerin bu değişkenlere bağlı olarak nasıl değiştiğini belirlemek için yüksek büyütmede SEM görüntüleri alınmıştır.

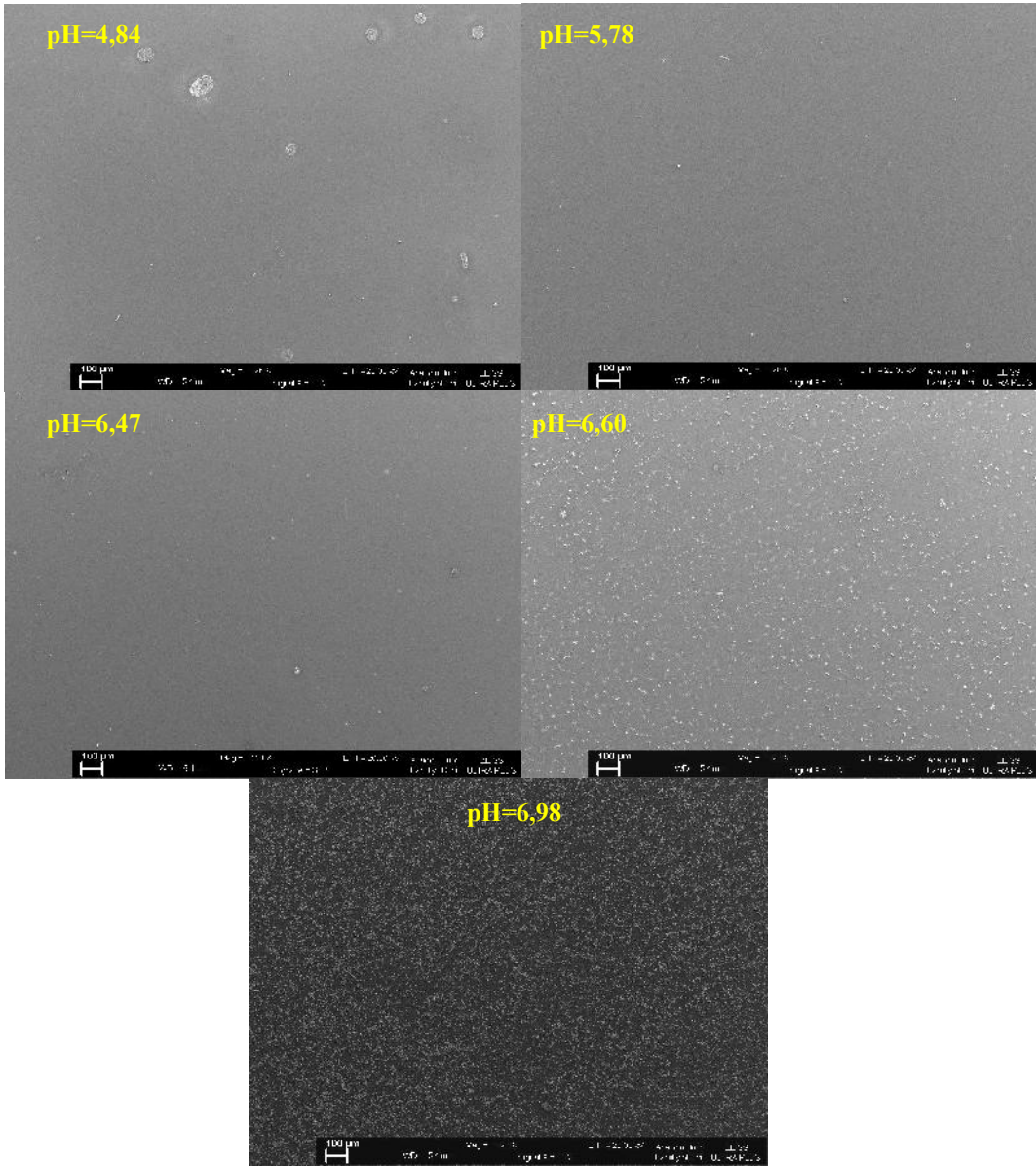
Şekil 6.4.1, Şekil 6.4.2 ve Şekil 6.4.3'te sırasıyla 27 °C, 50 °C ve 80 °C'da farklı pH değerlerinde elde edilmiş ZnO filmlerinin düşük büyütmedeki SEM görüntüleri verilmiştir. 50 °C'da elde edilen filmlerin film kaplama özelliklerinin pH değerinden fazla etkilenmediği ve yüzeylerin homojen olduğu görülmektedir. 27 °C ve 80 °C'da elde edilen filmlerin film kaplama özelliklerinin ise pH değerinden oldukça etkilendiği görülmektedir.



Şekil 6.4.1. 27 °C sıcaklıkta farklı pH değerlerinde elde edilen nano yapılı ZnO filmlerinin düşük büyütmede SEM görüntüleri

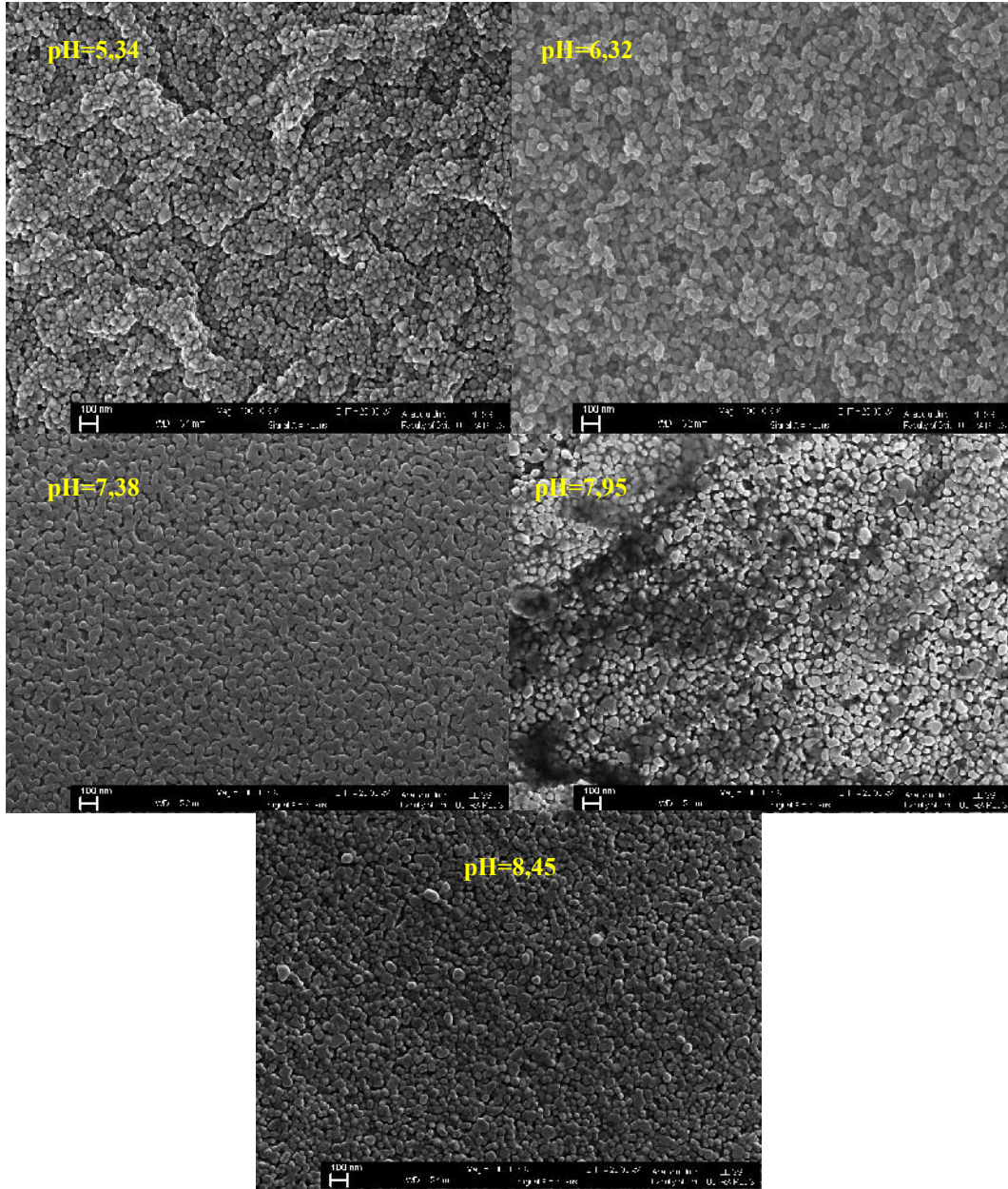


Şekil 6.4.2. 50 °C sıcaklıkta farklı pH değerlerinde elde edilen nano yapılı ZnO filmlerinin düşük büyütmede SEM görüntüleri



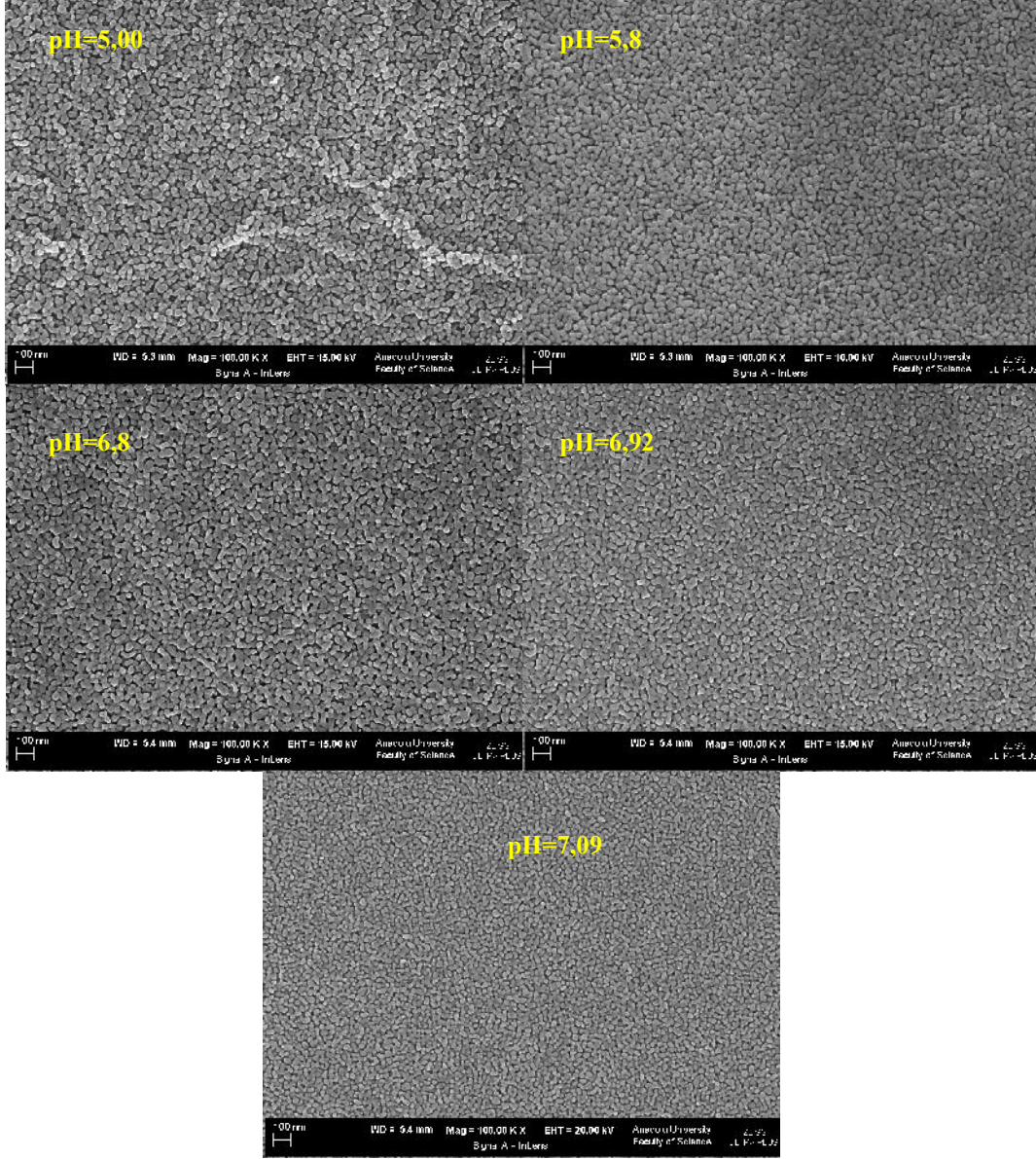
Şekil 6.4.3. 80 °C sıcaklıkta farklı pH değerlerinde elde edilen nano yapılı ZnO filmlerinin düşük büyütmelerde SEM görüntüleri

Elde edilen filmlerin genel anlamda yüzey özellikleri hakkında bilgi edinmek için 100.000 büyütmede SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 6.4.4., Şekil 6.4.5. ve Şekil 6.4.6.'da sırasıyla 27⁰C, 50⁰C ve 80⁰C'da farklı pH değerlerinde elde edilmiş ZnO filmlerinin SEM görüntüleri verilmiştir. 27⁰C'deki elde edilen filmlerin pH 'tan oldukça etkilendiği görülmektedir. Özellikle düşük pH değerlerinde yüzeyde çatlaklar ve büyük boşluklar göze çarpmaktadır. 7,38 pH değerinde oldukça homojen bir yüzey görülmektedir. Bu homojenlik pH değeri arttırıldığında tekrar bozulmuştur.



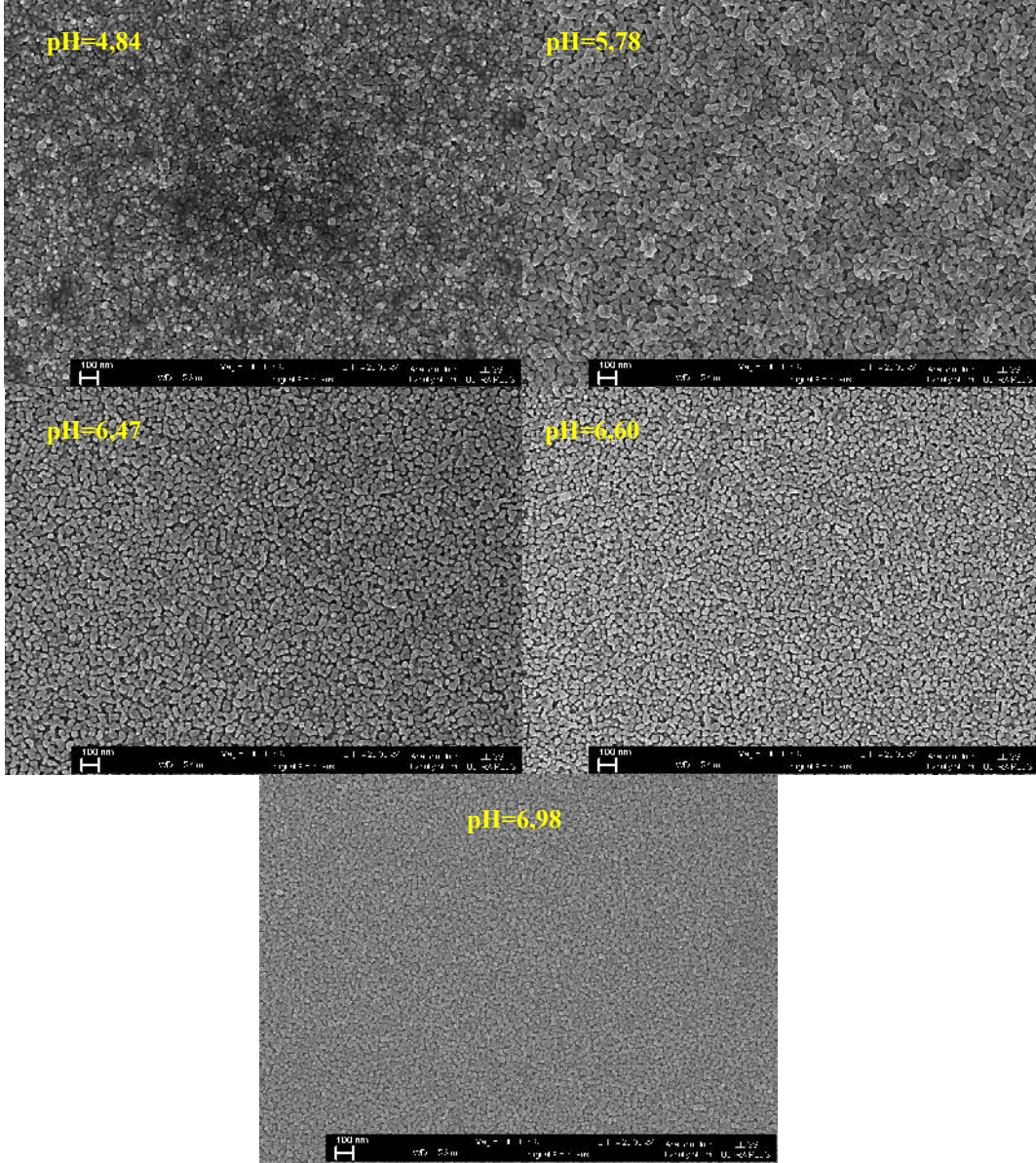
Şekil 6.4.4. 27 °C sıcaklıkta farklı pH değerlerinde elde edilen nano yapılı ZnO filmlerinin 100.000 büyütmede SEM görüntüleri

50 °C’de elde edilen filmlerin, en düşük pH değerindeki hariç, hepsinin yüzey morfolojilerinin iyi olduğu görülmektedir. Tüm filmler oldukça homojen bir yüzeye sahiptir.



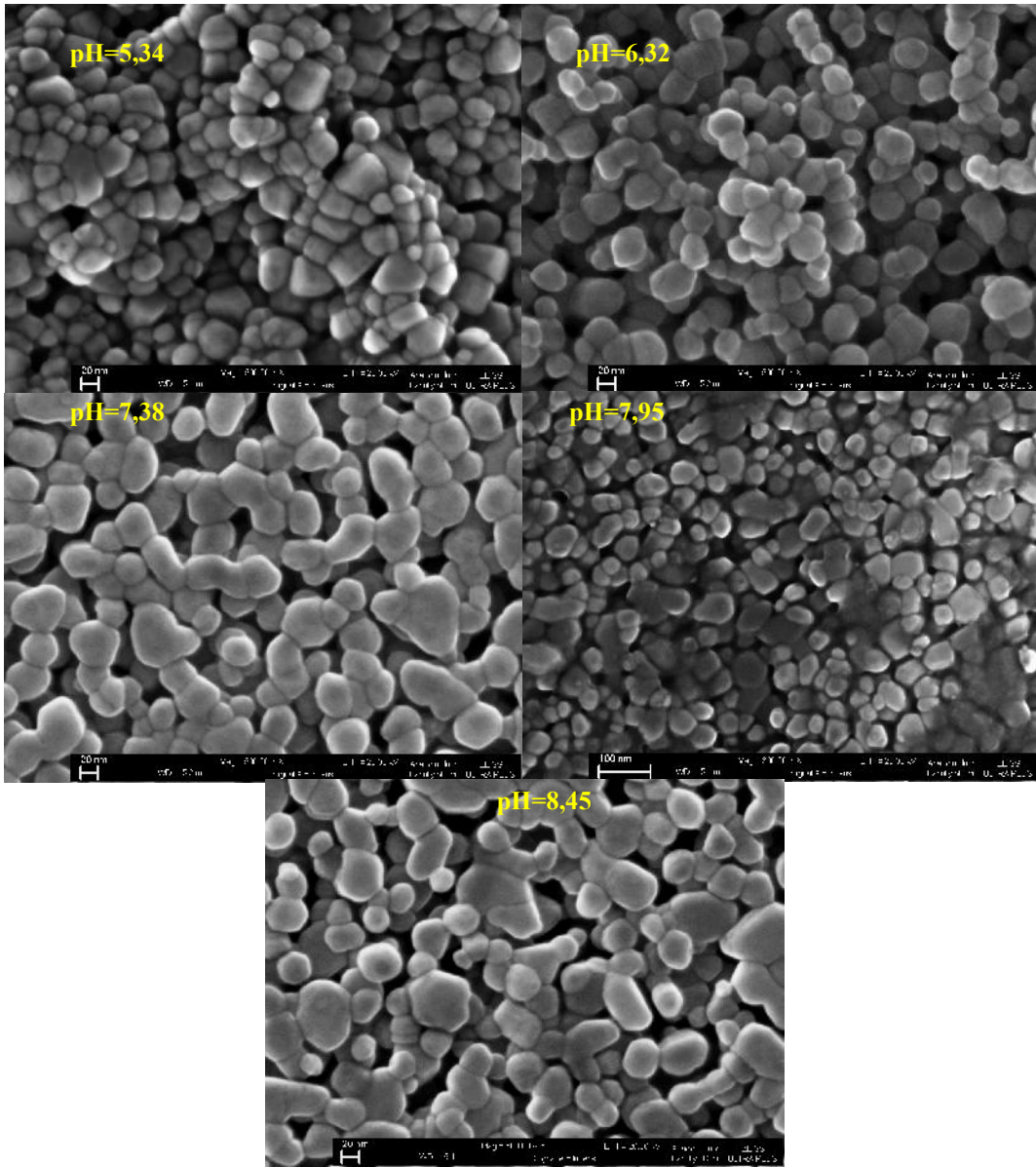
Şekil 6.4.5. 50 °C sıcaklıkta farklı pH değerlerinde elde edilen nano yapılı ZnO filmlerinin 100.000 büyütmede SEM görüntüleri

Şekil 6.4.6.'dan görüldüğü gibi 4,84 pH değerinde elde edilen filmin yüzey morfolojisinin çok iyi olmadığı ve 5,78 pH değerindeki filmin ise yüzey pürüzlülüğünün fazla olduğu görülmektedir. pH değeri arttıkça elde edilen filmlerde daha homojen bir yüzey göze çarpmaktadır.



Şekil 6.4.6. 80 °C sıcaklıkta farklı pH değerlerinde elde edilen nano yapılı ZnO filmlerinin 100.000 büyütmede SEM görüntüleri

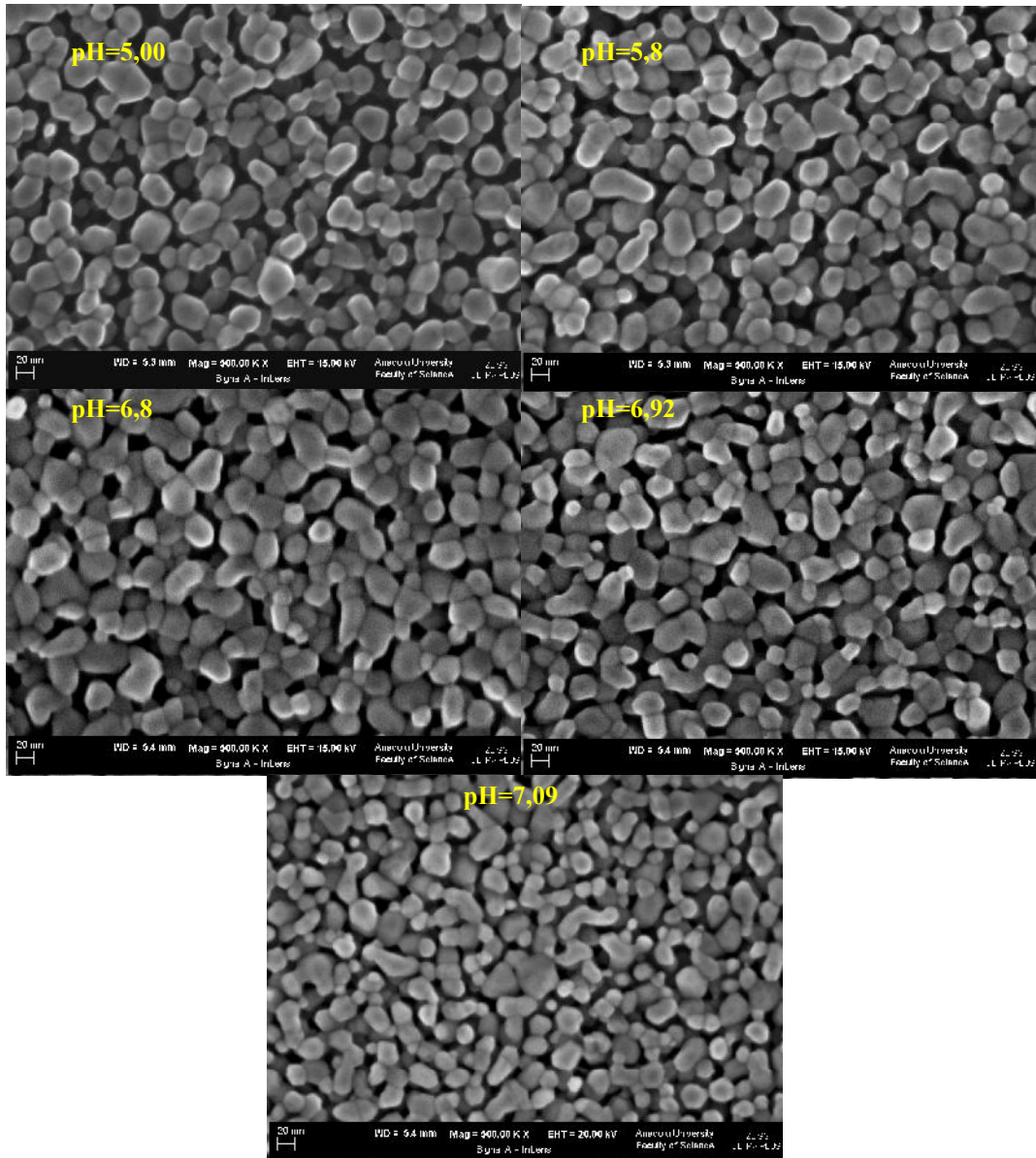
Elde edilen filmlerin tanecik boyutlarının sıcaklık ve pH değerlerine bağı olarak nasıl değiştiğini belirliyebilmek için 500.000 gibi oldukça yüksek bir büyütme oranında ZnO filmlerinin SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 6.4.7., Şekil 6.4.8. ve Şekil 6.4.9.'da sırasıyla 27 °C, 50 °C ve 80 °C'da farklı pH değerlerinde elde edilmiş ZnO filmlerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 6.4.7.'de 5,34 ve 6,32 pH değerlerinde elde edilen filmlerin bir önceki büyütmede de göze çarpan yüzey pürüzlülükleri daha net bir şekilde görülmektedir. Bu filmlerde tanecik ve tanecik grupları arasında büyük boşluklar göze çarpmaktadır.



Şekil 6.4.7. 27 °C sıcaklıkta farklı pH değerlerinde elde edilen nano yapılı ZnO filmlerinin 500.000 büyütmedeki SEM görüntüleri

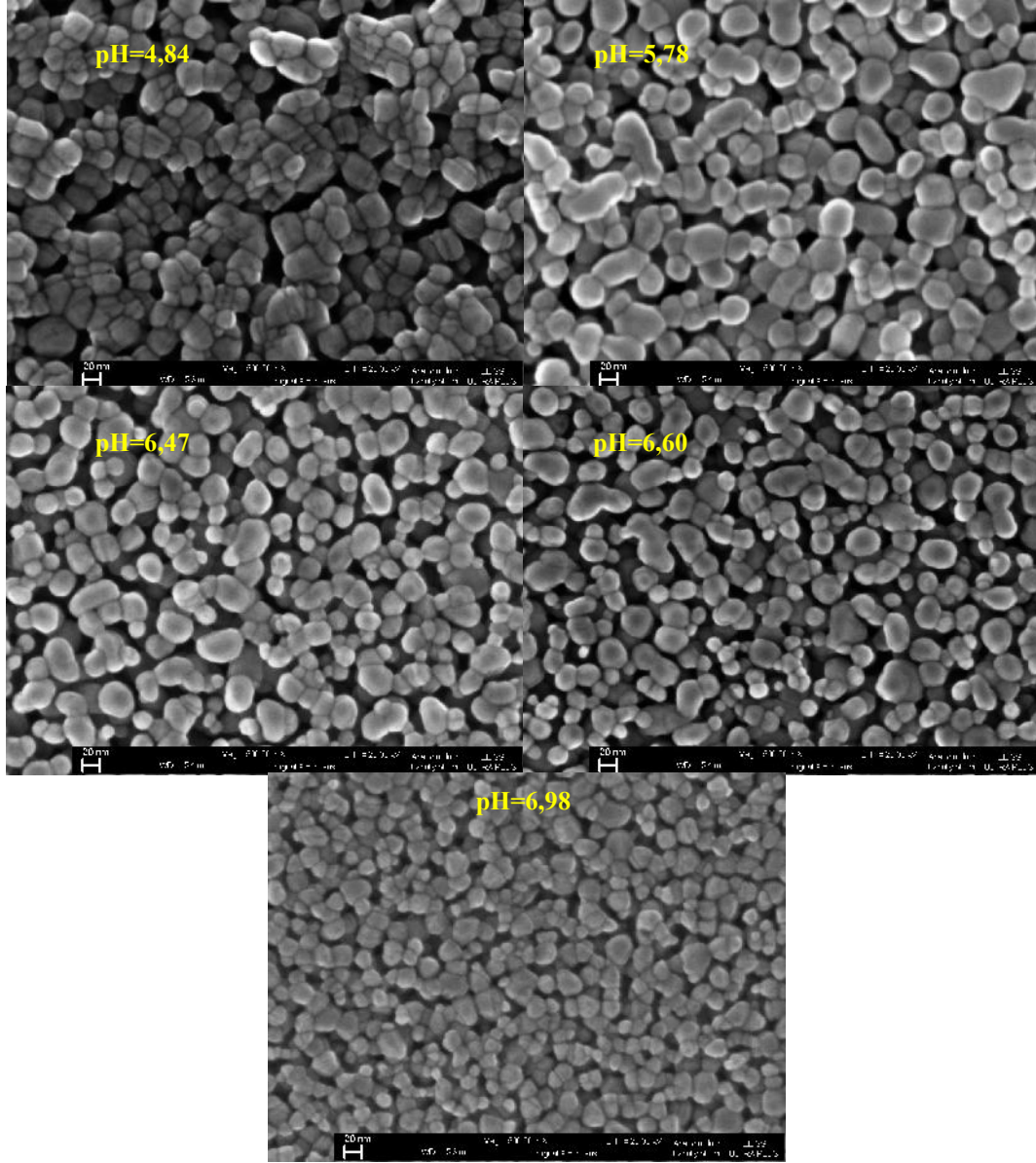
pH değeri arttıkça tanecik boyutlarında farkedilebilir bir artış göze çarpmaktadır. Ortalama tanecik boyutları 35-50nm arasında değişmektedir.

Şekil 6.4.8.'de Tanecik boyutlarının artan pH değerine bağlı olarak azaldığı görülmektedir. Bu sonuç X-ışınlarından elde edilen tanecik boyutları ile uyumludur.



Şekil 6.4.8. 50 °C sıcaklıkta farklı pH değerlerinde elde edilen nano yapılı ZnO filmlerinin 500.000 büyütmede SEM görüntüleri

Şekil 6.4.9.'da 4,84 pH değerinde elde edilen filmde tane sınırlarının çok belirgin olmadığı ve kümelenmenin yoğun olduğu göze çarpmaktadır. Aynı zamanda artan pH değerine bağlı olarak tanecik boyutlarında azalmalar görülmektedir. Bu sonuçlar da XRD sonuçları ile uyum içindedir.



Şekil 6.4.9. 80 °C sıcaklıkta farklı pH değerlerinde elde edilen nano yapılı ZnO filmlerinin 500.000 büyütmede SEM görüntüleri

7. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada sol jel döndürerek kaplama metoduyla, farklı pH ve sıcaklık değerlerinde hazırlanan çözeltiler kullanılarak üretilen nano yapılı ZnO filmlerinin yapısal, optik ve morfolojik özellikleri araştırılmıştır.

XRD spektrumlarından ZnO filmlerinin hekzagonal yapıda kristalleştikleri ve tercihli yönelimlerinin (002) düzleminde olduğu görülmüştür. Ayrıca ZnO filmlerinin, (002) pikine ilaveten, hekzagonal yapıya ait (100) ve (101) pikleri de tespit edilmiştir. Sıcaklık ve pH değerlerinin, elde edilen filmlerin tercihli yönelimlerini değiştirmemekle birlikte kristal yapı içerisindeki tanecik boyutları üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Artan sıcaklıkla ortalama tanecik boyutlarının azaldığı görülmüştür. Bununla birlikte üç farklı sıcaklıkta elde edilen filmler arasında en iyi kristallenme 50 °C 'de olduğu gözlenmiştir.

27 °C, 50°C ve 80 °C derecede çözeltiler kullanılarak farklı pH değerlerinde elde edilen nano yapılı ZnO filmlerinin absorpsiyon spektrumları çizilmiştir. Bu spektrumlarda yaklaşık 390 nm değerinde absorpsiyonda keskin bir artış gözlenmiştir. Bu değer nano yapılı ZnO'in temel absorpsiyon sınırına karşılık gelmektedir. Absorbansın 370nm'deki değişiminin, farklı pH değerlerine bağlı olarak oluşan film kalınlıklarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Farklı sıcaklık ve pH değerlerinde elde edilen nano yapılı ZnO filmlerin geçirgenlik spektrumları sonucunda 400-700 nm dalgaboyu aralığında yaklaşık %85 geçirgenliğe sahip oldukları görülmüştür. Elde edilen nano yapılı ZnO filmlerinin yasak enerji aralıklarını belirlemek için $(\alpha h\nu)^2$ 'ye karşılık foton enerji grafikleri çizilmiş, doğrudan band geçişli yasak enerji aralıklarının 3,23-3,29 eV arasında değiştiği görülmüştür. Yasak enerji aralığının sıcaklık ve pH değerlerine bağlı olarak değişimi incelenmiş ve özellikle 50°C sıcaklıkta artan pH değerine bağlı olarak yasak enerji aralığının artma eğiliminde olduğu gözlenmiştir. 50°C derecede elde edilen filmlerin pH'daki artışa bağlı olarak yasak enerji aralığındaki artış eğiliminin sebebinin artan pH'a bağlı olarak azalan tanecik boyutundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü tanecik boyutundaki azalma yasak enerji aralığında bir artışa sebep olmaktadır.

Farklı sıcaklık ve pH değerleri kullanılarak elde edilen nano yapılı ZnO filmlerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu kullanılarak, üç farklı

büyütmede incelenmiştir. En düşük büyütmede alınan SEM görüntülerinden 50°C sıcaklıkta elde edilen filmlerin yüzeylerinin daha homojen oldukları gözlenmiştir. Yüksek büyütmede alınan SEM görüntülerinde ise artan sıcaklığa bağlı olarak tanecik boyutlarında genel olarak bir azalma gözlenmiştir. 27°C'deki elde edilen filmlerin pH değişiminden oldukça fazla etkilendiği görülmüştür. 50°C sıcaklıkta elde edilen filmlerin pH değişiminden fazla etkilenmediği, yüzey homojenliğinin genelde korunduğu ve artan pH değerine bağlı olarak tanecik boyutlarında azalma olduğu gözlenmiştir. Bu XRD sonuçları ile de uyum içindedir.

Sonuç olarak farklı sıcaklık ve pH değerlerinde elde edilen nano yapılı ZnO filmlerinin yapısal, optik ve morfolojik özellikleri üzerinde bu değişkenlerin önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] Alain C. Pierre, *Introuction to Sol-Jel Processing*, Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [2] Lin, Y.S. ve Deng, S.G., “Sol-gel preparation of nanostructured adsorbents,” *Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier Science B.V.A. Dabrowski (Editor) **120**, 1, 653-686, 1999.
- [3] Şam, E.D., *Camların Sol-Jel yöntemiyle silika (SiO₂) kaplanması*, Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2001.
- [4] Douglas, A., *Loy Encylopedia of Physical Science and Technology*, 2004
- [5] Brinker, C.J. ve Scherer, G.W., *Sol – Jel Processing*, Academic Press, UK, 1990.
- [6] Graham, S. ve Fryhle, C., *Organic Chemsty*, Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, Canada, 2000.
- [7] Shaw, D., *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Elsevier Butterworth-Heinemann, 1992.
- [8] Turova, N. *Chemistry of Metal Alkoxides*, Kluwer Academic Publishers, Hingham, MA, USA, 2002.
- [9] Solomons, G. ve Fryhle, C., *Organic Chemsty*, Willey&Sons, 2000.
- [10] Fujihara S., Sasaki C. ve Kimura T., “Crystallization behavior and origin of c-axis orientation insol–gel-derived ZnO:Li thin films on glass substrates,” *Applied Surface Science*, **180**, 3-4, 341-350, 2001.
- [11] Mitzi, D., *Solution Processing of Inorganic Materials*, Wiley & Sons, Inc. ,Hoboken, New Jersey, Canada, 2009.
- [12] Smallman, R. E. ve Bishop, R J. *Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering*, Elsevier Butterworth-Heinemann, 1999.
- [13] Zhang, Z. ve Lagally, G.M., *Morphological Organization in Epitaxial Growth and Removal*, World Scientific Publishing Co.Pte.Ltd., Singapore, 1998.
- [14] Atkins, P.W., *Physical Chemistry*, W.H. Freeman&Co., New York, 1997.

- [15] Cao, G., *Nanostructures and Nanomaterials*, Imperial College Press, Danver USA, 2004.
- [16] Hirth, J.P. ve Lothe J., *Theory of dislocations (2. ed.)*, Krieger Pub Co., Virginia Univeristy, 1992.
- [17] Sugimoto, T., *Monodispersed Particles*, Elsevier Science B.V. The Netherlands, 2001.
- [18] Joilevet J.P., *Metal Oxide Chemistry and Synthesis From Solutuion to Solid State*, Jhon Wiley&Sons LTD, 2000.
- [19] Flory, J.P., *Principle of Polymer Chemistry*, Cornel University Press, Ithacal, New York, 1953.
- [20] Nijenhuis, K., *Thermoreversible networks: viscoelastic properties and structure of gels*, Springer, 1997.
- [21] Shaw, D., *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Elsevier Butterworth-Heinemann, 1992.
- [22] Michael, C., *Molecular Electronics : From Principles to Practice*, Wiley, Hoboken, NJ, USA, 2008.
- [23] Brown, R., *RF/Microwave Hybrids: Basics, Materials and Processes*, Kluwer Academic Publishers, Secaucus, NJ, USA, 2002.
- [24] Sheppard, L.M., *Advances in Processing of Ferroelectric Thin Films*, Ceram Bull, 71(1), 85, 1992.
- [25] Woignier, T. ve Phalippou, J., *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier Ltd., 3581-3585, 2001.
- [26] Teng, S., Liang W., Li Z. ve Ma, X., "Improvement of high-temperature oxidation resistance of TiAl-based alloy by sol-gel method," *Journal of Alloys and Compounds*, **464**, 1-2, 452-456, 2008.
- [27] Karakız, M., *Farklı Çözeltiler Kullanılarak Üretilen ZnO İnce Filmlerin Yapısal ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi*, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
- [28] Parmod S., Shishodia P.K. ve Mehra R.M., "Influence of pH value on the quality of sol-gel derived ZnO films," *Applied Surface Science*, **253**, 12, 5419-5424, 2007.

- [29] Hounq B., Huang C. ve Tsai S., “Effect of the pH on the growth and properties of sol–gel derived boron-doped ZnO transparent conducting thin film,” *Journal of Crystal Growth*, **307**, 2, 328-333, 2007.
- [30] Alias, S.S., Ismail, A.B. ve Mohamad, A.A. “Effect of pH on ZnO nanoparticle properties synthesized by sol–gel centrifugation ,” *Journal of Alloys and Compounds*, **499**, 231–237, 2010.
- [31] Hounq, B., Huan, C. ve Tsai, S., “Effect of the pH on the growth and properties of sol–gel derived boron-doped ZnO transparent Conducting thin film,” *Journal of Crystal Growth*, **307**, 328–333, 2007.
- [32] Maldonado, A., Tirado-Guerra, S., Cázares, J.M., de la, M. ve Olvera, L., “Physical and sensing properties of ZnO:F:Al thin films deposited by sol–gel,” *Thin Solid Films*, **518**, 1815–1820, 2010.
- [33] Znaidi, L., “Sol–gel-deposited ZnO thin films: A review,” *Materials Science and Engineering B.*, **174**, 18–30, 2010.
- [34] Ivanova, T. , Harizanova, A., Koutzarova, T. ve Vertruyen, B., “Study of ZnO sol–gel films: Effect of annealing,” *Materials Letters*, **64**, , 1147–1149, 2010.
- [35] Jianguo L., Gong W., Huang K., Zhu J., Meng F., Song X. ve Sun Z., “Effect of annealing temperature on photocatalytic activity of ZnO thin films prepared by sol–gel method,” *Superlattices and Microstructures*, **50**, 98–106, 2011.
- [36] Petersen J., Brimont C., Gallart M., Cre O., Schmerber G., Gilliot P., Honerlage B., Ulhaq-Bouillet C., Rehspringer J.L., Leuvrey C., Colis S., Slaoui A. ve Dinia A., “Optical properties of ZnO thin film sprepared by sol–gel process,” *Microelectronics Journal*, **40**, 239–241, 2009.
- [37] Yaoming L., Linhua X., Xiangyin L, Xingquan S. ve Ailing W., “Effect of aging time of ZnO sol on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol–gel method,” *Applied Surface Science*, **256**, 4543–4547, 2010.
- [38] Caglar, M., Ilican, S., Caglar, Y. ve Yakuphanoglu, F., “Electrical conductivity and optical properties of ZnO nanostructured thin film,” *Applied Surface Science*, **255**, Issue 8, 4491-4496 , 2009.

- [39] Caglar M., Caglar Y., Aksoy S. ve Ilıcan S., “Temperature dependence of the optical band gap and electrical conductivity of sol–gel derived undoped and Li-doped ZnO films,” *Applied Surface Science*, **256**, Issue 16, 4966-4971, 2010.
- [40] Ilıcan S., Yakuphanoglu F., Caglar M. ve Caglar Y., “ The role of pH and boron doping on the characteristics of sol gel derived ZnO films,” *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, 5290–5294, 2011.
- [41] Cullity, B.D. ve Stock, S.R., *Elements of X-Ray Diffraction (3rd ed.)*, Prentice Hall, 2001.
- [42] Aksoy, S., *Kalay Katkılı ZnO İnce Filmlerin Bazı Fiziksel Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- [43] Büyükköroğlu, A., *Sol Jel Spin Kaplama Medodu ile Elde Edilen SnO₂ Filmlerinin Optik ve Yapısal Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010.
- [44] Çaglar, M., Ilıcan, S., Çaglar, Y. ve Yakuphanoglu, F., “Electrical conductivity and optical properties of ZnO nanostructured thin film,” *Applied Surface Science*, **255**, 4491–4496, 2009.