



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



**Al-KATKILI ZnO FONKSİYONEL
KAPLAMALARIN ULTRASONİK SPREY
PİROLİZ YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ ve
SAYDAM ISITICI UYGULAMALARI**

Beyza TÖNBÜL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim
Dalı**

Haziran-2021
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Al-KATKILI ZnO FONKSİYONEL KAPLAMALARIN ULTRASONİK SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ ve SAYDAM ISITICI UYGULAMALARI

Beyza TÖNBÜL

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ

2021, 133 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ
Dr. Öğr. Üyesi Şahin COŞKUN
Dr. Öğr. Üyesi Zeynep ÇETİNKAYA

Bu tez çalışması Al-katkılı ZnO (AZO) ince filmlerin, saydam ısıtıcı ve ısı kalkanı uygulamalarına yönelik, ultrasonik sprey piroliz yöntemiyle üretimlerinin optimizasyonu üzerine odaklanmaktadır. Bu amaca yönelik olarak, başlangıç bileşenlerinin türü ve konsantrasyonu, kritik Al-katkılama miktarı, altlık-nozül arası mesafe, çözelti akış hızı, taşıyıcı gaz basıncı, biriktirme sıcaklığı ve tavlama işlemi gibi üretim koşulları sistematik biçimde optimize edilmiştir. İnce filmler, belirlenen bu optimum koşullar kullanılarak 50x75 mm² boyutlarında ticari pencere ve Flor-katkılı kalay oksit (FTO) camları üzerinde açık atmosfer ve 400 °C sıcaklıkta biriktirilmiştir. Biriktirme sonrası tavlama işlemi, sadece pencere camı üzerinde üretilen, tek tabakalı AZO ince filmlere uygulanmış ve kaplamalar hacimce %4 H₂ içeren Ar atmosferinde 400 °C'de 90 dk. tavlansmıştır. Biriktirilmiş ve tavlansmış numuneler yapısal, morfolojik, elektriksel, optik ve ısıtma/buz giderme özellikleri bakımından karakterize edilmiştir.

750 nm kalınlığında ve tek tabaka halinde üretilen AZO ısıtıcıların düzlemsel direnci 38,7 Ω/□ ve özdirençleri 2,9x10⁻³ Ω cm, görünür bölge ortalama ışık geçirgenlikleri ise %83 olarak belirlenmiştir. Fakat, ısı kalkanı uygulamalarına yönelik olarak bu filmlerin yakın kızılötesi bölge yansıtıcılıkları çalışma hedeflerinin altında kalmıştır. Isıtma deneyleri, elde edilebilecek ortalama yüzey doyum sıcaklığının uygulanan elektriksel güce bağlı olarak değiştiğini ve 12 V uygulanması durumunda 76 °C'lik bir sıcaklığa ulaşabildiğini göstermiştir. 32,5 cm² aktif alana sahip ısıtıcının tepki zamanı, sıcaklık dağılımı homojenliği, alansal güç yoğunluğu ve ısıl direnci sırası ile 88 sn., %17,7, 0,0989 W/cm² ve 409 °C cm² W⁻¹ olarak belirlenmiştir. 12 V besleme ile gerçekleştirilen buz giderme denemeleri, -25 °C başlangıç sıcaklığından itibaren tüm buzun eritilmesi ve kalıntı suyun buharlaştırılması için gerekli zamanın 250 sn. olduğunu ortaya koymuştur.

FTO-kaplı cam altlık üzerinde, çift tabaka halinde biriktirilen ve sırası ile 550 nm FTO ve 655 nm AZO tabakalara sahip FTO/AZO ısıtıcı hem görünür bölgede %87 gibi oldukça yüksek ortalama ışık geçirgenliği hem de 2500 nm dalga boyunda %55 gibi yeterli seviyede yansıtıcılık sergilemiştir. Bu kaplamanın düzlemsel direnci 14,85 Ω/□ ve özdirenci 1,78x10⁻³ Ω cm olarak ölçülmüştür. 9 V besleme ile 31,5 cm² aktif alana sahip numune üzerinde gerçekleştirilen ısıtma deneyleri sonuçları tek tabakalı AZO ile karşılaştırıldığında, çift tabakalı ısıtıcının daha uzun bir tepki zamanına (174 sn.) karşılık, çok daha yüksek (111 °C) yüzey sıcaklığına ulaştığını göstermiştir. Bu numunenin sıcaklık homojenliği, alansal

güç yoğunluğu ve ısıl direnç değerleri sırasıyla %11,42, 0,299 W/cm² ve 282,8 °C cm² W⁻¹ olarak belirlenmiştir. 12 V besleme ile yapılan buz giderme denemesinde, buzun eritilmesi ve kalıntı suyun buharlaştırılması için gerekli süre 130 sn. olarak belirlenmiştir. Bu süreçte, saydam ısıtıcının ısıtma hızı ~ 43 °C/dk.'ya ulaşmıştır.

Bu çalışmada ulaşılan sonuçlar, uygun bir optimizasyon ile AZO ince filmlerin ultrasonik spreylendirme yöntemi ile saydam ısıtıcı ya da ısı kalkanı gibi pek çok akıllı cam uygulamasına yönelik şekilde üretilebileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Ultrasonik spreylendirme, AZO, FTO, Saydam ısıtıcı, Isı kalkanı



ABSTRACT

MSc THESIS

PRODUCTION of AL-DOPED ZnO FUNCTIONAL COATINGS via ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS for TRANSPARENT HEATER APPLICATIONS

Beyza TÖNBÜL

Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Metallurgical and Materials Engineering

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Hasan AKYILDIZ

2021, 133 Pages

Jury

Assoc. Prof. Dr. Hasan AKYILDIZ

Asst. Prof. Dr. Şahin COŞKUN

Asst. Prof. Dr. Zeynep ÇETİNKAYA

A study was carried out to tailor the properties of ultrasonic spray pyrolysis deposited Al-doped ZnO (AZO) thin films suitable for transparent heater and heat reflecting mirror applications. For this purpose, the influences of precursor and solvent type, spraying solution molarity, critical-doping concentration, nozzle to substrate distance, solution flow rate, carrier gas pressure, deposition temperature, and post-deposition annealing on the structure, morphology, electrical, optical properties, and heating/deicing behaviors of the films were investigated. The optimized samples were produced on 50x75 mm² soda-lime and Fluorine-doped SnO₂ (FTO)-coated glass substrates at 400 °C in open atmosphere. Post-deposition annealing was only preferred for single layer AZO heaters and these samples were annealed under forming gas (Ar+4% H₂) flow at 400 °C for 90 min.

Single layer AZO (750 nm) transparent heater revealed good electrical properties (sheet resistance value of 38.7 Ω/□ and resistivity of 2.9x10⁻³ Ω cm) and 83% transmittance in the visible region. However, the reflectance was very low in near-infrared wavelengths. Heating tests showed that the maximum achievable surface temperature was 76 °C under an applied potential of 12 V. The response time, surface temperature uniformity, areal power density, and thermal resistance values were found to be 88 s, 17.7 %, 0.0989 W/cm², and 409 °C cm² W⁻¹ for a sample with an active area of 32.5 cm². Deicing test carried out under 12 V showed that all ice/water can be removed from the surface completely within 250 s starting from a surface temperature of -25 °C.

Double layer FTO (550 nm)/AZO (655 nm) heater showed high average transmittance (87%, 400-700 nm) in the visible and reflectance (55%, 2500 nm) in the near-infrared regions. In addition, the sheet resistance and resistivity of the film were measured as 14.85 Ω/□ and 1.78x10⁻³ Ω cm, respectively. The saturation temperature, response time, surface temperature uniformity, areal power density, and thermal resistance values were found to be 111 °C, 174 s, 11.42 %, 0.299 W/cm², and 282.8 °C cm² W⁻¹ for a sample with an active area of 31.5 cm² and input voltage of 9 V. In addition, dry-ice cooled samples (-25 °C) showed impressive de-icing performance depending on the input power. In case of 12 V, all ice was defrosted, and water droplets were evaporated within 130 s. During this process, a heating rate of ~43 °C/min was achieved.

Finally, the study has shown that if properly optimized, solution based-AZO thin films can be produced using the ultrasonic spray pyrolysis method suitable for a variety of smart windows applications including transparent heaters and heat reflecting mirrors.

Keywords: Ultrasonic spray pyrolysis, AZO, FTO, Transparent heaters, Heat reflecting mirrors

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının planlanması ve yürütülmesinde benden yardımlarını esirgemeyen, bana her türlü destek olan bilgi ve birikimlerinden fazlasıyla yararlandığım danışman hocam Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması sürecinde yardımlarından dolayı Doç. Dr. Volkan KALEM'e ve Dr. İsmail Cihan KAYA'ya teşekkürlerimi sunarım. Bu süreçte yanımda olan maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen babam Mehmet Tuğrul TÖNBÜL'e, annem Meryem TÖNBÜL'e ve kardeşim Betül TÖNBÜL'e teşekkür ederim.

Beyza TÖNBÜL
KONYA-2021



İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	7
2.1 Al-Katkılanmış ZnO İnce Filmler.....	7
2.2. Sprey Piroliz Kaplama Yöntemi	14
2.3. Ultrasonik Sprey Piroliz Kaplama Yöntemi	15
2.3.1. Ultrasonik sprej piroliz kaplama yönteminde film özelliklerine etki eden parametreler	18
2.3.1.1. Piroliz sıcaklığı	18
2.3.1.2. Çözelti akış hızı	19
2.3.1.3. Başlangıç bileşeninin türü.....	19
2.3.1.4. Çözücü türü.....	19
2.3.1.5. Piroliz süresi	19
2.3.1.6. Nozül ve altlık arası mesafe.....	20
2.3.1.7. Katkı maddeleri.....	20
2.3.1.8. Biriktirme hızı.....	21
2.3.1.9. Başlangıç çözeltisi konsantrasyonunun etkisi.....	21
2.3.1.10. Altlık türünün etkisi	21
2.3.1.11. Katkı türü ve miktarının etkisi	22
3. MATERYAL ve YÖNTEM	24
3.1. AZO Filmlerin USP ile Üretimi.....	24
3.2. Karakterizasyon	27
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA	34
4.1. AZO İnce Filmlerin USP ile Cam Altlıklar Üzerinde Üretiminin Optimizasyonu	34
4.2. USP ile Optimum Şartlar Altında AZO İnce Film Üretimi ve Saydam Isıtıcı Uygulaması	78
4.2.1. Gözlemsel ve yapısal inceleme	78
4.2.2. Morfolojik inceleme	81
4.2.3. Optik özelliklerin incelenmesi	85
4.2.4. Elektriksel özelliklerin incelenmesi	89
4.2.5. AZO saydam ısıtıcıların elektrotermal özelliklerinin incelenmesi	92

4.3. USP ile Optimum Şartlar Altında FTO/AZO İnce Film Üretimi ve Saydam Isıtıcı Uygulaması	99
4.3.1. Yapısal inceleme	99
4.3.2. Optik özelliklerin incelenmesi	105
4.3.3. Elektriksel özelliklerin incelenmesi	109
4.3.4. FTO/AZO saydam ısıtıcıların elektrotermal özelliklerinin incelenmesi	111
5.SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	120
5.1. Sonuçlar	120
5.2. Öneriler	121
KAYNAKLAR	123
ÖZGEÇMİŞ	134



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

$T_{gör,ort}$: Görünür bölge geçirgenliği
R_s	: Düzlemsel direnç
W	: Elektriksel güç yoğunluğu
d_k	: Kaplama kalınlığı (nm)
σ	: Elektriksel iletkenlik
ρ	: Özdirenç
n	: Taşıyıcı konsantrasyonu
μ	: Hall mobilitesi
λ_p	: Plazma dalga boyu
mm^2	: Milimetre kare
cm^2	: Santimetre kare
mm	: Milimetre
cm	: Santimetre
nm	: Nanometre
μm	: Mikrometre
Al^{+3}	: Alüminyum iyonu
Zn^{+2}	: Çinko iyonu
ZnO	: Çinko oksit
N	: Azot
P	: Fosfor
As	: Arsenik
Zn	: Çinko
Al	: Alüminyum
Ga	: Galyum
In	: İndiyum
Sn	: Kalay
Sb	: Antimon
SnO_2	: Kalay oksit
Ag	: Gümüş
Al_2O_3	: Alüminyum oksit
Ar	: Argon
Cr	: Krom
Ni	: Nikel
$NiCr$: Nikel krom
CuS	: Bakır (II) sülfat
H_2	: Hidrojen
$a-Si:H$: Hidrojenlenmiş amorf silikon
SiO_2	: Silisyum dioksit
Zn_2SnO_4	: Çinko stanat

ZnSnO ₃	: Çinko stanat
mL	: Mililitre
kHz	: Kilohertz
MHz	: Megahertz
GHz	: Gigahertz
M	: Molarite
λ	: 1,5406 Å dalga boyuna sahip CuK _{α} ışması
2 θ	: Tarama açısı
D	: Kristalit boyutu
E_g	: Bant enerjisi
Cu	: Bakır
O	: Oksijen
P	: Elektriksel güç (Watt)
A	: Aktif yüzey alanı
L	: Isıtıcının uzunluğu (cm)
W_e	: Elektrot arası mesafe (cm)
T_U	: Isıtıcı yüzey sıcaklık homojenliği
V_O	: Oksijen boşluğu
e^-	: Serbest elektron
GPa	: Gigapaskal
Ω	: Ohm
V	: Volt
R	: Elektriksel direnç
I	: Akım
Q	: Kalori
Å	: Angström

Kısaltmalar

IR	: Kızılötesi
USP	: Ultrasonik sprej piroliz
FTO	: Flor katkılı kalay oksit
AZO	: Alüminyum katkılı çinko oksit
ITO	: Kalay katkılı indiyum oksit
°C	: Santigrat derece
XRD	: X ışınları kırınımı
FOM	: Başarım Değeri (figure of merit)
HWFM	: Pikin maksimum yüksekliğinin yarısındaki genişlik
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
FE-SEM	: Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu

EDX	: X-ışını enerji dağılımlı spektrometre
DC	: Doğru akım
Rpm	: Dakikadaki devir sayısı
PLC	: Programlanabilir mantık denetleyici
PID	: Oransal integral denetleyici
dk.	: Dakika
sn.	: Saniye
sa.	: Saat
LCR	: Endüktans (L), Kapasitans (C), Direnç (R)



1. GİRİŞ

Dış ortamda kullanılan malzemeler çevresel faktörlerden yüksek oranda etkilenmektedir. Örneğin fotovoltaiik hücreler, ışık saçan diyotlar, pano ve dokunmatik ekranlar, askeri ya da sivil amaçlı yapılarda/ekipmanlarda kullanılan cam ya da benzeri saydam davranması gereken malzemeler, dış ortam hava sıcaklığının düşmesi ile buhar ya da buz ile kaplanarak fonksiyonelliklerini yitirebilmektedirler.

Soğuk mevsim şartlarında meydana gelen buhar ya da buzlanma, örneğin otomobillerde enerji ve güvenlik açısından iki ayrı olumsuz sonuca neden olmaktadır. Bunlardan ilki, hâlihazırda ön camlardaki buhar/buzun giderilmesi için kullanılan ve motorun atık ısı ile sıcaklığı artırılan havanın, cama kanallar aracılığı ile üflenmesi gerekliliğidir. Bu yöntem, buz giderme için kullanıldığında, sadece atık ısı elde edebilmek için 20-30 dk. süresince fazladan yakıt kullanımı gerektiren, havanın düşük ısı iletkenliği sebebi ile (25 °C'de ~0,025 W/mK) verimsiz dolayısıyla da enerji ve zaman kaybına yol açan bir işlemdir. Diğer olumsuz durum ise yine buharlanma/buzlanma ile sürücü görüş kabiliyetinin azalması ve bu nedenle sürüş güvenliğinin ciddi şekilde etkilenmesidir. Görüşün önemli olduğu bir başka örnek ise marketlerde soğuk tutulması gereken ürünlerin sergilendiği dolaplardır. Bu dolaplar işlevleri gereği hem içerisindeki malzemeleri soğuk tutmalı hem de müşterilerin ürünleri görebilmesi için saydam bir ön cepheye sahip olmalıdır. Fakat bu saydam kısımda meydana gelebilecek yoğuşma içerisindeki ürünlerin görünmesini engellemektedir. Oldukça basit gibi görünen ama aslında ekipmanların fonksiyonelliğini yitirmesine yol açan bu durum örneğin; bilgilendirmelerin sergilenebilmesi için saydamlık gerektiren reklam panoları, otobüs durakları ve trafik ışıkları, video çekimi yapabilmesi için saydamlık gerektiren sokaklarda ya da binalarda mevcut güvenlik kameraları, görüş veya ikaz sağlayabilmesi için araçlarda kullanılan optik sistemler (kamera ve sensörler), yine araçlardaki ön/arka ve sis farları ile sinyal ikaz lambaları, benzer şekilde zor şartlarda görev yapan deniz, hava ve demiryolu araçları, sporcu gözlükleri gibi pek çok uygulama için de benzer kabul edilebilir.

Soğuk hava şartlarında, buğulanmanın bile görüşü ne derece etkilediği ve saydam ısıtıcıların bu buharı uzaklaştırmada ne kadar etkili olabileceği, Şekil 1.1.'de verilen ve sadece yarısı (sağ taraf) saydam ısıtıcı kaplanmış dış mekân durak camından görülebilir. Soğuk hava, camın sol tarafında buğu oluşturup durağın dışının görülmesine imkan vermez iken, camın sağ tarafına, kendisi de saydam olan bir iletken kaplama

aracılığı ile ısıtma uygulanmakta, böylece buğu oluşumunun önüne geçilerek görüş açık bir şekilde devam ettirilebilmektedir.

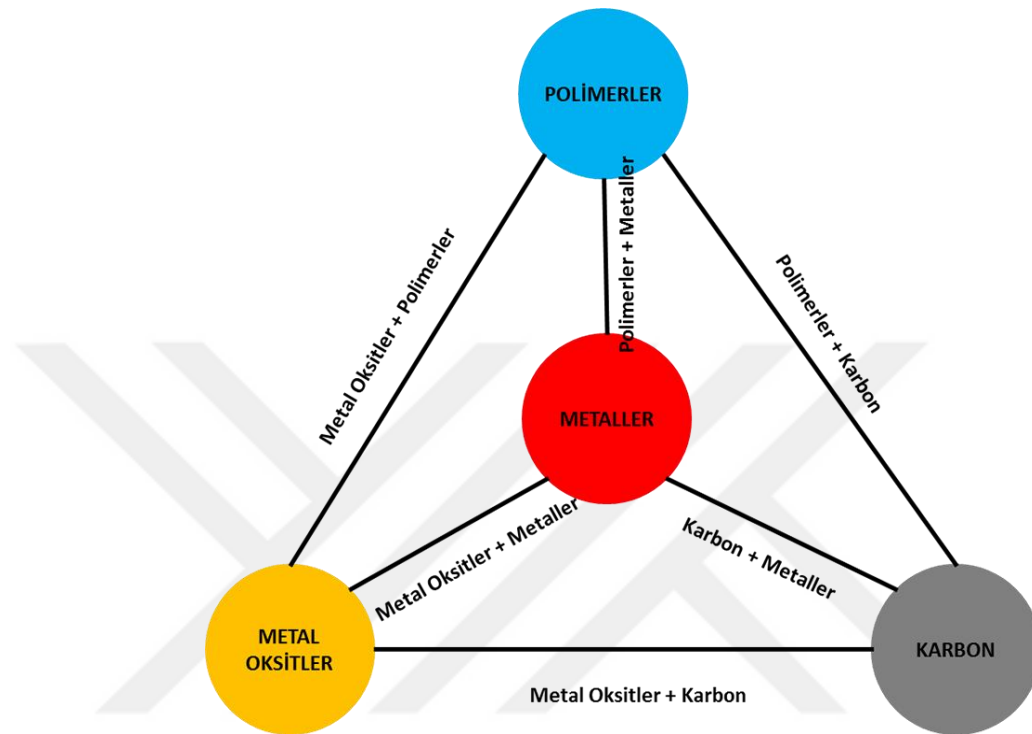


Şekil 1.1. Fonksiyonel ince film kaplamalar üzerine faaliyet gösteren Geomatec şirketinin geliştirdiği durak camının fotoğrafı (Geomatec, 2019)

Diğer taraftan, sıcak hava koşulları düşünüldüğünde, görünür bölge ötesindeki güneş ışığının saydam malzemeden geçerek örneğin otomobil ya da dolapların iç kısımlarının sıcaklığını artırması da istenmeyen bir diğer çevresel etkidir. Güneşten gelen toplam ısımanın yaklaşık %50'si $0,72 \mu\text{m} - 2,5 \mu\text{m}$ dalga boylarındaki yakın IR (kızılötesi) bölgededir. Ayrıca, güneş ışığını soğuran maddeler de $2,5 \mu\text{m} - 20 \mu\text{m}$ aralığında yine IR ışıması şeklinde tekrar ısı yaymakta ve bu nedenle, dolaylı olarak iç ortamdaki ısınmayı artırmaktadırlar. Bu durumda örneğin otomobiller için yine iki ayrı problem ortaya çıkmaktadır. Bunlardan ilki kabin içini soğutmak için çoğu zaman tercihen kullanılan havalandırma sisteminin yüksek miktarda yakıt tüketimine neden olması, diğeri ise uzun süreli güneşe maruziyet nedeni ile otomobil iç aksamı ve sürücü/yolcu cildi üzerinde meydana gelebilecek hasarlardır.

Otomobil ya da yukarıda bahsi geçen diğer uygulamalarda yaşanan bu problemlerin çözümüne yönelik pek çok alternatif saydam ısıtıcı ve ısı yansıtıcı malzeme bulunmakla birlikte (Şekil 1.2.), özellikle cam gibi rijit bir altlık üzerine uygulanacak fonksiyonel bir saydam iletken oksit kaplamanın (çok tabakalı olanlar dahil) kullanımı en önemli yaklaşımlardan birisidir. Bu oksit malzemelerin saydam ısıtıcı uygulamaları için kullanımını esas alan erken dönem örneklerinden birisi, 2. Dünya Savaşı sırasında yüksek irtifa ve soğuk havalarda görev yapan uçakların ön camlarının joule etkisi ile ısıtılarak, görüş güvenliğinin ve daha yüksek irtifalarda görev yapabilmenin sağlanmasıdır. Bu uygulamada görüş sağlayan pencereler piroliz yöntemi kullanılarak, saydam ve iletken Antimon-katkılanmış kalay oksit ($\text{SnO}_2:\text{Sb}$) ile

kaplanmıştır. Daha sonra bu kaplamaya belirli bir voltaj uygulanarak rezistif ısınma şeklinde, filmin ve camın sıcaklığı artırılarak görüşü engelleyecek etmenler ortadan kaldırılmaya çalışılmıştır. Ön cam yada camların saydam ısıtıcı kullanımı ile elektriksel olarak ısıtılması hem uçak ve otomobillerde hem de yukarıda bahsi geçen pek çok uygulama için bugün hala oldukça önemlidir(Mcmaster, 1947; Piegari ve Flory, 2013a).



Şekil 1.2. Günümüzde kullanılan/geliştirme aşamasındaki saydam ısıtıcıların şematik gösterimi; görüldüğü üzere saydam ısıtıcılar dört temel malzeme grubu (metal oksitler, metaller, iletken polimerler ve karbon) ya da bunların birleşiminden oluşan hibrit/nanokompozit sistemleri içermektedir. Bu durum saydam ısıtıcılar teknolojisindeki çeşitlilik ve malzeme zenginliğini göstermektedir.

Saydam ısıtıcılar elektriksel olarak iletken tabaka ya da tabakalara sahip, görünür bölgede ışığı geçiren fonksiyonel kaplamalar/cihazlardır. Saydam ısıtıcıdan bir elektrik akımı geçtiğinde, Joule etkisi nedeni ile malzeme ısı üretmektedir. Joule yasası J.P. Joule (1840) (Chodos, 2009) tarafından ortaya koyulmuş ve R elektriksel direncine sahip, homojen iletken bir malzemedan geçen I akımının, birim zamanda I^2R kadarlık bir ısı açığa çıkardığını anlatmaktadır. Saydam ısıtıcı açısından düşünüldüğünde, malzeme içinde saçılan güç, ulaşılan Joule etkisi ve ısı kaybı arasındaki dengeye bağlı olarak doyum sıcaklığı ile doğrudan ilişkilidir (Papanastasiou ve ark., 2020). Isı kaybı, Joule etkisine karşı üç şekilde gerçekleşmektedir. Bunlar; i) altlığa ya da herhangi bir bağlantıya iletim yolu ile kaybedilen ısı, ii) konveksiyon ile ortamdaki atmosfere kaybedilen ısı ve iii) sıcak yüzeyden yayılan ışığa ile ısı kaybıdır.

Saydam bir malzemenin düşük gerilimler altında etkili şekilde ısıtma yapabilmesi oldukça dikkat çekmiş ve bu kaplamaların pek çok cihaz ya da uygulamada kullanımına yönelik bir üretim ve piyasanın oluşmasına neden olmuştur. İlgili endüstriyel sektörler askeri teknolojiler, ulaşım, binalar, sağlık ve spor gibi oldukça geniş bir alanı kapsamakla birlikte bu uygulamalarda kullanılan ilgili cihazlar da saydam antenler, akıllı camlar, buz/buhar gidericiler, ekranlar, ısı terapi pedleri ve sensörler şeklinde sayılabilir. Örneğin, bu malzemeler soğuk ortamda sıvı kristal ekranların çalışma sıcaklık aralığını genişletmekte, optik sistemlerde buhar/buz engellemede ya da optik ekranlarda buzun giderilmesi için kullanılabilir. Buna ilaveten, saydam ısıtıcılar spesifik endüstriyel uygulamalarda mikro akışkan çiplerin, kiosk ya da elde taşınan aletlerin ekran ya da bazı diğer parçalarının uygun sıcaklıkta tutulması için oldukça elverişlidir. Saydam ısıtıcılara ilişkin en hızlı gelişme, ekran teknolojileri ve hem araçlarda hem de iç ya da dış mimaride kullanılan akıllı cam sektöründe yaşanmaktadır. Örneğin, akıllı camlar sayesinde binalarda meydana gelen toplam enerji kaybı %40 oranında azaltılabilmektedir. Saydam ısıtıcıların yüksek ışık geçirgen doğalarına ilaveten, uygulanan voltaj ile sıcaklıklarının kontrollü ve hızlı bir şekilde ayarlanabilmesi de bu malzemeleri geleneksel ısıtıcılara karşı daha avantajlı hale getirmektedir.

Saydam ısıtıcıların sağlanması gereken optik geçirgenlik uygulamaya bağlı olarak değişebilmektedir. Örneğin otomobil camlarında kullanılacak böylesi bir kaplama, binalarda kullanılan akıllı camlardan çok daha dar sınırlamalara tabidir. Görünür bölge geçirgenliği ($T_{gör,ort}$) açısından otomobil ön camlarında Avrupa'da min. %75, Amerika ve Japonya'da ise %70 değer sınırı bulunmaktadır. Kaplama düşük voltajlarda (maks. 12 V) rezistif ısıtma ile yeterli sıcaklığa uygun zamanda ulaşarak buzlanma/buharlanmayı gidermeli, hem de görünür bölgede yüksek geçirgenlik sağlarken opsiyonel olarak IR bölgede de yansıtma özelliklerine sahip olmalıdır. Isıtma fonksiyonu için en önemli kriterlerden birisi düşük düzlemsel dirençtir (R_s). Düzlemsel direnç ne kadar düşük ise sabit voltaj altında elde edilebilecek güç yoğunluğu da (W) o kadar yüksektir. R_s , kaplama kalınlığının (d_k) ya da elektriksel iletkenliğin (σ) artırılması ile azaltılabilir. Diğer taraftan kaplama kalınlığının artırılması, şüphesiz $T_{gör,ort}$ değerinde bir azalmayı beraberinde getirecektir. Diğer taraftan, elektriksel iletkenlik, malzemedeki taşıyıcı konsantrasyonu (n) ve Hall mobilitesi (μ) ile artırılabilirken, taşıyıcı konsantrasyonunun aşırı artması, aralarındaki ters orantı nedeni ile plazma dalga boyunu (λ_p) düşüreceğinden, yine geçirgenlikte düşüş gözlemlenebilecektir. Yakın

kızılötesi bölgede yansıtıcılık için ise yüksek iletkenliğe sahip bir kaplama, yani yüksek taşıyıcı konsantrasyonu (10^{20} - 10^{21} cm^{-3}) ve mobilite gereklidir (Chen ve ark., 2000). Bu durum, yine malzemenin görünür bölge ışık geçirgenliğini etkileyecektir. Bu ilişkiler dikkate alındığında, geliştirilecek fonksiyonel kaplamanın üretim sürecinin optimizasyonu oldukça önem arz etmektedir.

Saydam ısıtıcı uygulamalarına yönelik olarak 1995’li yıllara kadar kullanılan tek malzeme türü saydam iletken oksitlerdir. Bunlar arasında en çok bilinen ya da yaygın kullanılan malzeme Kalay-katkılı indiyum oksit (ITO) olmakla birlikte, Flor-katkılı kalay oksit (FTO) ve Alüminyum-katkılı çinko oksit (AZO) de yaygın olarak farklı uygulamalarda kullanılabilir. Saydam iletken oksitler, kalınlıklarına da bağlı olarak %90 civarında görünür bölge geçirgenliği ile birlikte $10^3 - 10^4$ Scm^{-1} aralığında elektriksel iletkenlik sergileyebilmektedir (Jayathilake ve ark., 2019). Bu malzemeler sahip oldukları mükemmel optoelektronik özelliklere rağmen, seramik esaslı doğaları gereği örneğin sağlık alanında kullanılan ısıtma pedlerinde olduğu gibi esnek ya da eğilebilir/gerdirilebilir uygulamalar için uygun olmadıkları bilinmektedir. Bu nedenle son 20-25 yıldır esnek saydam elektrot ya da ısıtıcı uygulamaları için karbon nanotüp, grafen, metallik nanoteller, iletken polimerler ya da bunların kompozit yapıları oldukça ilgi çekmektedir (Şekil 1.2.), (Kang ve ark., 2011a; Kang ve ark., 2011b; Ergun ve ark., 2016; Gupta ve ark., 2016). Diğer taraftan bu tez çalışması, cam gibi rijid altlıklara uygun saydam iletken oksit esaslı ısıtıcıları konu almakta ve diğer malzeme gruplarını kapsamaktadır.

Geleneksel saydam ısıtıcılar arasında özellikle ekran uygulamaları için en yaygın kullanılan malzeme ITO’dur. Fakat bu bileşiği oluşturan elementlerden indiyum hem toksik hem de az bulunan ve pahalı bir element olduğundan yakın gelecekte yüksek miktarda kullanımı mümkün görünmemektedir. Bu nedenle de indiyumu azaltılmış ya da indiyumsuz saydam ısıtıcılar giderek daha önemli hale gelmektedir. Bu noktada AZO hem daha az toksik, hem de çok daha ucuz elementlerden oluşması sebebiyle oldukça ilgi çekmektedir. Bu malzemedeki Zn^{+2} ’den ($0,74 \text{ \AA}$) daha düşük iyonik boyuta sahip Al^{+3} ($0,53 \text{ \AA}$) iyonları kullanılarak hata kimyası ve elektriksel özellikler geniş bir yelpazede ayarlanabilmektedir (Tönbul ve ark., 2021). Ayrıca malzemenin optik özellikleri de Al-aşılama ile değiştirilebilmektedir. Dahası AZO, yüksek sıcaklık indirgen atmosfer koşullarında ITO’dan daha kararlı bir malzemedir. Bu nedenlerle, saydam ısıtıcı uygulamalarında ITO’ya alternatif en önemli malzemelerden birisi de

AZO olarak görülmektedir (Minami, 2008; Seo ve ark., 2012; Neves, 2015; Mallick ve ark., 2020a).

Diğer saydam iletken oksit malzemeler gibi AZO da vakum veya çözelti esaslı yöntemler ile farklı altlıklar üzerinde üretilebilmektedir. Pek çok uygulamada olduğu gibi, AZO saydam ısıtıcılar için de pahalı vakum yöntemlerine dayanmayan, yani çözelti esaslı yöntemler kullanılarak geniş alanlara düşük maliyet ile kaplama yapılabilmesi önem arz etmektedir. Çözelti esaslı yöntemler arasında, ultrasonik sprey piroliz kaplama (USP) halihazırda özellikle FTO kaplamalar için yaygın biçimde kullanılan, geniş cam altlıklar üzerine kaplama yapmaya uygun, vakum gerektirmeyen, film özelliklerinin ayarlanabildiği bir ince film üretim tekniğidir. Ancak, USP yöntemi esasında AZO ile ilgili şimdiye kadar yapılan çalışmalar, saydam ısıtıcı olarak kullanılacak yeterlilikte AZO kaplama üretiminin, biriktirme ve ardından uygulanabilecek ısı işlemlerin sıkı kontrolü ile mümkün olabileceğini göstermektedir.

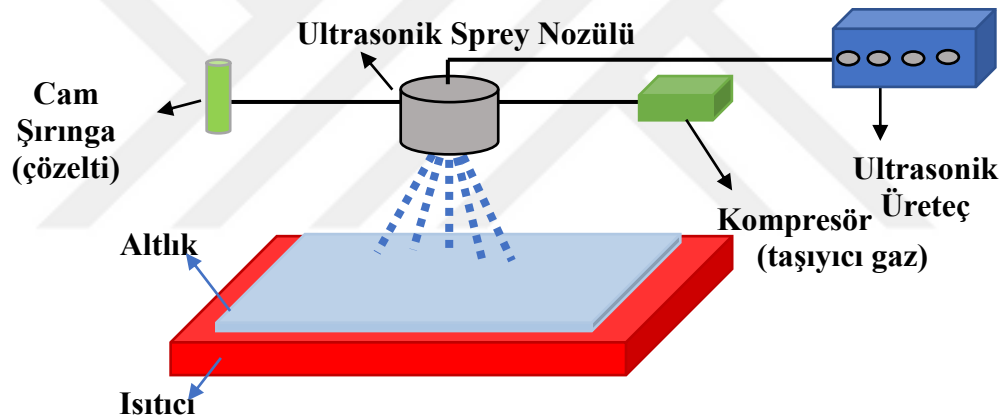
Yukarıda verilen tartışma kapsamında bu tez çalışması, AZO saydam ısıtıcı kaplamaların USP yöntemi kullanılarak geliştirilebilmesini konu almaktadır. Bu nedenle çalışma, bir optimizasyon süreci şeklinde tasarlanmış ve yürütülmüştür. Saydam ısıtıcı uygulamalarına yönelik olarak elektriksel ve optik açıdan en olumlu sonucu veren üretim şartları belirlenmeye çalışılmıştır. Dolayısı ile bu tezin amacı hem saydam ısıtıcı hem de kızılötesi bölgede yansıtıcı şeklinde davranış sergileyebilecek (400-700 nm dalga boyu aralığında minimum %75 ışık geçirgenliği ve 2,5 µm dalga boyunda minimum %30 yansıtıcılık) AZO kaplamaların USP gibi çözelti esaslı bir yöntem ile üretilebilirliğini ortaya koymaktır. Detaylı olarak çalışılan biriktirme parametreleri sprey çözelti molaritesi, çözeltide kullanılan çözücü ve metal kaynağı çeşitleri, Al-katkılama konsantrasyonu, nozül-altlık mesafesi, sprey çözelti akış hızı, taşıyıcı gaz basıncı, altlık sıcaklığı ve altlık türü olmuştur. Nihai kaplamalar, ticari pencere camı ve FTO-kaplı cam altlıklar üzerinde biriktirilmiş ve bazı durumlarda elektrotermal tepki ölçümleri öncesi indirgen atmosferde tavlama ısı işlemine maruz bırakılmıştır.

Bu tez beş bölüm halinde düzenlenmiştir. I. bölümde “Giriş” başlığı altında, çalışma ile ilgili genel bilgiler verilmiş ve çalışmanın amacı belirtilmiştir. II. bölümde sprey piroliz hakkında “Literatür” bilgisi verilmiş, III. bölümde ise “Materyal ve Yöntem” başlığı altında sprey piroliz yöntemi ile biriktirilmiş alüminyum katkı çinko oksit ince filmlerin oluşturulması ve karakterizasyonu ele alınmıştır. IV. bölüm deneysel çalışmalar sonucu elde edilen “Bulgular” ve bunların “Tartışılmasına” ayrılmıştır. V. bölüm de ise “Sonuçlar ve Öneriler” sunulmuştur.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 Al-Katkılanmış ZnO İnce Filmler

Optik olarak saydam ve elektriksel olarak iletken davranış sergileyen AZO ince filmlerin USP ile üretimi konusundaki çalışmalar 90'lı yıllara kadar uzanmaktadır (Ma ve ark., 1996; Ma ve Lee, 2000b). Bu yöntem, ayrıntıları bir sonraki bölümde verilmekle birlikte, Şekil 2.1.'de de şematik olarak gösterildiği üzere, biriktirme için uygun koşullarda hazırlanmış bir başlangıç çözeltisinin bir nozül aracılığı ile ısıtılmış bir altlık üzerine püskürtülmesi esasına dayanmaktadır. Literatürde, bu yöntem kullanılarak film üretiminde, diğer oksitler ya da AZO özelinde verilen tüm çalışmalar, elde edilecek nihai AZO kaplamanın tüm özelliklerinin istisnasız olarak üretim koşullarına bağlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 2.1. Ultrasonik sprej piroliz yönteminin şematik gösterimi

Bu koşullar, ZnO'ya ne kadar Al-aşılması yapıldığı, altlık ya da biriktirme sıcaklığı, hem Zn hem de Al açısından başlangıç bileşenlerinin türü, püskürtme çözeltisinin molaritesi, nozül ile altlık arası mesafe ve biriktirme sonrası tavlama, tavlama sıcaklığı ve atmosferi gibi oldukça geniş bir parametreler bütünü kapsamaktadır (Ma ve Lee, 2000b; Babu ve ark., 2010; Benhaliliba ve ark., 2010; Xu ve ark., 2010; Crossay ve ark., 2012; Seo ve ark., 2012; Gahtar ve ark., 2013; Babu ve ark., 2014; Gençyılmaz ve ark., 2015; Mahadik ve ark., 2015; Manoharan ve ark., 2015; Gungor ve Gungor, 2016; Rivera ve ark., 2016; Kurtaran ve ark., 2017; Marouf ve ark., 2017; Dominguez ve ark., 2018; Chen ve ark., 2020; Jose ve ark., 2020b). Tabiki dolaylı olarak, bir ince film malzemede bu parametrelerdeki değişimler, kompozisyon ve tane boyutu, şekli, yoğunluk ve morfoloji gibi mikroyapısal özellikleri de

etkilemekte ve ince filmler açısından tüm bunların elektriksel özellikler üzerinde etkili olduğu bilinmektedir. Dahası, üretime bağlı oluşabilecek ikincil fazlar da yine önem arz etmektedir.

Tüm bu parametreler arasında belki de en çok üstünde durulan konu aşılama miktarıdır. Çünkü, ZnO genel olarak n-tipi elektriksel iletkenlik sergilemekte ve bu durum çoğunlukla stokiyoimetriden sapma sonucunda ortaya çıkmaktadır. Elektriksel iletkenlik açısından, bilinçli olarak oluşturulmayan ve üretimle birlikte ortaya çıkan arayer Zn atomları ve oksijen boşluklarının verici merkezleri olarak davrandığı düşünülmekle birlikte, deneysel veriler hangisinin baskın hata olarak n-tipi iletkenliği sağladığı konusunda oldukça çelişkilidir (Brown ve ark., 2004). Buna ilaveten, N, P veya As ile aşılama sonucunda malzemede alıcı konumları oluşturularak p-tipi iletken ZnO oluşturulabilmekte, fakat genel kanı olarak ileri seviyede, güvenilir ve tekrarlanabilir şekilde p-tipi ZnO elde etmenin oldukça güç olduğu bilinmektedir (Minegishi ve ark., 1997; Yan ve ark., 2001; Look ve ark., 2002; Look ve Claflin, 2004).

Saf ZnO'nun elektriksel özellikleri iki şekilde değiştirilebilmektedir. Bunlardan ilki, biriktirme sonrası tavlama ile malzemenin serbest elektron yada boşluk konsantrasyonunun değiştirilmesi yolu ile elektriksel özelliklerin ayarlanması iken, diğeri, bir empürite atomu ile katkılama sayesinde (Zn yerine Al, Ga ya da In gibi grup III elementleri veya oksijen yerine Cl ya da I gibi grup VII elementlerinin katkılanması) oldukça geniş bir skalada elektriksel özelliklerin değiştirilmesidir (Babu ve ark., 2010). Bununla birlikte, dışarıdan yapılan empürite atom katkısının, has yarıiletkenlerde iletkenliği sağlayan serbest elektron yada boşluklardan daha kararlı özellik sağladığı bilinmektedir (Benouis ve ark., 2007).

Al^{+3} 'ün (0,53 Å) Zn^{+2} 'ye (0,74 Å) göre daha küçük iyonik boyuta sahip olması, bu iyonların kafes içerisinde Zn ile kolaylıkla yer değiştirmesini ve böylece hata kimyasının da değiştirilmesini sağlamaktadır. Ayrıca empürite gerinimi ile ZnO'nun wurtzit kristal yapısı değiştirilmeden yasak band aralığı da ayarlanabilmektedir. USP ile AZO üretimini konu alan hemen her çalışmada, Al aşılama miktarı sistematik biçimde atomik olarak %10-15 gibi oldukça yüksek sayılabilecek değerlere kadar çalışılmıştır. Bununla beraber, aşılamanın faydalı olabilmesi, Al-iyonlarının ZnO kafesindeki maksimum çözünürlüğü ile doğrudan ilişkilidir ve kritik aşılama seviyesi üzerinde Al- katkıları elektriksel direnci artırmaktadır (Gabás ve ark., 2009; Kumar ve ark., 2020). Elektriksel iletkenlikteki bozulma genel olarak Al_2O_3 gibi ikincil fazların oluşumu ya da

kristal yapıda fazladan empürite iyonları nedeni ile düzensizliklerin meydana gelmeye başlamasına atfedilmektedir. Ayrıca, fazladan Al tane büyümesini engelleyerek, küçük taneli malzeme oluşumuna yol açarak elektron hareketliliğini negatif yönde etkileyebilmektedir (Castañeda ve ark., 2010). Dahası, kritik seviyenin üzerinde Al-aşılama ZnO ince filmlerde tercihli yönlenmenin (002)'den (101)'e dönüşmesini sağlayarak, malzemenin elektriksel ve optik özelliklerinde kötüleşmeye yol açabilmektedir (Muiva ve ark., 2011). Tüm bu verilere rağmen, ZnO için optimum Al-aşılama miktarı hala tartışma konusu olmakla birlikte, pek çok çalışmada bu değer atomca %5'in altında raporlandığı söylenebilir. Literatürde görülen bu farklı değerler bir bakıma da USP yönteminin dinamik biriktirme koşullarına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Bir başka deyişle, filmin sahip olduğu gerçek aşılama miktarı ile başlangıç ya da püskürtülen çözelti içindeki Al-miktarı birbirinden oldukça farklı olabilmektedir. Bu da aslında, pek çok çalışmada ince filmde bulunan gerçek Al-miktarı yerine çözelti hazırlama sırasında kullanılan miktarın belirtilmesinden kaynaklanmaktadır.

Al-aşılama miktarı gibi, biriktirme sıcaklığının film özelliklerine etkisi de USP ile AZO ince film üretiminde üzerinde oldukça fazla durulan diğer bir parametredir (Ma ve Lee, 2000b; Romero ve ark., 2006; B. J. Babu ve ark., 2009; Babu ve ark., 2010; Seo ve ark., 2012; Rivera ve ark., 2016; Jose ve ark., 2020b). USP yöntemi ile ince film üretiminde, başlangıç bileşenlerinin ısıl bozunması ve piroliz reaksiyonları (Djelloul ve ark., 2008), çekirdeklenme kinetiği (Rivera ve ark., 2016) ve film birikme oranı (Seo ve ark., 2012) altlık sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Tabii ki bu özellikler, filmin stokiyo metrisi, kalınlığı, kristalinitesi, tane boyutu, tane şekli, tercihli büyüme yönü, yüzey morfolojisi, Al-iyonlarının elektriksel olarak aktif bölgelere yerleşme başarısını etkilemektedir. Bu nedenle, diğer tüm parametreler sabit olsa dahi, farklı biriktirme sıcaklıklarında üretilen AZO filmler oldukça farklı optik ve elektriksel özellikler sergilemektedir.

USP ile üretilen AZO ince filmlerin özellikleri farklı türde metal-kaynağı ve çözücü kullanılarak da değiştirilmeye çalışılmıştır (Romero ve ark., 2006; Kenanakis ve Katsarakis, 2014). Bu malzemeler farklı bozunma kinetiği ve sıcaklıkları sergilediklerinden, oluşan filmler de farklı özelliklere sahip olmaktadır. Başlangıç bileşenlerine ilaveten, püskürtme çözeltisinin molaritesi ya da asetik asit gibi çözelti kararlılığını artıran ilavelerin türü ve miktarı da film kalitesini değiştirmektedir. (Crossay ve ark., 2012; Edinger ve ark., 2015; Arun Kumar ve ark., 2018).

Diğer üretim yöntemlerinde de olduğu gibi, USP ile üretilmiş AZO ince filmlerin optik ve elektriksel özellikleri üretim sonrası tavlama ile iyileştirilebilmektedir (Ikhmayies ve ark., 2010; Xu ve ark., 2010; Marouf ve ark., 2017; Chen ve ark., 2020). İnce filmlerin, belirli sıcaklıklarda vakum, Ar, N₂ ya da karışım gazı atmosferlerinde belirli sürelerde tavlama hem kristalizasyonu artırmakta hem de AZO'nun elektriksel direncinde yüzlerce katlık düşüşü sağlayabilmektedir. Morfolojik özelliklerdeki iyileşmeye ilaveten, tavlama ile oksijenin tane sınırlarından ve yüzeyden desorpsiyon ile uzaklaştırılması ve daha fazla Al'nin Zn ile yer değiştirmesi ile elektriksel iletkenliğin arttığı belirtilmektedir (Zhu ve ark., 2007). Buna bağlı olarak, üretim sonrası tavlama ile hem yük taşıyıcı konsantrasyonu, hem de hareketliliği artırılmış olmaktadır (Ayachi ve ark., 2016). Kristalinite ile iyileşme ile birlikte, tavlama sırasında morfoloji ve yüzey kimyasında değişim, filmin optik geçirgenliğini de olumlu yönde etkileyebilmektedir (Marouf ve ark., 2017).

Tüm bu nedenler çerçevesinde, USP metodu kullanılarak, opto-elektronik özellikleri üstün seviyede AZO ince filmlerin biriktirilmesi için, üretim koşullarının optimizasyonu bir opsiyondan çok gereklilik olarak algılanması gereken bir konudur. Bu nedenle bu tez çalışmasının büyük bir kısmı üretim parametrelerinin optimizasyonuna ayrılmıştır.

USP ile AZO üretimi hakkındaki literatürün, biriktirme koşullarının film özellikleri üzerine olan etkisi dışında, filmlerin farklı uygulamalara yönelik performanslarının değerlendirilmesi şeklinde incelendiğinde yine pek çok çalışmaya ulaşmak mümkündür. Bunlar arasında AZO ince filmlerin yansıma önleyici kaplama (Babu ve ark., 2010), fotovoltaiik hücrelerde saydam iletken kontak malzemesi (Babu ve ark., 2010; Crossay ve ark., 2012; Babu ve ark., 2014; Gençyılmaz ve ark., 2015; Rivera ve ark., 2016; Marouf ve ark., 2017; Karzazi ve ark., 2019; Ozório ve ark., 2019) ve benzeri saydam iletken oksit uygulamaları olduğu görülebilir. Bunlara ilaveten, AZO'nun fotokatalitik davranışı (Kenanakis ve Katsarakis, 2014), antibakteriyel özelliği (Manoharan ve ark., 2015), esnek metal-yalıtkan-yarıiletken diyotlarda aktif katman (Dominguez ve ark., 2018) ve foto-algılama (Deva Arun Kumar ve ark., 2020) cihazlarında kullanımına yönelik çalışmalar da mevcuttur.

Bu uygulamalar dışında, son zamanlarda AZO kaplamaların güneş gözleri, düz ekranlar, dış mekân ekranları, dokunmatik ekranlar, sıcaklık kontrollü sıvı-kristal ekranlar, sensörler, tıbbi uygulamalar, akıllı tekstiller, akıllı camlar, termokromik cihazlar, buz/buhar önleyici ya da gidericiler gibi genelde ITO kullanılan

uygulamalarda, bu malzemenin yerine kullanılabilmesi konusunda yoğun bir çaba mevcuttur (Hagendorfer ve ark., 2014; Barman ve Sarma, 2020; Mallick ve ark., 2020b; Wang ve ark., 2020). Burada ilgi çeken nokta, bu çalışmaların hemen hepsinde AZO tabakasının, örneğin manyetik sıçratma gibi vakum esaslı bir yöntem dahilinde üretilmiş olmasıdır. Bildiğimiz kadarı ile buna tek istisna Al,Ga-aşılınmış ZnO saydam ısıtıcıların çok basamaklı aerosol destekli kimyasal taşınım yöntemi kullanılarak üretildiği çalışmadır (Jayathilake ve ark., 2019). Diğer taraftan, burada endüstriyel açıdan önemli olan husus, saydam ısıtıcıların vakum esaslı ve aslında pahalı bir yöntem yerine, büyük boyutta altlıklar üzerine düşük maliyetle, tek basamaklı ve çözelti esaslı bir yöntem çerçevesinde üretiminin mümkün hale getirilmesidir. Bu nedenle, bu tez çalışmasının ilk kısmında yüksek görünür saydamlığa ve düşük elektriksel dirence sahip AZO filmlerin USP yöntemi ile üretimi konusu üzerinde durulmuştur. Bu amaca yönelik olarak, yukarıda bahsi geçen üretim koşullarının her biri üzerinde ayrıntılı şekilde çalışılmış ve koşulların nihai ince filmin özellikleri üzerine etkisi değerlendirilmiştir.

Yukarıda verilen değerlendirmelere ilaveten, sonuçlar ince film teknolojileri açısından değerlendirildiğinde, USP yönteminin de dahil olduğu çözelti esaslı yöntemler ile elde edilen saydam iletken oksitlerin opto-elektronik özelliklerinin vakum esaslı yöntemler ile üretilenler kadar iyi olmadığı bilinmektedir. Hatta USP özelinde değerlendirmek gerekirse, pek çok çalışmada, biriktirilmiş haldeki numunelerin saydam ısıtıcı uygulamaları için yeterli elektriksel özellikleri sergilemediği görülebilir (Rozati ve Akesteh, 2007; Arnou ve ark., 2014b; Ravichandran ve ark., 2014). Bu nedenle, örneğin USP yöntemi ile elde edilen AZO filmlerin opto-elektronik özelliklerinin geliştirilmesi için hemen her zaman üretim sonrası bir tavlama basamağı uygulandığından daha önce de bahsedilmiştir (Ikhmayies ve ark., 2010; Xu ve ark., 2010; Marouf ve ark., 2017; Chen ve ark., 2020). Fakat bu ilave işlem basamağı, ince filmlerin 300-600 °C gibi orta yüksek sıcaklıklarda, inert atmosfer ortamında saatlere varan sürelerle ısıtılmasına tabi tutulmasını gerektirmekte ve bu da ilave maliyet anlamına gelmektedir.

USP ile üretilmiş AZO filmlerdeki tavlama işlemi gerekliliği, AZO'nun üretim sırasında bir başka saydam ısıtıcı ya da saydam iletken malzeme ile tabakalandırılması ile giderilebilir. Örneğin USP ile üretilmiş FTO/AZO çok tabakalı ince filmler, AZO'nun yüksek sıcaklıklarda hidrojen atmosferinde yüksek kararlılığı nedeni ile (Ahn ve ark., 2010) a-Si:H üretiminde (Chantarat ve ark., 2012; Yu ve ark., 2018) ve güneş

hücrelerinde ITO yerine saydam elektrot (Ravichandran ve ark., 2013) olarak kullanılmıştır. AZO/FTO yapısında ince filmlerde, farklı tabaka kalınlıklarının opto-elektronik özelliklere etkisi yaygın şekilde araştırılan bir konudur (Ravikumar ve ark., 2012). Bu çalışmalar, uygun şartlarda ve geometride biriktirilmiş tabakalı ince filmlerin saydam ısıtıcı uygulamalarında da kullanılabilmesine işaret etmektedir. Bu nedenle, özellikle son yıllarda AZO/metal/AZO ya da FTO/metal/FTO gibi sandviç yapılı filmlerin üretimi ve uygulamaları konusunda oldukça fazla sayıda çalışmaya rastlamak mümkündür (Kim ve ark., 2017; Wang ve ark., 2020). Bununla birlikte, bu tarzda bir film yapısında, eğerki metalik tabaka meş ya da nano-teller halinde kullanılmayacak ise, saydamlığın korunabilmesi amacıyla, sürekli bir metal tabakası üretimi için yine vakum esaslı bir yöntem ihtiyacı duyulmaktadır. Bununla birlikte, meş yada nano-teller şeklinde metalik saydam iletkenlerin üretiminde uygun bir sıvı içerisinde dağıtma sonrası altlık üzerine spreyci, damlatma, Meyer çubuğu, membran transfer, elektro kaplama ve ya Langmuir-Blodgett gibi çözücü esaslı yöntemler kullanılabilir (Tao ve ark., 2003; Lee ve ark., 2008; De ve ark., 2009; Hu ve ark., 2010; Lu ve Chou, 2010). Bu açıdan bakıldığında cam/FTO/AZO konfigürasyonuna sahip çok tabakalı saydam ısıtıcıların pek ilgi görmemiş olması ilgi çekicidir. Bu çeşit bir konfigürasyon, saydam ısıtıcı üretimi için sadece Kim ve ark. (2014) tarafından düşünülmüş ve bu çalışmada da FTO-tabaka üretimi için elektron siklotron rezonans-metal organik kimyasal buhar biriktirme, AZO tabaka için ise radyo-frekans sıçratma yöntemi kullanılmıştır (Kim ve ark., 2014). Çalışma, FTO üzerinde büyütülen AZO tabakasının kristalinite ve tane boyutunda artış üzerinde durmakta ve bu sebeple cam/FTO/AZO yapısındaki ısıtıcıların, cam/AZO/FTO yapısında ya da tekil AZO veya FTO ince filmlere göre elektro-termal özelliklerinin çok daha iyi olduğunu belirtmektedir.

Saydam iletkenlerin oldukça önemli kullanım alanlarından birisi de enerji tasarrufu sağlayan akıllı cam uygulamalarıdır (Baetens ve ark., 2010). Bu malzemeler arasında AZO, iyileştirilebilen kızıl ötesi yansıtıcılığı sayesinde bina yada araçlarda ısı yansıtıcı olarak kullanılmaya aday bir malzemedir. Böylece, AZO kullanımı ile iç mekanın soğutulması ya da ısıtılması için harcanması gereken yakıt miktarı azaltılabilir veya yine güneş ışığının iç mekan bileşenleri üzerindeki olumsuz etkileri en aza indirgenebilir. Bu uygulamalara yönelik olarak, AZO ince filmlerin üretim parametrelerinin filmlerin özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Yapılan çalışmalar, film kalınlığının artması (Miao ve ark., 2014d) ve düzlemsel direncin düşürülmesi (Liu ve ark., 2018) ile kızılötesi bölgede yansıtma miktarının da arttığını göstermektedir. Bir

başka çalışmada, sıçratma ile film biriktirme sıcaklığının 350 °C'ye çıkarılması ile 2000 nm'de %50 oranında yansıtıcılık elde edilebileceği gösterilmiştir (Gong ve ark., 2010). Yine sıçratma gaz ortamına H₂ ilavesi ile stokiyometrik olmayan filmlerin üretimi (Das ve Ray, 2003a) ve üretim sonrası Ar atmosferinde tavlamanın AZO'nun IR-yansıtıcılığını artırdığı ortaya koyulmuştur (Miao ve ark., 2014c). Bunlara ilaveten, SiO₂/AZO/SiO₂ gibi dielektrik/AZO/dielektrik ya da AZO/Au,Cu,Ag/AZO gibi AZO/metal/AZO konfigürasyonlarının kullanımının da yakın kızılötesi bölgede yansıtıcılığı artırdığı bilinmektedir (Ni ve ark., 2009; Miao ve ark., 2014b). Bu farklı yaklaşımlar nedeniyle, AZO esaslı ince filmlerin yakın ya da orta kızılötesi bölgede yansıtıcılıkları hakkında literatürde verilen sonuçlar oldukça farklıdır. Fakat bir karşılaştırma yapmak gerekir ise, örneğin ticari ITO'nun 2500 nm'deki yansıtıcılık değerinin ancak %20 olduğu görülebilir (Ghosh ve ark., 2018). Hatta, sandviç konfigürasyonunu hedeflemiş pek çok çalışmada bu dalga boyunda yansıtıcılık değeri %50'den daha düşük olarak rapor edilmiştir (Tang ve Cameron, 1994; Lennon ve ark., 2009; Miao ve ark., 2014b; Miao ve ark., 2015; Sun ve ark., 2018). Bu açıdan en olumlu sonuçların (>%70) gümüş ara tabaka içeren AZO/metal/AZO ince filmlerinde elde edilebildiği bilinmektedir (Miao ve ark., 2014a; 2014b). Diğer taraftan, FTO-kaplı camlar yakın infrared bölgede ITO'dan daha yüksek miktarda yansıtıcılık oranına sahiptir (Yahia ve ark., 2013; Chew ve ark., 2015). Ayrıca, FTO/AZO konfigürasyonunda hava(n=1)/AZO(n=1,82)/FTO(n=1,98) şeklindeki basamaklı refraktif indeks ayarlaması nedeni ile, tabakalı filmin saf FTO'dan daha fazla optik geçirgenlik sergilemesi beklenebilir (Polyanskiy, 2008; Lim ve ark., 2015). Tüm bunlarla birlikte, yüksek elektriksel iletkenliğe sahip FTO-camının USP ile üretilmiş AZO tabakanın, biriktirme sonrası tavlama gerekliliğini ortadan kaldıracabileceği düşünüldüğünde, AZO'nun düz cam altlıklar yerine FTO-kaplı cam altlıklar üzerinde üretiminin hem opto-elektronik hem de elektro-termal özellikler açısından bir avantaj sağlayacağı açıktır.

Bu nedenlerle tez çalışmasının ikinci kısmında, ilk kısımda elde edilen optimizasyon sonuçları kullanılarak cam altlıklar yerine, FTO-kaplı cam altlıklar üzerine AZO ince filmler biriktirilmiş ve bu hali ile çok tabakalı ince filmler tez kapsamındaki amaçlara yönelik olarak yapısal, morfolojik, optik, elektriksel ve elektro-termal özellikleri açısından karakterize edilerek sonuçlar ortaya konulmuştur. Bu tezde kullanılan temel üretim yöntemi ultrasonik sprey piroliz kaplama olduğundan, devam eden kısımda, bu yöntem genel bir bakış açısı ile değerlendirilmiştir.

2.2. Sprey Piroliz Kaplama Yöntemi

İnce film teknolojileri dikkate alındığında en temel ayırım vakum ve çözelti esaslı üretim yöntemleri olarak yapılabilir. Vakum esaslı yöntemler fiziksel buhar ve kimyasal buhar biriktirme yöntemlerini kapsamaktadır. Diğer taraftan ultrasonik spre y piroliz tekniği vakum ortamı gerektirmeyen ve filmlerin uygun bir çözeltinin işlem görmesi ile oluşturulduğu çok yönlü bir kaplama metodudur. Teknik açıdan bakıldığında USP bir kimyasal biriktirme tekniğidir ve sol-jel, daldırma ve döndürme kaplama ile aynı grupta değerlendirilebilir.

Temel bileşenleri yukarda verilmiş bulunan Şekil 2.1.'de şematik olarak gösterilen bu sistemde, ultrasonik dalgaların kullanımı ile çözülden damlacıklar oluşturulmakta ve bu damlacıklar bir taşıyıcı gaz ile sıcak bir altlık üzerine taşınmaktadır. Genel açıdan bakıldığında, basit, ucuz, kullanılabilir başlangıç bileşenlerinin zenginliği, sürekli üretime imkân veren, yüksek biriktirme hızları ile oldukça geniş alanlara kaplama yapılabilen bir yöntemdir. Tek ya da çok tabakalı ince filmler yoğun ya da gözenekli şekilde, film dışında toz formunda malzeme üretmeye de uygundur (Perednis, 2003).

Spre y piroliz teknikleri sadece ultrasonik spre y pirolizden ibaret olmayıp, atomizasyon yöntemine göre elektrostatik, basınçlı hava ve ultrasonik spre y piroliz olarak sınıflandırılabilir (Mädler, 2004). Eğer sınıflandırma başlangıç çözeltisinin spre y piroliz reaksiyonları için kullandığı enerji kaynağı açısından yapılırsa da yöntemler; boru reaktörleri, emülsiyon yanma yöntemi, buhar alev reaktörleri ve alev spre y pirolizi adlarını almaktadır (Beckel ve ark., 2006). Eğer enerji kaynağı spre yin kendinden değil de dış bir enerji kaynağından sağlanıyor ise yöntem başlangıç bileşen ve çözücü türüne karşı daha az hassastır.

Spre y piroliz yönteminde, çözünebilirlik, tür ve maliyet esasına bağlı olarak oldukça farklı başlangıç bileşenleri kullanılabilir. Metal oksit kaynağı olarak genelde sulu ve alkollü çözücülerde çözünebilir nitratlar, klorürler ve asetatlar kullanılmaktadır (Mädler, 2004).

Sistemde oluşturulan aerosol damlacık boyutu film kalitesini doğrudan etkilemektedir. Yukarıda da bahsedildiği gibi bir spre y piroliz sisteminde damlacıklar elektrostatik, hava basıncı ve ultrasonik olarak elde edilebilmektedir. Bu yöntemleri kullanan sistemler de sırası ile elektrostatik spre y biriktirme, basınçlı spre y biriktirme ve ultrasonik ya da normal spre y piroliz biriktirme olarak adlandırılmaktadır (Messing

ve ark., 1993). Ultrasonik atomizasyon yüksek frekanslarda titreşen elektromekanik bir cihaz ile elde edilmektedir. Bu yöntemde, sadece düşük viskoziteye sahip Newton tipi sıvılar titreşen yüzeyden geçtiklerinde damlacık halinde atomize olabilmektedir (James ve ark., 2003). Düşük püskürtme hızlarında, damlacık boyutları 20 µm civarındadır.

Diğer ince film biriktirme teknikleri ile karşılaştırıldığında sprej piroliz yöntemi, biriktirmenin açık atmosferde ve kolaylıkla açılıp kapanabilir bir kapıya sahip reaksiyon haznesinde yapılabilmesinin yanında, biriktirmenin izlenebilmesi ve bu süreçte parametre değişikliklerine de izin veren bir yöntemdir. Fonksiyonel olarak basamaklı tabakaların biriktirilmesine uygundur. Film kompozisyonu, başlangıç çözeltilisinin bileşen miktarlarında değişiklik ile ayarlanabilmektedir. Elde edilecek ince filmlerin yoğunluğu ise biriktirme ve altlık sıcaklığı, başlangıç bileşen kompozisyonu ve konsantrasyonu, çözücü türü, taşıyıcı gaz basıncı ve türü, çözeltili akış hızı ve nozül ile altlık arasındaki mesafeye bağlı olarak ayarlanabilmektedir.

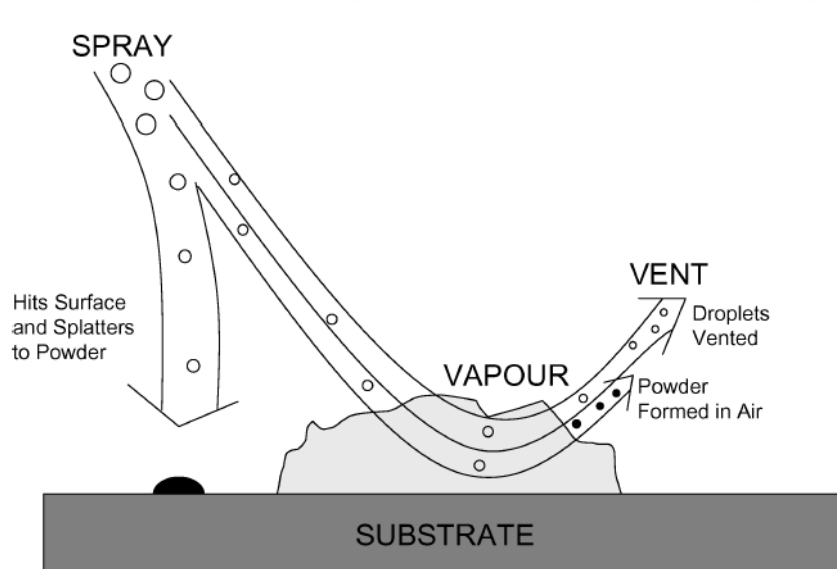
Sprej piroliz tekniğinin vakum esaslı yöntemlere kıyasla en büyük avantajlarından birisi de çok bileşenli partiküllerin istenilen stokiyometride elde edilebilmesidir. Başlangıç bileşen türü, altlık sıcaklığı ve nozül-altlık mesafesine bağlı olarak damlacıklar, buharlaşmadan ya da altlığa ulaşmadan tamamen dekompoze olmuş hale getirilebilmektedir. Bununla birlikte tutuşabilir bir başlangıç bileşeninin yakılması ile partiküle halde sprej elde edilebilir (Beckel ve ark., 2007).

2.3. Ultrasonik Sprej Piroliz Kaplama Yöntemi

Yukarıda da bahsedildiği üzere USP tekniğinde, uygun bileşenlerle hazırlanmış bir çözeltili, ultrasonik olarak damlacıklar haline getirilmekte ve bu damlacıklar çoğu zaman taşıyıcı/basınçlı bir gaz aracılığı ile sıcak altlığın üzerine yönlendirilmekte/püskürtülmektedir. Altlıktan sağlanan ısı ile pirolitik reaksiyonlar oluşmakta ve bu şekilde ayrışan damlacıklar kimyasal olarak bir kaplama oluşturmaktadır (Ravichandran ve ark., 2014).

Sıvının bir gaz içinde dağıtılması şeklinde tanımlanabilecek sprej piroliz aerosolü taşıyıcı gaz ile taşınırken çözücü kısmı buharlaşacaktır. Burada ince film oluşumu için önemli olan, olabildiğince fazla sayıda damlacığın toz ya da tuz partikülleri haline gelmeden altlığa iletilebilmesidir (Şekil 2.2.). Damlacıkların güzergâh ve buharlaşmaları üzerine etki eden kuvvetler yerçekimi, elektrik, termoforetik ve Stokes kuvvetleri şeklinde belirlenmiştir (Sears ve Gee, 1988).

Termoforetik kuvvetlerin damlacıkları sıcak yüzeyden uzaklaştırmak isteyeceği açıktır. Hatta, 350 °C yüzey sıcaklığında termoforetik kuvvetlerin 2 µm'lik bir damlacığa etki eden yerçekimi kuvveti ile eşdeğer olacağı ortaya koyulmuştur. Bu da, bu kuvvetler nedeni ile pekçok damlacığın altlığa ulaşamayacağı anlamına gelebilir. Diğer taraftan pek çok aerosol 2 µm'den çok daha büyük damlacıklar içermektedir. Bu durumda, film oluşumunun aslında kimyasal buhar biriktirmeye benzer tarzda altlık yüzeyine oldukça yakın bir mesafeden geçen damlacık buharı ve altlığa tozumsu halde çarpan damlacıklarla gerçekleştiği düşünülebilir. Bu durum Şekil 2.2.'de şematik olarak gösterilmektedir. Bunlara ek olarak film oluşumunu yüksek miktarda destekleyen bir diğer mekanizma da pek çok damlacığın direk altlığa çarparak yayılmasıdır (Perednis ve Gauckler, 2005).

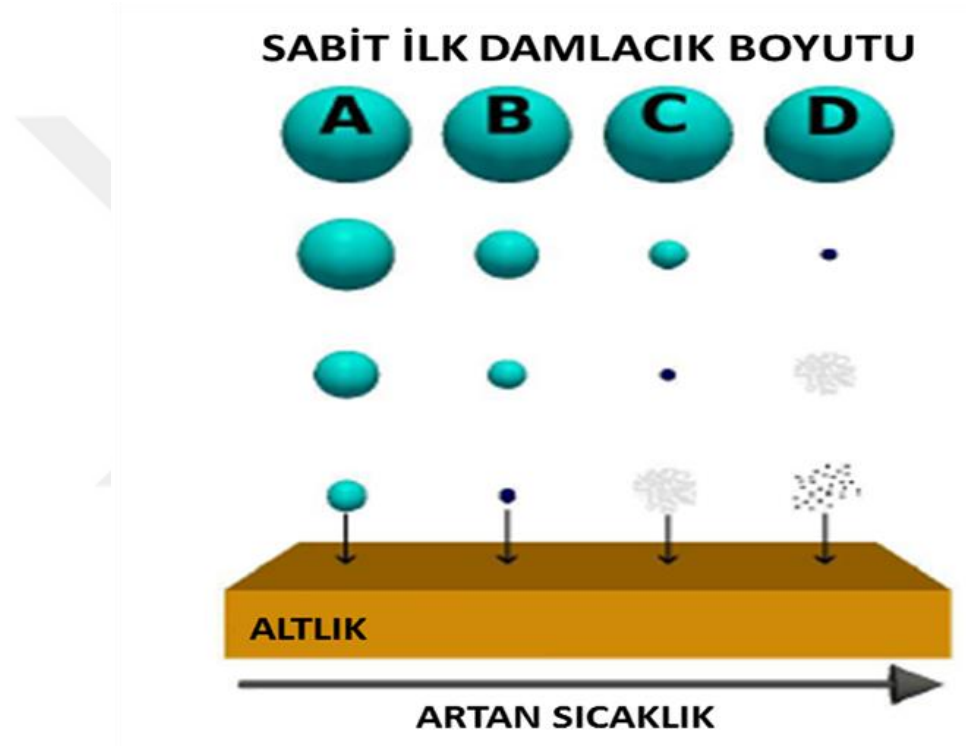


Şekil 2.2. Aerosolün altlığa taşınımı ve film oluşumu (Perednis ve Gauckler, 2005).

Bu durum beraberinde, örneğin 5 µm altındaki damlacıkların tamamen toza dönüşmesi (Siepert, 1984) yada biraz daha büyük damlacıkların yüzeylerindeki konsantrasyonun, sıvı eksilmesi sonucunda maksimum çözünürlüğün altına düşmesi ile başlangıç bileşeni çökmesi ve poroz bir kabuk oluşumunu ortaya çıkarmaktadır. Böylesi bir oluşum, çukurcuklu partikül oluşumu ve sonuçta pürüzlü bir film yüzeyine neden olacağından istenmeyen bir durumdur.

Bir damlacık altlık yüzeyine çarptığında pek çok proses aynı anda gerçekleşmektedir. Bunlardan en önemlileri kalıntı çözücünün buharlaşması, damlacığın yayılması ve tuzların ayrışmasıdır. Viguie ve Spitz (1975) altlık sıcaklığına bağlı olarak Şekil 2.3.'de gösterilen 4 ayrı ayrışma durumunu tanımlamışlardır (Viguie ve Spitz,

1975). Şekilde A ile tanımlanan en düşük sıcaklık rejiminde damlacık altlık yüzeyine çarparak dekompoze olmaktadır. B durumunda ise çözücü taşınım esnasında tamamen buharlaşmakta ve kurumuş çökelti altlığa çarparak ayrışma reaksiyonu meydana gelmektedir. C durumunu sağlayan sıcaklık koşullarında damlacık altlığa ulaşmadan çözücü buharlaşmakta, katı çökelti ayrışmadan eriyip buharlaşmakta ve buhar halinde altlığa yayılmaktadır. En yüksek sıcaklık durumunda (D) ise başlangıç bileşenleri altlığa ulaşmadan tamamen buharlaşmakta, buhar fazında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucu katı partiküller oluşmakta ve altlık üzerine bu şekilde saçılmaktadırlar.



Şekil 2.3. Artan altlık sıcaklığı ile biriktirme sürecinde meydana gelen değişimler

Bu mekanizmalar dahilinde, A durumunda pürüzlü ve D durumunda hem pürüzlü hem de altlık ile iyi bağlanmayan filmler oluşmaktadır. Altlık ile iyi bir yapışma için kimyasal buhar biriktirmeye benzer tarzda bir mekanizma ancak C koşullarında gerçekleşebilmektedir. Diğer taraftan optimum C koşulunun pek çok sprey piroliz film biriktirme sırasında, dinamik koşullar nedeni ile (örneğin sıcaklığın buharlaşma için düşük olması ve ya başlangıç bileşen tuzunun erime ve buharlaşma olmadan ayrışması) sıklıkla sağlanamadığı ve A yada B durumlarında da hem kaliteli hem de altlık ile yapışması iyi filmler elde edilebildiği düşünülmektedir.

2.3.1. Ultrasonik sprey piroliz kaplama yönteminde film özelliklerine etki eden parametreler

USP yöntemi ile film biriktirme sürecinde diğer kimyasal kaplama türlerinde olduğu gibi, pek çok parametre, üretilen filmin özelliklerini etkilemektedir. Bunlar;

- Piroliz sıcaklığı,
- Çözelti akış hızı,
- Başlangıç bileşeninin türü,
- Çözücü türü,
- Piroliz süresi,
- Nozül ve altlık arası mesafe,
- Katkı maddeleri,
- Biriktirme hızı,
- Başlangıç çözeltisi konsantrasyonunun etkisi,
- Altlık türünün etkisi,
- Katkı türü ve miktarının etkisi,

şeklinde sıralanabilir (Ravichandran ve ark., 2014). Bu tez çalışması da daha önceden belirtildiği üzere bir optimizasyon çalışması şeklinde tasarlandığından, bu parametrelere kısaca değinmekte yarar vardır.

2.3.1.1. Piroliz sıcaklığı

Yukarıda, Şekil 2.3. üzerinde dört farklı sıcaklık rejimi için tartışıldığı üzere, piroliz sıcaklığı USP ile ince film üretiminde en önemli parametrelerden birisidir. Kullanılan farklı sıcaklıklar, filmin birikip birikmeyeceğine etki ederken, aynı zamanda uygun sıcaklıkta çekirdeklenmenin, adacıklı yada tabaka tabaka film büyüme modundan hangisi ile gerçekleşeceğine ve final film morfolojisine de karar vermektedir (Volmer ve Weber, 1926; Frank ve Merwe, 1949). Farklı sıcaklıklarda farklı morfolojiler elde edilebilir. Bununla birlikte filmin kristalleşmesi, tane boyutu ve yüzey pürüzlülüğü de sıcaklığa bağımlı olarak değişmektedir. Bu tartışmaya bağlı olarak, örneğin saydam iletken oksitlerde elektriksel ve optik özelliklerin de piroliz sıcaklığına bağlı olarak değişeceği aşikardır.

2.3.1.2. Çözelti akış hızı

Çözelti akış hızı, sistemde mevcut pompa aracılığı ile ayarlanabilen bir üretim parametresidir ve belirli bir sınır değerinin altında değişimi film birikme hızını artırmazken, yüksek akış hızlarında birim zamanda oluşan film kalınlığı artmaktadır. Akış hızı hem tane boyutu gibi yapısal hem de elektriksel iletkenlik gibi fiziksel özellikler üzerinde etkilidir.

2.3.1.3. Başlangıç bileşeninin türü

Daha önce de belirtildiği üzere USP tekniği dahilinde oldukça farklı tipte başlangıç bileşeni kullanılabilir. Mekanizma olarak irdelendiğinde kullanılacak başlangıç bileşeni sulu veya alkollü çözücülerde çözünmeli ve pirolitik reaksiyonlar sonucunda da bir metal okside dönüşmelidir. Bu sayede organik ve inorganik tuzların tekil ya da çoklu halde kullanımları ile film ya da partikül şeklinde saf, kompozit veya çok bileşenli ve farklı morfolojide nanomalzeme üretimi mümkün hale gelmektedir.

2.3.1.4. Çözücü türü

Başlangıç bileşenlerinin çözündürülmesinde kullanılan çözücünün türü de film özelliklerini etkilemektedir. Çözücü türüne bağlı olarak çözeltinin kaynama noktası, maksimum çözünürlük miktarı ve damlacıkların altlıklar üzerindeki yayılma davranışı değişmektedir. Bunlara ilaveten, çözelti molaritesi, akış hızı ve kullanılması gereken biriktirme sıcaklığı da değişmektedir. Örneğin yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler daha yoğun bir film tabakası oluşmasına neden olmaktadır. Farklı başlangıç bileşenleri farklı çözücülerde çözünebildiğinden, yaygın kullanılan çözücü türleri de oldukça farklı olmakla birlikte, en çok tercih edilen çözücüler alkollü çözücülerdir. Bunun nedeni, alkol çözeltileri ile ultrasonik dalga etkisinde dönüşüme elverişli, düşük viskoziteye sahip çözeltilerin elde edilebilmesi ve yüzey gerilimine bağlı olarak daha küçük damlacıkların oluşturulabilmesidir.

2.3.1.5. Piroliz süresi

Oluşturulacak olan filmin türüne ve diğer pek çok üretim parametresine de bağlı olmak kaydıyla USP ile düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip sürekli bir film oluşturmak

için gerekli bir piroliz süresi mevcuttur. Bu sürenin üzerinde uygulanacak koşullar film özelliklerini değiştirmektedir. Örneğin AZO ince filmler için bu süre, optik özellikler de dikkate alındığında 30 dk. olarak belirlenmiş ve sürenin 120 dk.'ya çıkması ile öncelikle filmin morfolojik özelliklerinde değişim meydana geldiği belirtilmiştir (Kenanakis ve ark., 2014). Buna paralel olarak yüzey pürüzlülüğü de artmıştır. Optik band boşluğunda kırmızı kayma ile birlikte görünür bölge geçirgenliğinde de bir miktar düşüş meydana gelmiştir. Filmin kristalinitesinde artış ile birlikte, baskın şekilde (002) yönlü büyümesi görülmüştür. Bu sonuçlarla da ilintili şekilde elektriksel dirençte düşüş gözlemlenmiştir. Bu tespitler aslında pek çok farklı türde ince film için de kabul edilebilir, fakat diğer parametrelerde meydana gelecek çok küçük bir değişimin sonuçları büyük oranda değiştirebileceği de açıktır.

2.3.1.6. Nozül ve altlık arası mesafe

USP'de taşıyıcı havanın ve vorteks olarak adlandırılan koşullandırıcı aparatın da yardımı ile aerosol boru tipi nozülün ucunda Taylor konisi şeklini almaktadır. Bu koni tepesinden başlayarak oldukça küçük bir çapta sürekli bir jet halinde altlığa doğru uzanmaktadır. Akış bir koni şeklinde olduğundan nozül ile altlık arası mesafe geliş açısını değiştirmekte ve bu nedenle hem kaplanan alan hem de birikme hızı değişmektedir. Mesafenin kısalması ile birikme hızı artarken, kaplanabilecek alanın boyutu azalmaktadır. Bu nedenle biriktirme mesafesi her sistem için özel olarak ayarlanması gereken bir parametredir.

2.3.1.7. Katkı maddeleri

Kaplanan filmin morfolojisi (özellikle aglomerasyon, çatlama ve tane morfolojisi) ve elektriksel özellikleri, çözeltinin kararlılığı, yüzey gerilimi ve viskozitesi gibi özellikler başlangıç çözeltisine bazı katkı maddeleri eklenerek değiştirilebilir (Perednis, 2003). Bunlar arasında en yaygın kullanılanlar sodyum dodesil sülfat, polivinil pirolidon, sodyum klorür, karbon nanotüpler, sakaroz ve asetik asittir (Yuan ve ark., 2005; Jung ve Kang, 2008; Iskandar ve ark., 2009; Ogi ve ark., 2009).

2.3.1.8. Biriktirme hızı

USP ile ince film üretiminde kullanılan biriktirme hızı, öncelikle film kalınlığı ve buna bağlı olarak yapısal ve morfolojik özellikleri etkilemektedir. Kalıntı gerilim, optik ve elektriksel değerler gibi hem yapısal hem de morfolojik özelliklerden etkilenen diğer özellikler de biriktirme hızına bağlı olarak değişebilmektedir. ZnO esaslı ince filmlerde biriktirme hızının artması ile film kristalinitesinin arttığı, kristalit boyutunun arttığı, kalıntı geriliminin azaldığı, yasak band aralığının bir miktar genişlediği ve elektriksel direncin düştüğü raporlanmıştır (Swapna ve ark., 2013; Aoun ve ark., 2015). Biriktirme işleminde kullanılan toplam çözelti miktarının artırılması da aslında biriktirme hızının artmasına benzer bir etki yaratmaktadır. AZO filmler için sabit diğer parametreler altında, püskürtülen toplam çözelti miktarının artırılması ile film kalınlığı ve tane boyutunun arttığı, buna paralel olarak elektriksel özellikler iyileşirken, optik geçirgenlikte düşüş meydana geldiği bilinmektedir (Arun Kumar ve ark., 2018).

2.3.1.9. Başlangıç çözeltisi konsantrasyonunun etkisi

Film özelliklerine etki eden bir başka parametre de başlangıç çözeltisinin konsantrasyonudur. USP'de damlacık oluşturma prosesi gereği, oldukça seyreltik (örn; 0,05-0,2 M) çözeltiler kullanılmaktadır. ZnO açısından bakıldığında, diğer parametrelerin sabit tutulduğu durumlarda düşük konsantrasyondaki çözeltiler genelde (002) tercihli büyüme gösterirken, artan konsantrasyonlar, tercihli büyüme yönünü (001) ve (101) şeklinde değiştirebilmektedir. Buna bağlı olarak hem tane boyutunda hem yüzey pürüzlülüğünde hem de filme etki eden kalıntı gerilimin türünde de değişim meydana gelebilmektedir. Tabiki bu değişimler filmin optik ve elektriksel özelliklerini de etkilemektedir (Alami ve ark., 2015).

2.3.1.10. Altlık türünün etkisi

USP ile ince film biriktirmek için kullanılan altlığın türü, yapısal özellikleri ve morfolojisi, elde edilecek filmlerin özelliklerini değiştiren parametrelerdendir. Örneğin AZO ince filmlerin genelde *c*-ekseni boyunca (002) tercihli yönelme ile büyüdükleri daha önce de ifade edilmiştir (Fan ve ark., 2015). Bu durum (002) ile diğer düzlemler arasındaki yüzey serbest enerjisi farklılığından kaynaklanmaktadır (Luo ve ark., 2018).

Diğer taraftan cam gibi amorf bir altlık yerine örneğin kristalin FTO-kaplı cam üzerine AZO biriktirme durumunda tercihli yönelme (101)'a dönüşebilmektedir (Yu ve ark., 2018). Benzer şekilde, filmlerin düz yüzeye sahip cam yerine pürüzlü yüzeye sahip bir camın üzerinde biriktirilmesi ile XRD deseninde mevcut pik sayısının arttığı belirlenmiştir (Hamada ve ark., 2019). Bu gözlemler, film dokusunun altlıktan etkilendiğini göstermektedir. Buna ilaveten, AZO filmlerde görülen kalıntı gerilimin temel nedenlerinden birisinin de altlık ve filmin ısıl genişleme katsayıları arasındaki fark olduğu bilinmektedir (Shokri ve Dejam, 2018). Bu da kullanılan altlığın türünün filmde oluşan gerilmeler açısından da önemli olduğunu ortaya koymaktadır. AZO ince filmler, pek çok neden ile eş-eksenli, plaka, plaka-benzeri ve facet özellikte tanelerden oluşabilmektedir (Luo ve ark., 2018; Li ve ark., 2020). Örneğin plaka benzeri tane oluşumu genel olarak Al-aşılama seviyesi ve buna bağlı olarak kristallerin büyüme hızında meydana gelen değişim ile açıklanmaya çalışılırken (Babu ve ark., 2010; Sengupta ve ark., 2017), bunun yanında altlık sıcaklığı (Güneri ve Stadler, 2019), kullanılan çözücü türü (Potter ve ark., 2018), katkı miktarı (Edinger ve ark., 2015), çözelti konsantrasyonu (Winkler ve ark., 2019) ve altlığın doğası ile de ilişkilendirilmektedir (Bingöl ve ark., 2016). Literatürde az sayıda da olsa, altlığın filmin nihai özellikleri üzerinde önemli etkisinin olmadığını iddia eden çalışma bulunmakla birlikte (Winkler ve ark., 2019), özellikle USP ile AZO üretiminde bunun böyle olmadığı söylenebilir.

2.3.1.11. Katkı türü ve miktarının etkisi

Elektronik seramiklerin üretimi düşünüldüğünde, ister USP ister bir başka biriktirme yöntemi kullanılsın, yapılan katkılamının türü, çözünebilirliği, valans değeri, arayer ya da yeralan atom olması gibi pek çok parametre, filmin büyüme özelliklerini, büyüme yönünü, kristalinitesini, tane boyutunu ve en önemlisi de optik ve elektriksel özellikleri yüksek miktarda değiştirebilmektedir. Bu nedenle de literatürde hem AZO hem de katkılı diğer yarı iletkenler için kullanılan, farklı katkı türleri ve bunların optimum miktarlarının belirlenmesine yönelik pek çok çalışma mevcuttur. (Caglar ve ark., 2007; Pandey ve ark., 2012).

Al-katkılanmış ZnO ince filmler pek çok farklı uygulamada kullanılabilen, bu nedenle de oldukça yaygın çalışılan malzemelerden birisidir. Dolayısı ile konu hakkında literatür de oldukça geniştir. Diğer taraftan bu tez çalışması, USP ile üretilmiş tek ya da

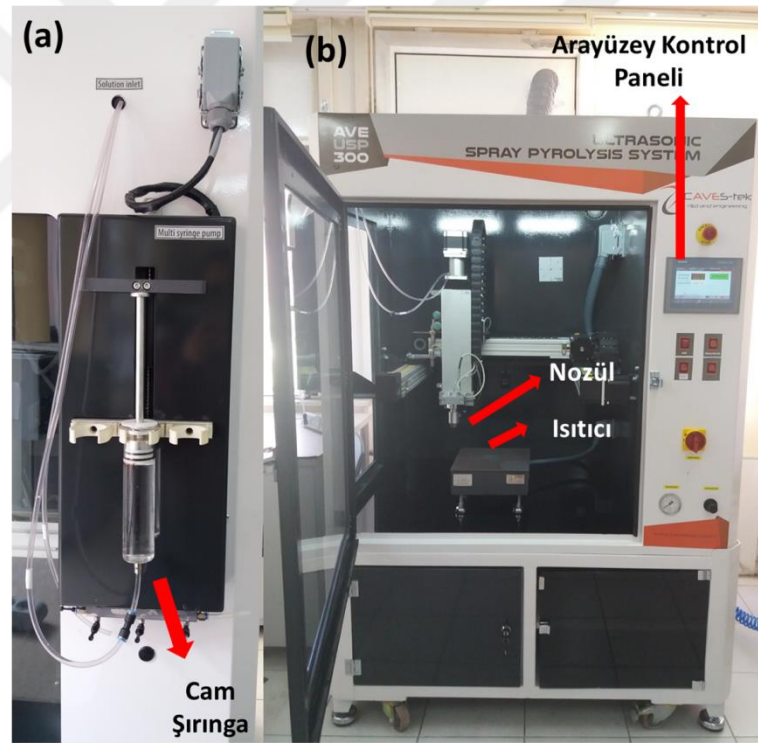
çok tabakalı AZO filmlerin, saydam ısıtıcı ve ısı yansıtıcı ayna uygulamalarında performanslarını ortaya koyabilmek için gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle hedef uygulamalara yönelik olarak üretim kısmında bir optimizasyon yapılması gerekliliği de açıktır. Tezin yürütülmesi sırasında da bu bakış açısı benimsendiğinden, saydam ısıtıcılar hakkında daha çok giriş kısmında durulmuş, USP yöntemi ve üretim koşullarının ince filmlere etkisi ise ayrıntılı biçimde bu kısımda verilmiştir.



3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. AZO Filmlerin USP ile Üretimi

Bu tez çalışmasında AZO filmler cam ve FTO-kaplı cam altlıklar üzerine Şekil 3.1.'de gösterilen CAVES-tek marka AVE USP 300 model ultrasonik spray piroliz kaplama sistemi kullanılarak biriktirilmiştir. Bu sistem 5 ana kısımdan oluşmaktadır. Bunlar; çözeltinin sisteme aktarılmasını sağlayan, maksimum 300 mL kapasiteli çözelti haznesi ve 20 mL/dk.'ya kadar akış hızı sağlayabilen şırınga pompası, 30 x 30 cm² yüzey alanına sahip PID kontrolü ve rezistif ısıtma ile maksimum 500 °C yüzey sıcaklığına ulaşabilen ısıtma tablası, 130 W güç sağlayabilen ultrasonik üreteç ile buna bağlı 40 kHz'lik bir nozül ve PLC tabanlı bir arayüz kontrol birimi şeklinde sıralanabilir.



Şekil 3.1. Tez çalışması kapsamında kullanılan ultrasonik spray piroliz sistemi a) çözelti haznesi ve şırınga pompası, b) sistemin genel görünümü (a ve b’de çözelti haznesi, ısıtma tablası, nozül ve arayüzey kontrol panelleri kırmızı ok ile gösterilmektedir)

Sistemde kullanılan ultrasonik başlık daha homojen bir aerosol püskürtme için vorteks olarak adlandırılan bir koşullandırıcı başlığa sahiptir. Nozül ve kompresör aracılığı ile oluşturulan aerosol, koşullandırıcı ile istenilen hava basıncında yönlendirilerek altlığa iletilebilmektedir. Film kaplama sırasında nozül ile altlık

mesafesi 5-30 cm'de sabit bir aralığa ayarlanabilmekte, bununla birlikte biriktirme sabit konum ya da nozülün x ve y eksenlerinde ± 15 cm tarama hareketi ile yapılabilmektedir. Çalışma sürecinde tüm filmler süre esasında ve altlık boyutuna göre ayarlanan tarama modunda biriktirilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak argon ve oksijen de denenmiş olmakla birlikte, genel olarak filmler hava akısı altında biriktirilmiştir. Püskürtme çözelti molaritesi, akış hızı, sıcaklık, mesafe, taşıyıcı gaz basıncı gibi diğer parametreler ise optimizasyon işlemi sonucu belirlenmiştir.

Çizelge 3.1. AZO filmlerin üretiminde kullanılan başlangıç bileşenleri/kimyasallar ve kullanım amaçları

Kimyasal Adı	Kimyasal Formülü	Amacı
Çinko nitrat heksahidrat	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (%98, Sigma Aldrich)	Zn-kaynağı
Çinko asetat dihidrat	$Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ (%98,0-101.0, Alfa Aesar)	Zn-kaynağı
Çinko asetat	$Zn(CH_3CO_2)_2$ (%99,9+, Alfa Aesar)	Zn-kaynağı
Alüminyum klorür heksahidrat	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (%99, Alfa Aesar)	Al kaynağı
Alüminyum klorür	$AlCl_3$ (%99, Alfa Aesar)	Al kaynağı
Alüminyum nitrat nanohidrat	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (%97, VWR CHEMICALS)	Al kaynağı
Metanol (MetOH)	CH_3OH (Ultra Gradient HPLC Grade, J.T. Baker)	Çözücü
Ultra saf su	H_2O (Direnç $>18,2$ M Ω .cm)	Çözücü, temizlik
Asetik asit	CH_3COOH (%100, VWR Chemicals)	Kararlaştırıcı
Etanol (EtOH)	C_2H_5OH (%99, Sigma Aldrich)	Temizlik
Aseton	CH_3COCH_3 (%99,5, Sigma Aldric)	Temizlik
Alkali deterjan		Temizlik

AZO ince film üretiminde ilk aşamalarda, 10 dk.'lık kısa biriktirme süreleri için, Zn-nitrat, Zn-asetat gibi başlangıç bileşenleri ve su, methanol ya da bu ikisinin karışımı şeklinde çözücü kullanımı, 280-450 °C aralığında altlık sıcaklığı gibi parametreler denenmiş ve sistemin sınırları ile başlangıç bileşenlerinin film özellikleri üzerine etkisi gözlemlenmiştir. Burada bilimsel bir karakterizasyondan öte çıplak göz ile filmlerin saydamlığı, altlık ile yapışması gibi parametreler değerlendirilmiştir. Bu süreçte uygun özellikte film elde edebilmeleri için çözücü olarak hacimce 1:3 oranında su:metanol karışımı, kararlaştırıcı olarak maksimum 3 mL asetik asit, çinko kaynağı olarak $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot H_2O$, Al-kaynağı olarak $AlCl_3$, 0,1 M veya daha düşük

konsantrasyonlarda püskürtme çözeltisi ve 300 °C üzerinde altlık sıcaklığı gerekliliği gibi parameterler belirlenmiştir. Süreçte kullanılan tüm kimyasalların özellikleri Çizelge 3.1.'de verilmektedir.

Çözeltilerin hazırlanmasında bileşen miktarlarında yapılan değişikliklerin dışında kullanılan standard prosedür şu şekildedir. Zn-kaynağı uygun miktarlarda tartılmıştır. Toz halindeki bileşen 500 mL'lik bir beherde mevcut 178,125 mL metanol içerisine eklenerek manyetik karıştırıcıda 850 rpm hızda çözündürülmeye başlanmıştır. Bunun üzerine gerekli miktarda su ve asetik asit karışımı eklenerek karıştırma ve çözündürme işlemi 30 dk. boyunca buz banyosu içinde sürdürülmüştür. Bu süreçte bir başka beherde 10 mL metanol içersinde, gerekli miktarda Al-kaynağı çözündürülmüştür. Yarım saatlik bir karıştırmanın ardından, Al-çözeltisi bir şırınga aracılığı ile uygun katkılama miktarını sağlayacak şekilde Zn-çözeltisine eklenmiş ve bu hali ile tüm çözelti 800 rpm karıştırma hızında 2 sa. boyunca karıştırılmaya devam edilmiştir. Elde edilen çözelti, kalıntılardan arındırmak amacı ile 0,45 µm Teflon şırınga filtresinden süzülerek püskürtme haznesine aktarılmıştır. Kullanılan altlıklar, ultrasonik banyo yardımı ile sırasıyla ve 10'ar dk.'lık alkali deterjan, aseton, etanol ve saf su banyosundan geçirilerek temizlenmiş ve sıcak hava tabancası ile kurutulmuştur. Altlıklar, biriktirme sıcaklığına 3 °C/dk. ısıtma hızı kullanılarak ısıtılmıştır. Biriktirme, optimizasyon gereği farklı koşullar altında ve farklı sürelerde tamamlandıktan sonra, kaplamalar doğal koşullar altında oda sıcaklığına soğutulmuştur.

Biriktirme koşullarının optimizasyonunda yukarıda bahsi geçen ilk denemeleri de kapsayacak şekilde sistematik olarak püskürtme çözelti konsantrasyonu (0,075-1,25 M), çözücü tipi (su, metanol, izopropil alkol veya karışımları), Al-aşılama miktarı (atomca % 1,0-5,0), nozül-altlık mesafesi (5,0-30 cm), çözelti akış hızı (1,0-10 mL/dk.), taşıyıcı gaz basıncı (0,5-2,0 bar, hava) ve altlık sıcaklığı (350, 400 ve 450 °C) denemeleri yapılmıştır. Bu denemelerden elde edilen sonuçlar bir sonraki bölümde ayrıntılı şekilde verilmektedir. Bununla birlikte, optimizasyon çalışması sonucu en yüksek kalitede (optik ve elektriksel açıdan) ince filmlerin hacimce (73,5:23,5) metanol:su çözücüsü ile hazırlanan 0,075 M'lık çözeltilerden elde edilebildiği saptanmıştır. Bu çözeltide kullanılan optimum Al-aşılama miktarı %1,25 olarak belirlenmiştir. Biriktirme parametrelerinin optimum değerleri ise 3 mL/dk. akış hızı, 25 cm altlık-nozül mesafesi, 0,5 bar taşıyıcı gaz basıncı ve 400 °C altlık sıcaklığı olarak saptanmıştır.

Biriktirme sonrası özellikle cam üzerine kaplanan AZO ince filmlerin elektriksel ve optik özelliklerinin geliştirilmesine yönelik olarak tavlama işlemleri yapılmıştır. Bu süreçte, atmosfer kontrollü bir yatay fırına yerleştirilen numuneler, 2 °C/dk. ısıtma hızı ile Ar+4% H₂ karışım gazı akışı altında 400 °C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 90 dk. boyunca tavllanmışlardır. Oda sıcaklığına soğutma sırasında gaz akışına devam edilmiştir.

FTO-kaplı cam altlıklar üzerine AZO kaplama deneyleri, saf AZO filmlerin üretimi sırasında gerçekleştirilen optimizasyon çalışmalarında elde edilen koşullarda yapılmıştır. Kaplama öncesi 7 Ω/□ düzlemsel dirence sahip, 2,2 mm et kalınlığında FTO-camlar 50x75 mm² boyutlarında kesilmiş, saf su ve etanol ile 10 dk.'lık temizleme süreci ardından kurutularak sisteme yerleştirilmiştir. Altlıklar 3 °C/dk. ısıtma hızı ile 400 °C sıcaklığa ısıtıldıktan sonra 75 dk. süresince AZO çözeltisi ile kaplanmıştır. Çözelti, 0,075 M konsantrasyon sağlayacak şekilde, çinko kaynağı olarak Zn(CH₃CO₂)₂ ve alüminyum kaynağı olarak AlCl₃.6H₂O'ün, hacimce 1:3 su:metanol karışımında çözündürülmesi ile elde edilmiştir. Karışıma 3 mL asetik asit ilave edilmiştir. Al-katkılama miktarı atomca %1,25 olarak ayarlanmıştır. Çözelti altlıklar üzerine, tarama modunda, 3 mL/dk. akış hızında, 25 cm mesafeden 0,5 bar taşıyıcı gaz basıncı altında püskürtülmüştür. Elde edilen filmler, saf AZO filmlerde olduğu gibi biriktirme sonrası tavlama işlemine tabi tutulmakla beraber, elektrotermal tepki deneylerinde tavlınmamış cam/FTO/AZO numuneler kullanılmıştır.

3.2. Karakterizasyon

Üretilen ince filmlerin yapısal özellikleri ve faz dağılımları X-ışınları kırınımı (XRD) yöntemi ile belirlenmiştir. Bu amaçla Bruker marka D8 Advance model bir difraktometre kullanılmıştır. XRD desenleri $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ dalga boyuna sahip CuK _{α} ışınması kullanılarak Bragg-Brentano modunda, 0,02° çekim hassasiyeti ile $2\theta = 20-80^\circ$ aralığında elde edilmiştir. AZO filmlerin kristalit boyutlarının hesaplanmasında eşitlik 3.1' de verilen Sherrer denklemi kullanılmıştır.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

bu eşitlikte D , k , λ , β ve θ sırası ile ortalama kristalit boyutu, şekil faktörü ($\sim 0,9$), ışımının dalgaboyu, radyan cinsinden maksimum pik boyunun yarısındaki genişlik ve ilgili pikin Bragg pozisyonunu ifade etmektedir. XRD verileri kullanılarak, filmlerde büyüme sırasında meydana gelen gerilim değerlerinin hesaplanmasında eşitlik 3.2 ve çift eksenli gerilim modeli kullanılmıştır (Otieno ve ark., 2019).

$$\delta = \frac{(d-d_0)d_0x[(2c_{13}^2-c_{33}(c_{11}+c_{12}))]}{2c_{13}} \quad (3.2)$$

denklemden bulunan c_{11} , c_{12} , c_{13} ve c_{33} kristalin ZnO'ya ait elastik rijitlik sabitleridir ve sırası ile 208,8, 119,7, 104,2 ve 213,8 GPa olarak alınmışlardır (Cebulla ve ark., 1998). d ile ifade edilen (002) düzlemler arası mesafe değeri, XRD desenlerinden ve Bragg eşitliği (eşitlik 3.3) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.3)$$

bu eşitlikte λ ve θ yukarıda da belirtildiği üzere sırası ile kullanılan ışımının dalga boyu ve pik pozisyonu belirtmektedir. Eşitlik 3.2.'deki d_0 değeri, (002) piki için ZnO'ya ait 36-1451 JCPDS kartı kullanılarak 5,206 Å olarak alınmıştır. Kafes parametrelerinin belirlenmesinde hegzagonal yapılarda düzlemlerarası mesafe eşitliğinden (eşitlik 3.4) yararlanılmıştır.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{(h^2+hk+k^2)}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.4)$$

denklemden h , k ve l ilgili düzlemin miller indisleri, d düzlemler arası mesafe, a ve c ise yapının kafes parametrelerini ifade etmektedir.

Filmlerin morfolojik incelemesinde FEI marka ve Nova NanoSem 430 model alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM)) ve Veeco marka Multi Mode V model atomik kuvvet mikroskobundan (AFM) yararlanılmıştır. Film kalınlıkları ve ortalama tane boyutları SEM ve *Image J* yazılımı kullanılarak belirlenmiştir. Filmlerde mevcut elementel dağılım ve atomik oranın belirlenmesinde X-ışını enerji dağılımlı

spektrometreden (EDX) yararlanılmıştır. Filmlerin 3 boyutlu yüzey topografyası temazsız modda AFM ölçümleri ile çıkarılmıştır. Yüzey pürüzlülük değerlerinin belirlenmesinde 2 µm x 2 µm'lik taramalar esas alınmıştır. Tane boyutu hesabında 2 boyutlu AFM resimleri ve *Image J* programı kullanılmıştır.

AZO ince filmlerin görünür bölge ışık geçirgenliklerinin belirlenmesinde VWR marka ve 3100-PC model UV-Vis (mor ötesi-görünür) spektrofotometre kullanılmıştır. Spektrumlar 350-1000 nm dalga boyu aralığında elde edilmiştir. Görünür bölge ortalama ışık geçirgenliği ($T_{gör,ort}$) değerlerinin hesabında, numunenin 400-700 nm dalga boyu aralığında sergilediği ışık geçirgenliği değerlerinin ortalaması kullanılmıştır. Diğer taraftan soğurum ve reflektans değerleri Cary marka 5000 model mor ötesi-görünür-kızılötesi (UV-Vis-NIR) spektrofotometresi yardımıyla belirlenmiştir. Filmlerin band enerjilerinin (E_g) hesaplanmasında görünür bölge geçirgenliği, eşitlik 3.5 ve Tauc çizimlerinden yararlanılmıştır (Stenzel, 2005).

$$(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g)^{1/2} \quad (3.5)$$

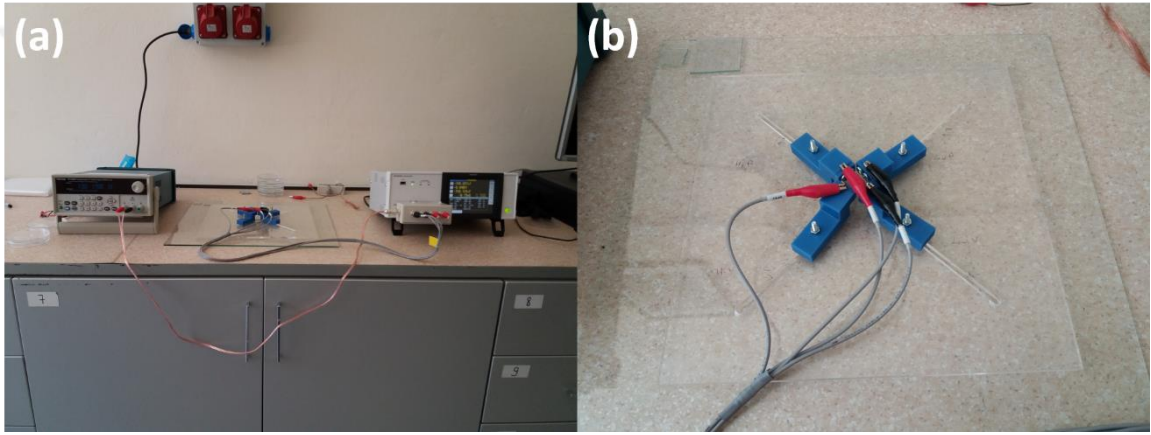
bu denklemde A , α , hv ve E_g sırası ile bir sabit, soğurum katsayısı, foton enerjisi ve doğrudan geçişler için optik yasak bant aralığı enerjisini ifade etmektedir. E_g değeri, $(\alpha hv)^2-hv$ eğrisindeki doğrusal kısımdan alınan teğet çizgisinin, x-ekseni ile kesiştirilmesi sonucu elde edilmiştir.

Filmlerin elektriksel özelliklerinin belirlenmesinde, Nanomagnetics Instruments marka ezHEMS model Hall ölçüm sistemi ve tez kapsamında oluşturulan Van der Pauw konfigürasyonunda dört prob noktalı ölçüm sisteminden yararlanılmıştır. Ölçüm düzeneğinin genel görünümü Şekil 3.2.' de verilmektedir. Bu sistemde, 60 V'luk DC güç kaynağı (Tektronix marka, PWS4602 model, solda) ve bir LCR metre (Hioki marka, IM 3536 model, sağda) birlikte kullanılmıştır, Şekil 3.2 (a). Düzenekte, 15x15 cm² boyutuna kadar tüm filmlerin elektriksel ölçümleri yapılabilmektedir. Diğer taraftan tez çalışmasında, elektriksel özelliklerin belirlenmesinde 2,5 cm x 2,5 cm ve 5 cm x 7,5 cm ebatlarındaki numuneler kullanılmıştır. Ölçümler kendisinden daha büyük bir cam plaka üzerine sabitlenmiş 30x30 cm² boyutlarında ve 5 mm kalınlığında polikarbonat zemin üzerinde gerçekleştirilmiştir, Şekil 3.2. (b). Ölçüm sırasında filmler, şekilde mavi renkte görünen polimerik prob tutacaklarının merkezine yerleştirilmekte ve uygun geometride filme temas eden altın kaplı probalar aracılığı ile ilgili değerler

okunabilmektedir. Düzlemsel direncin belirlenmesinde $R_{12,34}$, $R_{23,41}$, $R_{34,12}$, $R_{41,23}$ değerleri 5 mA sabit akım altında kaydedilmiş ve denklem 3.6.'da yerine yerleştirilerek her bir filme ait R_s için ortalama bir değer elde edilmiştir.

$$R_s = \frac{\pi}{\ln(2)} x \left(\frac{V}{I} \right)_{ort.} \quad (3.6)$$

denklemdaki $(V/I)_{ort}$ değeri, yukarıda verilen $R_{12,34}$, $R_{23,41}$, $R_{34,12}$, $R_{41,23}$ değerlerinin ortalaması, yani her bir film için ölçülen dört farklı direnç değerinin ortalamasını ifade etmektedir.



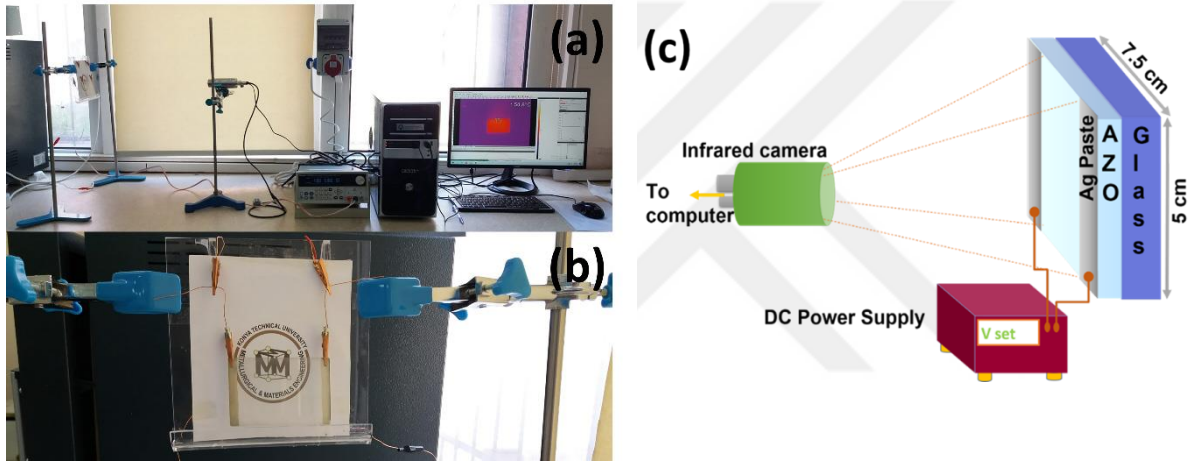
Şekil 3.2. a) Elektriksel özellikler ölçüm sisteminin genel görüntüsü, b) Van der Pauw geometrisinde özdirenç ölçümünde kullanılan elementler

Saydam iletken oksitlerin elektriksel ve optik özelliklerinin birbirinden ayrı ayrı değerlendirilmesinin yanında, bu malzemelerin birbirleri ile karşılaştırılmasında genelde eşitlik 3.7'de verilen Haacke denklemi ile belirlenen başarımlı ölçütü (figür of merit, FOM, (φ_{TC})) kullanılmaktadır. Bu çalışmada da hem optimum üretim şartlarının belirlenmesi hem de ısıtıcıların saydam iletken malzeme olarak davranışlarının bir ölçüsü olarak FOM değerleri hesaplanmış ve ilgili kısımlarda sunulmuştur.

$$(\varphi_{TC} = T_{550}^{10} / R_s) \quad (3.7)$$

bu denklemde T_{550} değeri, filmlerin UV-vis spektrofotometresi ölçümleri ile tespit edilen 500 nm dalga boyundaki ışık geçirgenliğini ifade ederken, R_s (Ω/\square) ise elektriksel ölçümlerden elde edilen düzlemsel dirençtir.

Çalışma kapsamında üretilen AZO esaslı ince film kaplamaların saydam ısıtıcı davranışlarının belirlenmesinde, Şekil 3.3 (a)'da genel resmi, (b)'de numune tutucu standı ve (c)'de şematik çizimi verilen düzenek kullanılmıştır. Bu düzenekte kamera numuneden 55 cm uzağa yerleştirilmiştir. Düzenek Optris marka Xi 400 model kızılötesi kamera, sıcaklık kaydı ve görüntü işleme için kullanılan bir bilgisayar ve filme gerilim uygulamak için kullanılan 60 V'luk bir DC güç kaynağından (Tektronix marka, PWS4602 model) oluşmaktadır. Güç kaynağı ve film arasında elektriksel bağlantı Cu timsahlar ve film yüzeyine uygulanan Ag-pasta elektrodlar ile sağlanmıştır (Şekil 3.3 (b)). Elektrodlar arası mesafe 6,5 cm olacak şekilde ayarlanmıştır. Ölçümlerde farklı amaçlarla 0-18 V aralığında gerilim değerleri kullanılmıştır.



Şekil 3.3.a) Elektrotermal ölçümler için kullanılan sistemin genel görüntüsü, b) ölçüm sisteminde numunenin yerleştiği tutucu, c) sistemin şematik görünümü

Tez çalışması kapsamında üretilen AZO esaslı ısıtıcıların elektrotermal davranışları iki farklı başlangıç koşulu kullanılarak belirlenmiştir. Numunelerin tepki zamanı, yüzey doygunluk sıcaklığı, kararlılık, çevrimli elektrotermal davranış ve termal direnç değerlerinin belirlenebilmesi için tüm numuneler oda sıcaklığından başlayarak farklı sabit voltaj yüklemelerine tabi tutulmuştur. Tepki zamanı, sabit voltaj altında yüzey doygunluk sıcaklığına ulaşmak için geçen zamanın %90'ını ifade etmekte ve “Bulgular ve Tartışma” kısmında verilen sıcaklık-zaman grafiklerinden hesaplanmaktadır. Kararlılık testi belirli bir sabit voltaj altında numunenin yüzey sıcaklığının uzun süreler boyunca takip edilmesi şeklinde gerçekleştirilmekte ve zamana bağlı yüzey sıcaklığındaki değişimlerin değerlendirilmesinde kullanılmaktadır. Çevrimli elektrotermal davranış için numune belirli bir voltaj değeri ile beslenmekte, hedef sıcaklığa ulaşma sonrası besleme sıfırlanmakta ve ortam sıcaklığına soğuma sonrası

numune tekrar ilk çevrimdeki voltaj değeri ile beslenmektedir. Bu süreçte, kararlı bir numunenin her yüklemde benzer süreler içinde benzer sıcaklıklara ulaşması beklenmektedir. Termal direnç bir ısı özelliği olup, malzemenin ısı akışına karşı gösterdiği direncin sıcaklık değerinin bir ölçüsüdür. Termal yalıtkanlık ise bir malzemenin birim alandaki termal direncini ifade etmekte ve $m^2.K/W$ birimine sahiptir. Bir saydam ısıtıcının uygulanan elektriksel güce de bağlı olarak yüksek ısı dirence sahip olması istenmektedir. Isıtıcıların, ısı dirençleri uygulanan güce karşı ulaşılan doyum sıcaklıklarının eğiminden hesaplanmıştır. Burada uygulanan her bir voltaj değeri için yüzey doyum sıcaklığı belirlenmiş ve ilgili alansal güç yoğunluklarına (toplam elektriksel güç / toplam aktif alan) karşı bir grafik çizilmiştir. Aralarındaki ilişki doğrusal olduğundan, ısı dirençler doğrunun eğiminden (dT/dP) hesaplanmıştır (Kang ve ark., 2011b).

Buz giderme denemelerinde ise ölçüm öncesi, kuru-buz dolu ve ısı yalıtımlı bir kutu kullanılarak, numuneler en az bir saat boyunca soğutulmuş (yüzeyinde buz oluşması sağlanmış), ardından numune, numune tutucuya yerleştirilerek yüzey sıcaklığının -25 C 'yi gösterdiği anda yine farklı voltaj değerleri ile beslenerek her bir sabit voltaj değeri için zamana bağlı olarak buz giderim kapasiteleri belirlenmiştir. Numunenlerin buz giderme zamanları, yüzeydeki tüm buzun erimesi ve ardından oluşan tüm suyun da tamamen buhar fazına geçmesi için gerekli süre şeklinde tanımlanmıştır. Suyun yüzeyden buharlaşması çıplak göz ile takip edilmiş, bu süreçte yüzeyde meydana gelen sıcaklık değişimleri ise yine termal kamera aracılığıyla kaydedilmiştir.

Saydam ısıtıcıların alansal güç yoğunluklarının belirlenmesinde P/A denkleminde yararlanılmıştır. Burada A ısıtıcının aktif yüzey alanı (elektrodlar arasında kalan alan) ve P elektriksel gücü ifade etmekte ve uygulanan voltaj değerine bağlı olarak numune üzerinden geçen akım (I) ve numune direnci (R) kullanılarak $P=I^2R$ formülünden hesaplanmaktadır. Akım değeri direk olarak güç kaynağından okunarak elde edilirken, R değerinin hesaplanmasında $R=\rho(L/W_e d_k)$ eşitliği kullanılmıştır. Bu eşitlikte ρ ($\Omega\text{ cm}$) filmin öz direncini ifade etmekte olup, SEM incelemelerinden elde edilen ve filmin "cm" cinsinden kalınlık değerinin, ölçülen düzlemsel direnç değeri ile çarpılması şeklinde hesaplanmıştır. L (cm) ısıtıcının uzunluğunu, W_e 'de "cm" cinsinden iki elektrod (gümüş elektrodlar) arasındaki mesafeyi ve d_k (nm) ise film kalınlığını ifade etmektedir.

Isıtıcıların yüzey sıcaklık homojenliğinin (T_U) belirlenmesinde eşitlik 3.8 kullanılmıştır (Hudaya ve ark., 2012);

$$T_u(\%) = \left[\frac{(T_H - T_L)}{2 T_{ort}} \right] \times 100 \quad (3.8)$$

bu eşitlikte; T_H , T_L ve T_{ort} değerleri, kararlılık testi uygulanan numunede, doyum sıcaklığına ulaşma sonrası yüzeyde ölçülen farklı sıcaklıklara karşılık gelmektedir. Önceden de belirtildiği üzere deneyler sırasında numune yüzey sıcaklıkları bir kızılötesi kamera aracılığı ile kaydedilmektedir. Bu kayıt, kameranın kendisine ait bir yazılım aracılığı ile daha sonrasında da işlenebilmektedir. Dolayısı ile yukarıda verilen semboller, bu yazılım ile doyum sıcaklığındaki yüzey üzerinde farklı noktalarda tespit edilen maksimum, minimum ve ortalama sıcaklıkları ($^{\circ}\text{C}$) ifade etmektedir. Maksimum ve minimum sıcaklıklar 1 mm x 1 mm ölçüm alanında tespit edilmişken, ortalama sıcaklık için tüm aktif alan kullanılmıştır.

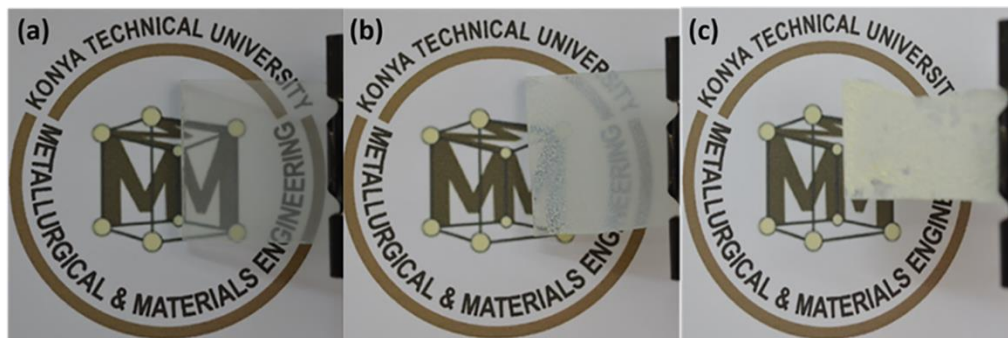
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA

4.1. AZO İnce Filmlerin USP ile Cam Altlıklar Üzerinde Üretiminin Optimizasyonu

Bölüm 3'te belirtildiği üzere, AZO ince filmlerin biriktirilmesine yönelik uygun sıcaklık, çözücü ve başlangıç bileşeni gibi temel parametrelerin belirlenebilmesi ve sistemin sınırlarının anlaşılabilmesi açısından bazı ön denemeler yapılmıştır. Bu denemelerin her birine burada değinilmeyecek olmakla birlikte, başarılı film üretimi ile başarısız film üretimi arasındaki farkın daha iyi anlaşılabilmesi açısından sadece bazı örnekler sergilenecektir. Verilecek olan örnekleme, uygulanan tüm sistematik denemeleri/değişimleri kapsamadığından, parametreler açısından her bir örnekleme arasında bağlantı kurmaya çalışmak anlamlı değildir. Elbette ki yazım ve sonuçların yorumlanması açısından birbirleri ile karşılaştırmalar kullanılmış olmakla birlikte, sonuçların her bir örnek için kendi içinde değerlendirilmesi daha uygundur. Bu örneklerden ilki, Zn-kaynağı olarak $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve çözücü olarak suyun kullanıldığı katkısız ZnO filmlerin üretimine yönelik denemelerdir. Çözeltiye, kararlılığın artırılabilmesine yönelik olarak 1 mL asetik asit eklenmiştir. Biriktirme 3 mm et kalınlığına sahip ticari soda-kireç camı üzerine uygulanmıştır. Çözelti konsantrasyonu ve biriktirme şartları Çizelge 4.1.'de verilmektedir.

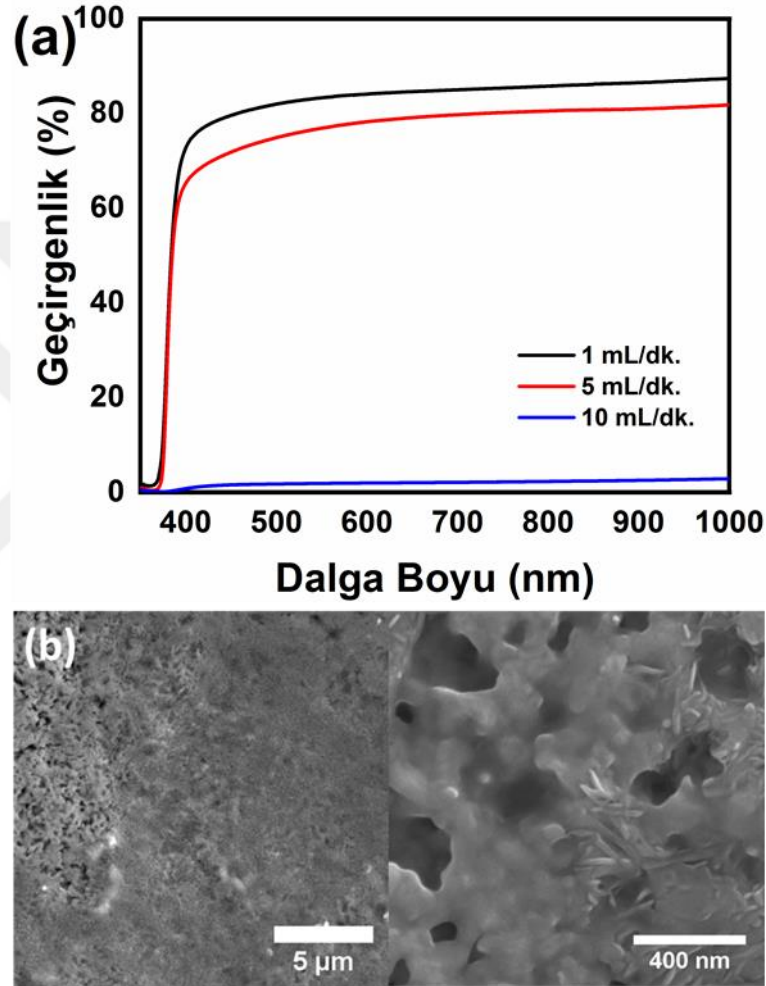
Çizelge 4.1. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve su çözeltisi ile ZnO ince film üretimi

Molarite (M)	Altlık Sıcaklığı (°C)	Nozül Altlık Arası Mesafe (cm)	Çözelti Akış Hızı (mL/dk.)	Biriktirme Süresi (dk.)
0,05	300	10	1	60
			5	12
			10	6



Şekil 4.1. Biriktirme koşulları Çizelge 4.1.'de verilen ZnO ince film numunelerinin dijital resimleri a) 1 mL/dk. ve 60 dk., b) 5 mL/dk. ve 12 dk., c) 10 mL/dk. ve 6 dk.

Çizelge 4.1.'den görüleceği üzere hazırlanan filmlerde, her bir denemede çözelti akış hızı artırılırken, benzer kalınlıkta filmler elde edebilmek açısından biriktirme süresi de kısaltılmıştır. Şekil 4.1. bu şartlarda elde edilen kaplamaların dijital resimlerini karşılaştırma açısından yan yana göstermektedir. Akış hızı ve kaplama süresi açısından bakıldığında, benzer miktarlarda kaplama içermesi beklenen numunelerde, akış hızının artması ile birlikte hem homojenlikten uzaklaşıldığı hem de renklenme ile birlikte ışık geçirgenliğinin tamamen kaybolduğu görülmektedir.



Şekil 4.2. a) Biriktirme koşulları Çizelge 4.1.'de verilen ZnO ince film numunelerinin optik geçirgenlikleri, b) 390 °C'de vorteks kullanılarak 1 mL/dk. akış hızı ve 60 dk. süre ile biriktirilen filmin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri

Şekil 4.2.(a) bu kaplamalara ait ışık geçirgenliği spektrumlarını göstermektedir. Numunelerin dijital resimleri ile birlikte değerlendirildiğinde, her ne kadar 1 ve 5 mL/dk. akış hızlarında kaplanan numuneler de renklenmiş olmakla birlikte, her ikisinin de görünür bölge geçirgenlikleri %60 değerinin üzerindedir. Bunun yanında, akış hızının artırılması ile birlikte, biriktirme süresi kısaltılsa da ışık geçirgenliğinin azaldığı görülmektedir. 10 mL/dk. ile 6 dk. boyunca kaplanan numune çıplak gözle de UV-Vis

spektrofotometresinde de görünür bölgede ışığı geçirmemektedir. Bu durum, çözelti akış hızının artması ile birlikte birim zamanda daha fazla miktarda damlacığın altlığa ulaşması ve Bölüm 2’de verilen ve Şekil 2.3.’te bahsi geçen A süreci kapsamında bir biriktirmenin oluştuğu ve aslında piroliz reaksiyonlarının tamamlanamadığı anlamına gelmektedir.

Şekil 4.1. (a)’da dijital resmi verilen kaplama, koşullandırıcı vorteks aparatı kullanılmadan üretilmiştir. Bununla birlikte, Şekil 4.2. (b)’de SEM resmi verilen ZnO kaplama ise yine aynı şartlarda hazırlanan çözeltinin kullanımı ile fakat 390 °C altlık sıcaklığı, 0,8 bar taşıyıcı gaz basıncı ile 20 cm altlık nozül mesafesinde, 1 mL/dk. çözelti akış hızı ve 60 dk. biriktirme süresi sonunda oluşturulmuştur. Burada verilmemekle birlikte, her iki kaplamanın da dijital resimleri oldukça benzerdir. Bu SEM resmi, bu şartlar altında filmin altlığı tam olarak kapatamadığı yada porozite oranının yüksek olduğu, bazı kısımlarda kristalizasyon sırasında yönlü büyüme ile iğnemi ZnO tanelerinin oluştuğu, bazı bölgelerde ise dekompozisyonun tamamlanamaması nedeni ile organik yapıların görünümüne benzer bir oluşumun ortaya çıktığını göstermektedir.

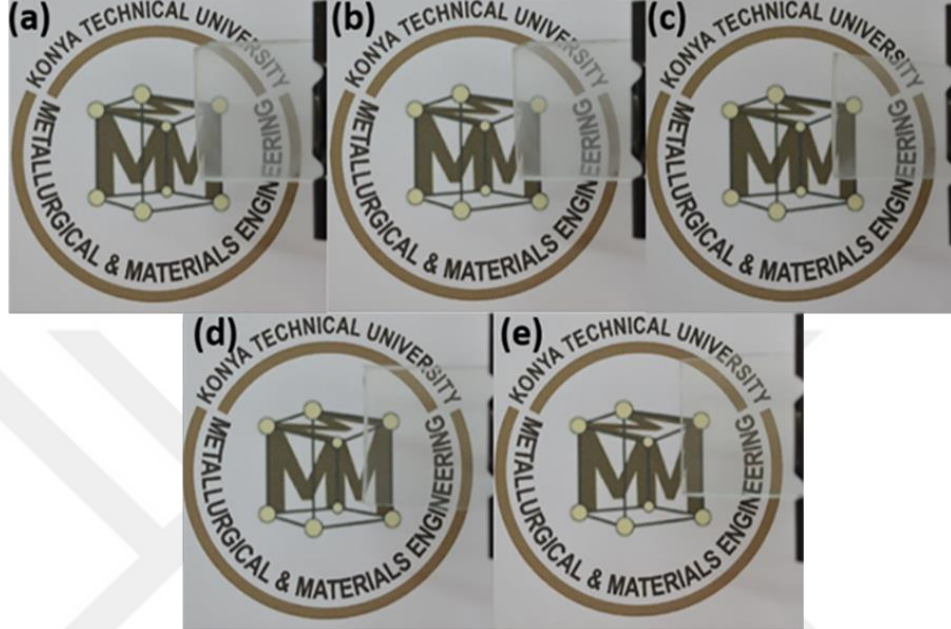
Çizelge 4.2. Zn(CH₃CO₂)₂ ve ve metanol çözeltisi ile AZO ince film üretimi

Molarite (M)	Altlık Sıcaklığı (°C)	Taşıyıcı Gaz Basıncı (bar)	Çözelti Akış Hızı (mL/dk.)	Biriktirme Süresi (dk.)	Nozül Altlık Arası Mesafe (cm)
0,1	280	1 (hava)	1	3	10
					15
					20
					25
					30

Çizelge 4.2., Zn-kaynağının nitratlı bileşik yerine asetatlı bileşik olan Zn(CH₃CO₂)₂ ile, çözücünün ise su yerine metanol ile değiştirildiği bir denemeye ait biriktirme şartlarını göstermektedir. Ayrıca bu çözeltiliye AlCl₃ kullanılarak atomca %3 oranında Al-katkılaması da yapılmıştır. Bu denemede çözelti konsantrasyonu, altlık sıcaklığı, taşıyıcı gaz basıncı ve biriktirme süreleri sabit iken, nozül altlık arası mesafe 10-30 cm aralığında değiştirilerek filmler oluşturulmuştur.

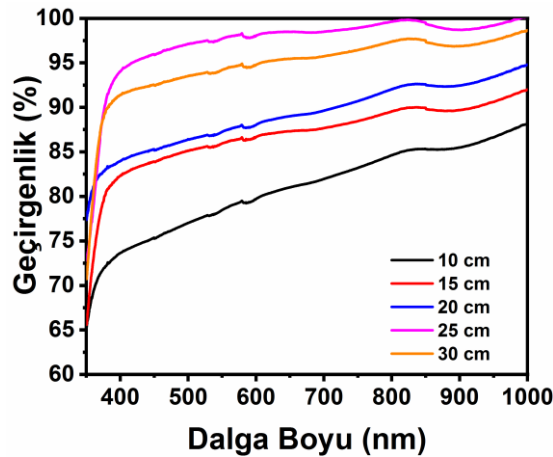
Şekil 4.3. bu ince filmlere ait dijital resimleri göstermektedir. Su ve nitratlı kaynak kullanılarak biriktirilen filmlerin dijital resimleri ile karşılaştırıldığında buradaki kaplamaların hem daha homojen bir görünüm sergiledikleri hem de ışık geçirgenliklerinin yüksek olduğu görülebilir. Bu durum, büyük oranda kaplama

süresinin 3 dk. gibi oldukça kısa bir süre olması ile ilişkili olmakla beraber, 280 °C gibi nispeten düşük bir altlık sıcaklığında dahi pirolitik reaksiyonların tamamlanarak homojen kaplamaların elde edilebilmesi açısından önemlidir. Dahası şekilde verilen ilk iki resmin saydamlıkları, sonda verilen iki resim ile karşılaştırıldığında, nozül-altlık arası mesafenin artması ile saydamlığında artırılabilirdiği görülmektedir.



Şekil 4.3. Biriktirme koşulları Çizelge 4.2.'de verilen AZO ince film numunelerinin dijital resimleri; nozül-altlık arası mesafe a) 10 cm, b) 15 cm, c) 20 cm, d) 25 cm, e) 30 cm

Şekil 4.4. bu filmlerin optik geçirgenlik spektrumlarını göstermektedir. Bu spektrumlardan, tüm ince filmlerin %70 ve üzerinde görünür bölge ışık geçirgenliğine sahip olduğu ve altlık ile nozül arasındaki mesafenin artması ile saydamlığın da iyileştiği görülebilmektedir. Bununla birlikte, 25 cm mesafeden biriktirilen filmin, 30 cm mesafe ile biriktirilene kıyasla bir miktar daha saydam olarak oluşabildiği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.4. Biriktirme koşulları Çizelge 4.2.'de verilen AZO ince film numunelerinin optik geçirgenlikleri

Yukarıda bahsi geçen denemeler farklı başlangıç bileşeni ve çözücü kullanımı ile gerçekleştirilse de her ikisinde de altlık sıcaklığı 300 °C ve altında olacak şekilde düşük sıcaklıklardır. Bu nedenle, bu kısımda ön denemelere verilecek son örnek, altlık sıcaklığının 450 °C'ye yükseltildiği üretim denemesidir. Üretim koşulları Çizelge 4.3.'te verilen bu filmlerin püskürtme çözeltisinin hazırlanmasında, Zn-kaynağı olarak $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$, Al-kaynağı olarak $AlCl_3$, çözücü olarak da hacimce 1:3 oranında su:metanol ve 3 mL glasiyel asetik asit kullanılmıştır. Biriktirme sırasında, çözelti konsantrasyonu, taşıyıcı gaz basıncı, nozül-altlık arası mesafe ve biriktirme süresi sabit bırakılırken, çözelti akış hızının filmlerin görünümü ve optik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir.

Çizelge 4.3. $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot H_2O$ ve 1:3 su:metanol çözeltisi ile AZO ince film üretimi

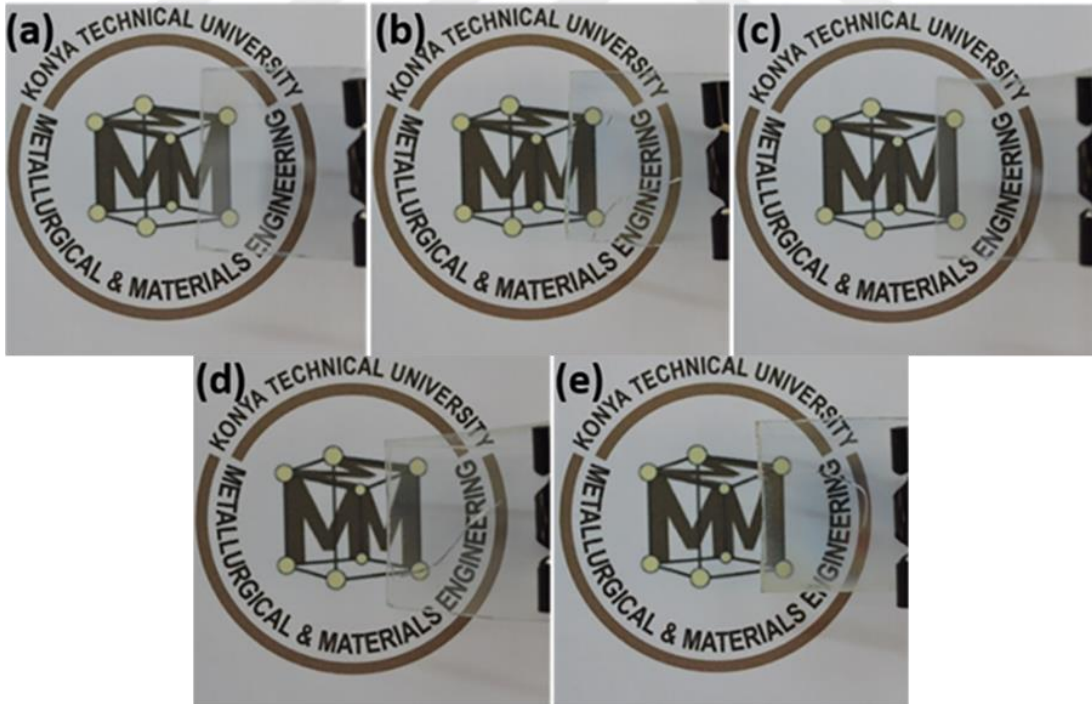
Molarite (M)	Altlık Sıcaklığı (°C)	Taşıyıcı Gaz Basıncı (bar)	Nozül Altlık Arası Mesafe (cm)	Biriktirme Süresi (dk.)	Çözelti Akış Hızı (mL/dk.)
0,1	450	0,5 (hava)	30	10	1
					2
					3
					4
					5

Çizelge 4.3.'te verilen koşullar altında üretilen AZO ince film numunelerinin dijital resimleri Şekil 4.5.'te görülmektedir. İlk bakışta, bu şartlar altında üretilen tüm ince film numunelerin oldukça saydam oldukları göze çarpmaktadır. Bu gözlem, yukarıda verilen denemeler ile karşılaştırıldığında, nispeten yüksek akış hızları ile de 0,1 M konsantrasyonda çözeltilerden, 10 dk.'lık biriktirme ile saydam AZO filmlerin üretilbildiğini göstermektedir. Burada her birinin sonucu verilmemekle birlikte, yapılan tüm denemeler her bir parametrenin film oluşumunda etkili olduğunu göstermektedir. Dahası, Şekil 4.5.'te verilen resimler, saydam ve homojen filmler elde edebilmek için altlık sıcaklığının diğer parametrelere göre bir miktar daha önemli olduğunu da ortaya koymaktadır.

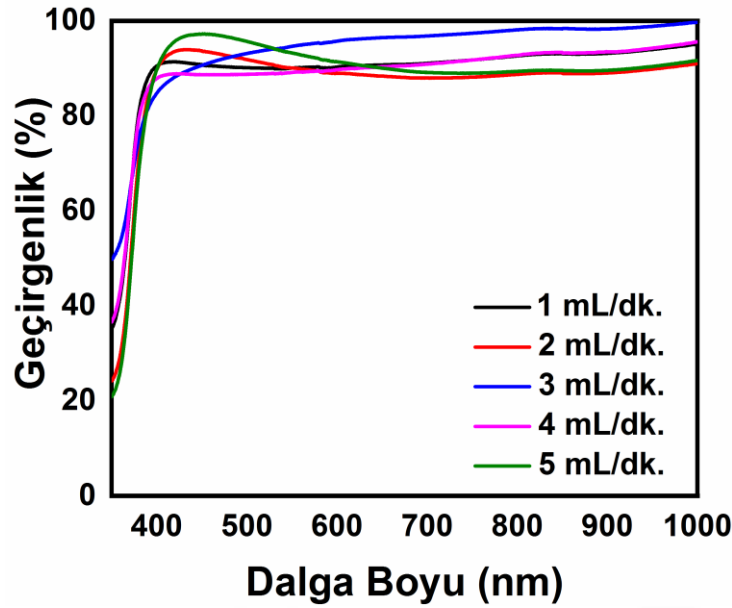
Numunelerin çıplak göz ile incelenmesi sonucu, homojenlik ve saydamlık açısından en üstün numunenin, 3 mL/dk. akış hızı ile biriktirilen AZO ince filmi olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.5.'te bu filmler için verilen optik geçirgenlik spektrumları da bu gözlemi doğrulamaktadır. Elde edilen tüm AZO ince filmler %80 üzerinde ışık

geçirgenliği sergilemekle birlikte, ~ 500 nm üzerindeki tüm dalga boylarında 3 mL/dk. ile biriktirilen numunenin daha saydam olduğu Şekil 4.6.'da görülmektedir.

Burada bahsedilmesi gereken bir diğer önemli nokta da Şekil 4.5. ((b), (d) ve (e))'de dijital resimleri gösterilen AZO ince filmlerin biriktirildiği cam altlıkların çatlamasıdır. Çatlama çoğu zaman altlığın tamamen iki ya da daha fazla parçaya ayrılmasına neden olmamakla birlikte, saydam ısıtıcı ya da diğer pek çok uygulama için kabul edilemez bir durumdur. Tahmin edilebileceği üzere, çatlama soğuk çözeltinin sıcak altlığa ilk teması sırasında, cam malzemede bulunan mikroçatlaklar ve termal şok nedeni ile meydana gelmektedir. Bunun önlenmesi için çalışma sürecinde cam boyutlarının değiştirilmesi, cam kenar rodajı, borosilikat cam ya da temperli cam kullanımı gibi farklı yaklaşımlar denenmiş olsa da tam olarak problemin çözülebildiği söylenemez. Bu noktada, çözeltinin ısıtılması kullanılacak yaklaşımlardan birisi olarak düşünülebilir ancak, bu durumda da püskürtme çözeltisi kararlılık problemi ortaya çıkmaktadır. Bu da aslında, USP ile ince film üretiminde kullanılan altlık sıcaklığının da olabildiğince en düşük değerde tutulması gerekliliğini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.5. Biriktirme koşulları Çizelge 4.3.'te verilen AZO ince film numunelerinin dijital resimleri; akış hızı a) 1 mL/dk., b) 2 mL/dk., c) 3 mL/dk., d) 4 mL/dk., e) 5 mL/dk.



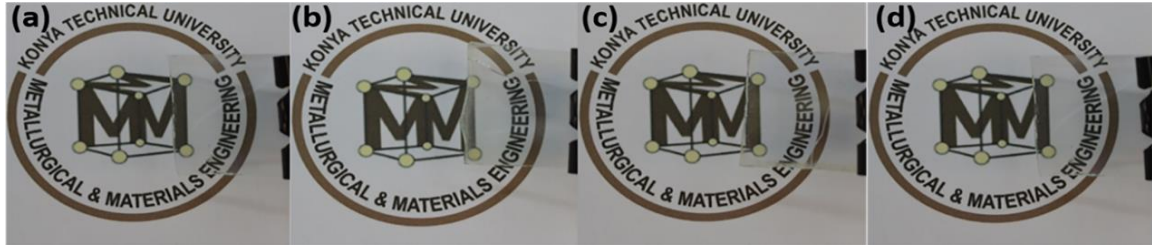
Şekil 4.6. Biriktirme koşulları Çizelge 4.3.'te verilen AZO ince film numunelerinin optik geçirgenlikleri

Çizelge 4.4. $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot H_2O$ ve 1:3 su:metanol çözeltisi ile AZO ince film üretimi (son iki kolonda sırasıyla biriktirme süresi ve taşıyıcı gaz basıncının film özelliklerine etkisi incelenmiş olmakla birlikte, bu denemelerde nozül altlık arası mesafe 25 cm olarak sabitlenmiştir)

Molarite (M)	Altılık Sıcaklığı (°C)	Taşıyıcı Gaz Basıncı (bar)	Akış Hızı (mL/dk.)	Biriktirme Süresi (dk.)	Nozül Altlık Arası Mesafe (cm)	Taşıyıcı Gaz Basıncı (bar)	Biriktirme Süresi (dk.)
0,1	450	0,5 (hava)	3	10	10	0,3	5
					15	0,5	10
					20	1	15
					25	1,5	20
					30	2	-

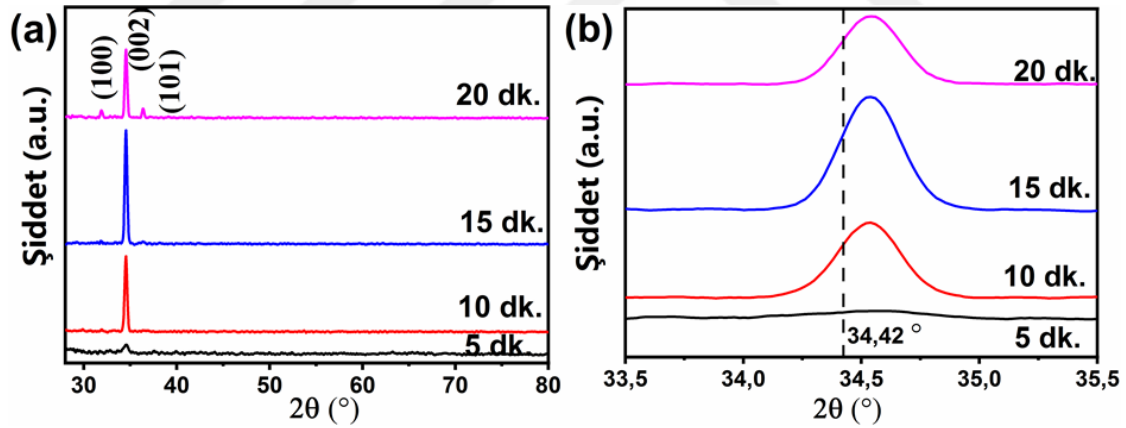
Ön denemeler sonucunda, 3 mL/dk. akış hızı ve 450 °C altılık sıcaklığı kombinasyonunun, filmlerin optik özellikleri açısından oldukça ümit vaat edici sonuçlar vermesi nedeni ile, aynı deneyler farklı nozül altlık mesafesinde tekrarlanmış (Çizelge 4.4.) ve 25 cm mesafe ile oluşturulan filmlerin daha saydam şekilde elde edilebildiği görülmüştür. Dolayısı ile sıcaklık 450 °C, çözelti akış hızı 3 mL/dk. ve mesafe 25 cm'ye sabitlenerek, filmler farklı taşıyıcı gaz basınçlarında 10 dk. boyunca biriktirilmiştir. Bu şartlar altında da en yüksek optik geçirgenlik 0,5 bar taşıyıcı gaz basıncında elde edilmiştir. Böylece bu aşamada atomca %3 Al-aşılınmış AZO filmlerin üretiminde; sıcaklık 450 °C, çözelti akış hızı 3 mL/dk., mesafe 25 cm, konsantrasyon ise 0,1 M olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu şartlar altında, biriktirme süresinin filmin kalitesi üzerine etkisinin incelenebilmesi için Çizelge 4.4.'te verildiği üzere 5, 10, 15 ve 20 dk. süresince 4 ayrı kaplama yapılmıştır. Bu filmlerin üretiminde sürekli kaplama

uygulanmıştır (çözelti ilgili altlık sıcaklığında püskürtülmeye başlanmış ve karar verilen süre boyunca püskürtme devam etmiştir).



Şekil 4.7. Biriktirme koşulları Çizelge 4.4.'te verilen AZO ince film numunelerinin dijital resimleri, biriktirme süresi a) 5 dk., b) 10 dk., c) 15 dk., d) 20 dk.

Şekil 4.7. ((a)-(d)), Çizelge 4.4.'te verilen şartlar altında sırasıyla 5, 10, 15 ve 20 dk. biriktirme süresi sonrası elde edilen numunelerin dijital resimlerini göstermektedir. Bu resimlerden de anlaşılacağı üzere, yukarıda bahsi geçen denemeler sonucunda karar verilip kullanılan biriktirme parametreleri ile 20 dk.'lık süre sonunda dahi oldukça saydam ince filmler üretilebilir hale gelmiştir. Bu nedenle daha fazla parametre değişimine gidilmeden bu numunelerin yapısal ve morfolojik olarak incelenmesine karar verilmiştir.



Şekil 4.8. Biriktirme koşulları Çizelge 4.4.'te verilen AZO ince film numunelerinin a) XRD desenleri, b) AZO'ya ait (002) pikinin genişletilmiş çizimi

Şekil 4.7.((a)-(d))'de dijital resimleri verilen ve farklı biriktirme sürelerinde oluşturulan AZO filmlere ait XRD desenleri, Şekil 4.8. (a)'da verilmektedir. Desenlerden de görülebildiği üzere, 5 dk.'lık biriktirme sonucunda elde edilen veri yüksek oranda gürültü içermekte ve paternde sadece $2\theta=34,57^\circ$ 'de oldukça düşük şiddette bir pik tespit edilebilmektedir. Bu pik, AZO'ya ait (002) piki ile örtüşmekte ve şiddet itibariyle filmin oldukça ince olduğuna ya da düşük miktarda kristalleşmeye işaret etmektedir. Diğer taraftan, 10 ya da 15 dk. gibi daha uzun biriktirme süreçlerinde, ilgili desenlerden kristalitesi yüksek AZO filmler oluşturulabildiği anlaşılmaktadır. Bu

filmler, tercihli olarak <0002> yönünde ve *c*-ekseni altlığa dik olacak şekilde büyüme göstermiştir. Bununla birlikte, biriktirme süresinin 20 dk.'ya çıkarılması sonucu, XRD paterninde (002) pikine ilave olarak (100) ve (101) düzlemlerine ait yeni pikler belirmiştir. Bu durum, film kalınlığının artması ile büyüme sırasında tercihli yönlenmede bir miktar bozulma olduğuna işaret etmektedir. Dahası, en uzun süre ile biriktirilen film bu olmakla birlikte, (002) pik şiddetleri açısından en yüksek değere sahip numunenin 15 dk. süre ile biriktirilen film olduğu görülmüştür. Bu tespit de aslında süre ya da kalınlığın artması ile filmde tercihli yönlenmenin değiştiğini göstermektedir.

Farklı miktarlarda Al ile katkılanarak üretilen AZO filmlerde Al-katkılama miktarının artması ile birlikte (002) pikinin doku katsayısının azaldığı, (101) pikinin doku katsayısının ise arttığı belirlenmiştir (Besleaga ve ark., 2014). Yani Al-miktarının artması ile (002) pikinin şiddetinde azalma kaydedilmiştir. Diğer taraftan burada farklı sürelerde biriktirilen tüm AZO filmler, sabit miktarda (atomca %3) Al ile katkılandırılmıştır. Bu nedenle, sabit Al miktarı ile katkılamada da benzer bir durumun, filmin kalınlığı ya da biriktirme süresindeki artış için geçerli olduğu görülmektedir. Bu piklerin dışında, desenlerde metallik Zn, Al ya da Al₂O₃'e ait herhangi bir pik tespit edilememiştir. Burada görülen XRD desenleri, elde edilen AZO filmlerinin hegzagonal wurtzit kristal yapısına sahip olduğunu ve Al⁺³'ün herhangi bir oksit ya da intermetalik ikinci fazı oluşturmadan, ya Zn⁺² ile yer değiştirdiğini, bunun dışında ara yerlerde ya da tane sınırlarında kristalin olmayan bölgelerde çökeldiğini göstermekte, dahası bu durumun hegzagonal kristal yapıyı bozmadığı görülmektedir.

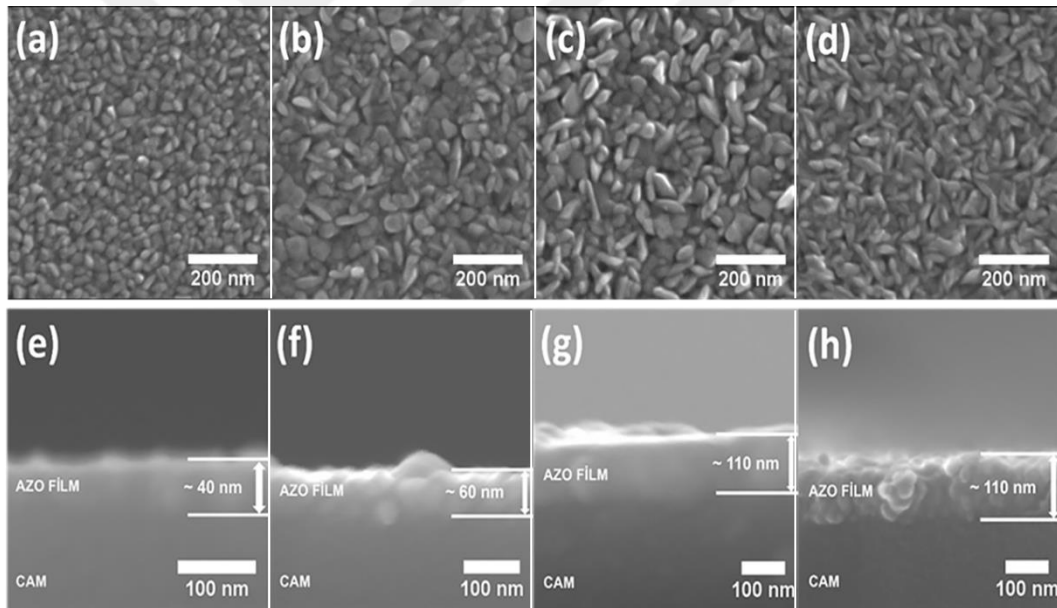
Çizelge 4.5. Biriktirme koşulları Çizelge 4.4.'te verilen AZO ince film numunelerinde biriktirme zamanına bağlı yapısal parametreler (Çalışma kapsamında çözücü olarak 1:3 su:metanol kullanılan ve at.%3 Al-aşılınmış AZO filmlerde kalınlığa bağlı yapısal özellikler)

Biriktirme Süresi	2θ ₍₀₀₂₎ (°)	2θ ₍₁₀₀₎ (°)	<i>a</i> -parametresi (Å)	<i>c</i> -parametresi (Å)	σ (GPa)	Kristalit boyutu (nm)
Standart ZnO	34,42	31,76	3,25	5,207	-	-
AZO (5 dk.)	34,57	-	-	5,184	0,97	15
AZO (10 dk.)	34,53	-	-	5,190	0,71	50
AZO (15 dk.)	34,53	-	-	5,190	0,71	55
AZO (20 dk.)	34,54	31,88	3,23	5,189	0,78	65

Katkısız ZnO'ya ait JCPDS kart no 36-1451'e göre, (002) düzlemine ait pikin 2θ değeri 34,42°'dir. Üretilen filmlerin (002) düzlemlerine ait piklerinin 2θ açısı değerleri 5 dk., 10 dk., 15 dk. ve 20 dk.'lık filmler için sırasıyla 34,57°, 34,53°, 34,53° ve 34,54°

olarak ölçülmüştür. Şekil 4.8. (b), filmlere ait (002) pik pozisyonlarındaki değişimin daha rahat anlaşılabilmesi için büyütülerek verilmiştir. Ayrıca, katkısız ZnO'nun (002) pikinin pozisyonunu belirtmek için, şekilde kesikli dikey bir çizgi kullanılmıştır. Gerek yukarıda verilen açı değerlerinden gerekse Şekil 4.8. (b)'den görüldüğü üzere, üretilen tüm AZO filmlerinde (002) pik pozisyonu için belirli bir sağa kayma mevcuttur. Paternlerde gözlemlenen pikler kullanılarak her bir kalınlıktaki film için hesaplanan latis parametresi (c ya da c ve a) değerleri ve Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanan kristalit boyut değerleri Çizelge 4.5.'te verilmektedir. Enstrumental genişlemenin belirlenmesinde 900 °C'de 24 sa. ısıtma işlemi görmüş katkısız ZnO tozuna ait XRD paterni kullanılmıştır. Çizelgeden de görüldüğü üzere hesaplanan latis parametreleri tüm filmler için bir daralmayı işaret etmektedir. Bu durum, 450 °C gibi bir altlık sıcaklığına ısıtılarak üretilen filmlerde, daha küçük boyuttaki Al^{+3} 'lerin Zn^{+2} ile yer değiştirmesi sonucu ZnO latisinin daraldığına işaret etmektedir. Bu yerdeğiştirmeye durumu, genelde gerilimi de azaltmaktadır. Nitekim, denklem 3.2 kullanılarak hesaplanan kalıntı gerilim değerleri de biriktirme süresinin artması ile birlikte, film yüzeyine paralel olarak oluşan gerilimin belirli seviyede düştüğünü göstermektedir. Bununla birlikte, 20 dk.'lık filmde hesaplanan gerilim, 10 ve 15 dk.'lık filmlere göre bir miktar artmaktadır. Oysaki kafes parametreleri karşılaştırıldığında, bu filmde diğerlerine göre daha fazla Al-Zn yer değişimi gerçekleşmiş şeklinde düşünülebilir. Fakat gerilimde gözlemlenen bu kısmi artış şu aşamada, uzun biriktirme sürelerinin yüzey sıcaklığını düşürmediği varsayılır ise, kalınlığın artmasına, yüksek sıcaklıkta daha uzun süre bekleme nedeni ile daha fazla difüzyon kabiliyetine ve kristalinitenin de artması gibi pek çok ayrı sebebe bağlanabilir. Diğer taraftan süreç devam etmekte ve film de bu süreçte büyümeye devam ettiğinden ve yüzey sürekli olarak soğuk taşıyıcı gaz ile temas ettiğinden, yüzey sıcaklığının belirli miktar düşmesi, beraberinde belki de nispeten daha fazla Al'nin arayerlere yerleşmesine de neden olacağından, gerilimde böylesi ufak bir miktarda artış gözlemlenmiş olabilir. Diğer taraftan, tüm bunlardan bağımsız olarak bu durum, AZO ince filme kıyasla oldukça kalın sayılabilecek pencere camından altlık ile üzerinde büyüyen AZO filmin, soğuma sırasındaki ısı genleşme katsayılarındaki yüksek uyumsuzluktan da kaynaklanabilir. Nitekim, pozitif gerilim değerlerinden, filmlerdeki gerilimin çekme kuvveti şeklinde oluştuğu, yani belki de filmin cama göre çok daha çabuk soğuduğunu söylemek yanlış olmaz. Diğer taraftan, yine literatürde, AZO filmlerin büyümesi sırasında, ilk aşamalarda çekirdek ve kristal büyümesinin dikey ekseninde gerçekleştiği fakat artan kalınlık ile örneğin 100 nm'den daha kalın filmlerde, kristallerin yatay

doğrultuda da büyümeye meyilli olduğu belirtilmiştir (Chen ve ark., 2014). Büyüme modundaki değişim, kalınlığın artması ile birlikte tanelerdeki gerilimin azalmasına atfedilmiştir. Bu tespit, burada üretilen 20 dk.'lık filmde (002) pikine ilave diğer piklerin de ortaya çıkması gözlemi ile uyusmaktadır. Çizelge 4.5. artan biriktirme süresi ile birlikte filmlerde kristalit boyutunun da arttığını göstermektedir. Yüksek sıcaklıkta yapılan biriktirme işlemine bağlı olarak difüzyonun artması, doğal olarak tane boyutunu artıracığından, biriktirme zamanına bağlı olarak hesaplanan değerler beklenen şekilde değişmiştir. Bu durum aynı zamanda artan biriktirme süresi ile filmin kristal kalitesinin de arttığını göstermektedir. Bunun yanında AZO filmlerde, ısıl genleşme ya da amorf altlıkla latis uyumsuzluğu sonucu oluşan yüzeye paralel dış gerilmenin, tane boyutunun artması ile azaldığı da bilinmektedir (Hayamizu ve ark., 1996). Dolayısı ile 15 dk.'lık filme kadar tüm numuneler için stres-tane boyutu ilişkisi olması gereken şekilde gerçekleşmiştir.

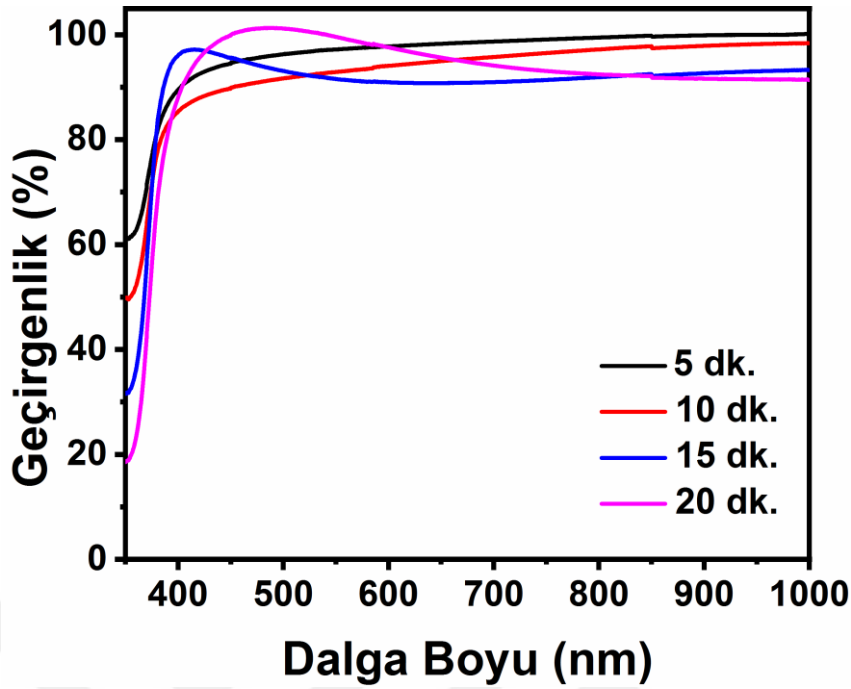


Şekil 4.9. Biriktirme koşulları Çizelge 4.4.'te verilen AZO ince film numunelerine ait yüzey (a-d) ve kırık yüzey (e-h) SEM görüntüleri, a)-e) 5 dk., b)-f) 10 dk., c)-g) 15 dk., d)-h) 20 dk.

Şekil 4.8. bu filmlere ait yüzey ((a)-(d)) ve kırık yüzey ((e)-(h)) SEM görüntülerini vermektedir. Yüzey görüntüleri incelendiğinde tüm biriktirme süreleri için filmlerin sürekli ve yoğun şekilde oluştuğu görülebilir. Ayrıca biriktirme süresine bağlı olarak filmlerde yüzey morfolojisi de değişmektedir. 5 dk.'lık biriktirme sonrası film uniform sayılabilecek ve küresele yakın morfolojide tanelerden oluşmaktadır. Şekil 4.9. (a)'da verilen SEM resmi ve *Image J* yazılımı ile rastgele 50 adet tane üzerinden yapılan ölçümler sonrası ortalama tane boyutu 36 nm olarak bulunmuştur, Şekil 4.9. (a).

Hatırlanacağı üzere XRD verileri kullanılarak belirlenen kristalit boyutu, bu film için 15 nm'dir. İki yöntemle bulunan değerler arasındaki farkın, Scherrer denklemi ile yapılan hesaplamada, amorfya yakın bir XRD desenindeki pikin kullanılmasından kaynaklandığı söylenebilir. 10 dk. süre ile biriktirilen filmin yüzey görüntüsü, biriktirme süresinin artması ile bazı tanelerin uzamaya başladığını, ama hala küresel morfolojideki tanelerin de varlığına işaret etmektedir, Şekil 4.9. (b). Tanelerin uzaması/büyümesi ile birlikte yüzey pürüzlülüğünün de arttığı görülebilir. Bu film için SEM kullanılarak hesaplanan tane boyutu 50 nm'dir ve bu değer XRD verileri kullanılarak elde kristalit boyutları ile uyuşmaktadır. Biriktirme süresinin 15 dk.'ya çıkması ile birlikte filmin "faceted" olmayan ama artık neredeyse tamamıyla plaka benzeri tanelerden oluştuğu ve bu tanelerin ortalama 53 nm boyuta sahip oldukları belirlenmiştir, Şekil 4.9. (c). Son olarak 20 dk. süresince biriktirilen filmde mercek benzeri tane yapısına ve daha yoğun ve daha az pürüzlü bir yüzeye dönüşüm görülmektedir, Şekil 4.9. (d). Bu film için SEM ile yapılan ölçümlerde ortalama tane boyutu 53 nm olarak bulunmuş ve bu değer XRD ile yapılan ölçüme göre bir miktar düşük şekilde elde edilmiştir. Aradaki bu uyumsuzluğun nedeni, SEM resminde yapılabilecek ölçümün genel olarak mercek şekilli tanelerin kenarları ya da kalınlıkları boyunca, XRD'de ise (002) pikine ilaveten (100) ve (101) pikleri ile de hesaplama yapıp, her pikten gelen değerlerin toplanarak ortalama alınmasıdır.

Şekil 4.9. ((e)-(f)), Çizelge 4.4.'te verilen şartlar altında sırası ile 5, 10, 15 ve 20 dk. biriktirme sürelerinde elde edilen AZO filmlere ait kırık yüzey SEM görüntülerini vermektedir. Bu resimlerden, biriktirme süresinin artması ile birlikte film kalınlığının da arttığı açıkça görülmektedir. Diğer taraftan, bu artışın doğrusal olmadığı da ortadadır. Birikme hızı değerlendirildiğinde 5, 10, 15 ve 20 dk.'lık filmlerde ilgili değerlerin sırası ile 8, 6, 7 ve 5,5 nm/dk. olduğu hesaplanabilir. Bu değerler arasındaki farkların, biriktirme süresinin değişimi ile birlikte, filmin morfolojisinin, tane şeklinin ve kristallografik yönelimdeki değişimlere bağlı olduğu açıktır. Bu duruma örnek kesit görüntüleri üzerinden verilebilir. Her ne kadar, verilen resimler istenilen ölçüde net olmasa da ilk üç kesite kıyasla, 20 dk. biriktirilmiş filmin kalınlığının, kolonsal ve tek uzun taneler yerine, daha baskın şekilde pek çok tanenin üst üste paketlenmesi ile oluştuğu açıkça görülmektedir. Daha uzun süre ile yüksek sıcaklıkta bekleme belki de yönelme dışında filmin yoğunluğunda da bir artışa neden olduğundan, artan zamana bağlı olarak film kalınlığında beklenen artış yönünde değişimden bir sapma meydana gelmiş olabilir.

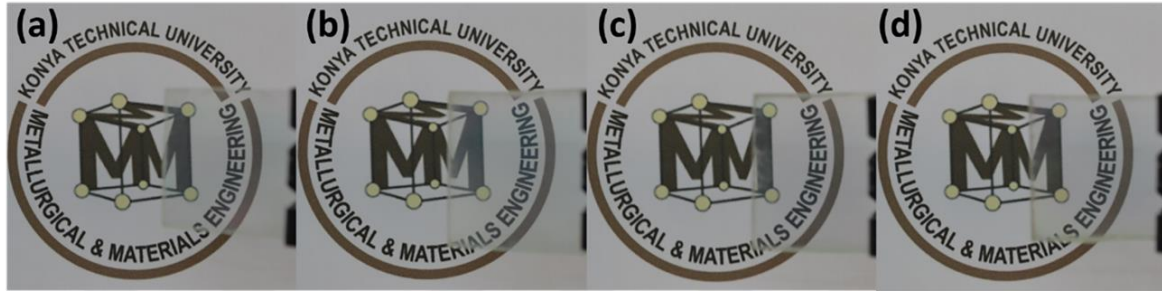


Şekil 4.10. Biriktirme koşulları Çizelge 4.4.'te verilen 5, 10, 15 ve 20 dk. süre ile biriktirilen AZO ince film numunelerine ait optik geçirgenlikler

Yukarıda yapısal ve morfolojik açıdan incelenen filmlerin, 350-1000 nm dalga boyları arasında kaydedilen % ışık geçirgenliği spektrumları, Şekil 4.10.'da sergilenmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere, farklı biriktirme zamanı kullanılarak üretilen bu filmlerin hepsinde görünür bölgedeki % ışık geçirgenliği değerleri %80 değerinin üzerindedir. Filmlerin 400-700 nm arasındaki $T_{gör,ort}$ değerleri 5, 10, 15 ve 20 dk. süre ile biriktirilmiş numuneler için sırası ile %96, 92, 92 ve 97 olarak ölçülmüştür. 5 dk.'lık filmin 10 ve 15 dk. biriktirilen filmlerden daha yüksek ışık geçirgenliğine sahip olması ince kesiti nedeni ile zaten beklenen bir sonuçtur. Diğer taraftan, en uzun süre ile biriktirilen filmin en yüksek optik geçirgenliği sergilemesi, yukarıda bahsedilen, zamana bağlı olarak tane büyümesi, kristalinitenin artması, 20 dk.'lık filmde daha pürüzsüz bir yüzey oluştuğu gibi tartışmaları da desteklemektedir. Burada dikkat çeken bir diğer önemli husus da biriktirme süresindeki azalma ya da kalınlıktaki azalmaya bağlı olarak filmlerin UV geçirgenliklerinin de artmasıdır. Dolayısı ile en ince filmin soğurma kıyısının da en düşük dalga boyunda olduğu spektrumlarından görülebilmektedir.

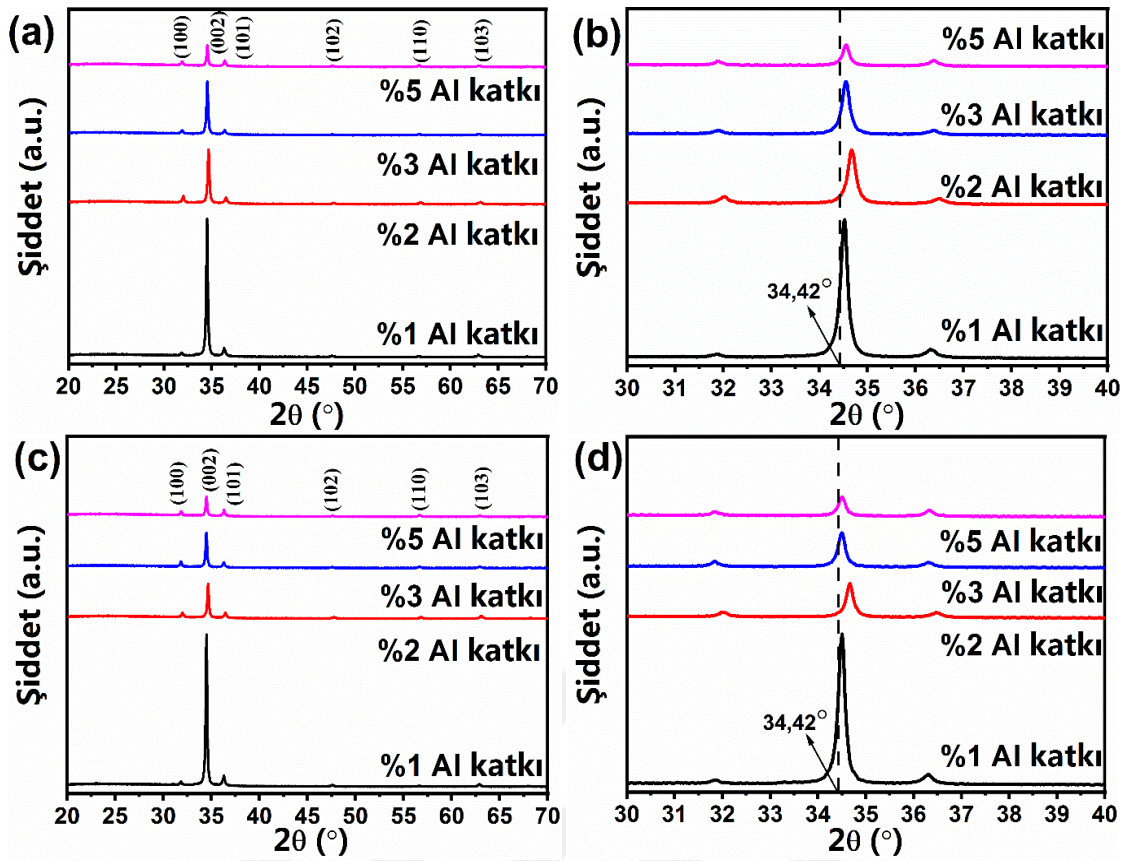
Çizelge 4.6. Zn(CH₃CO₂)₂.H₂O ve 1:3 su:metanol çözeltisi ile AZO ince film üretimi (farklı miktarlarda Al-katkılamasının film özellikleri üzerine etkisi)

Molarite (M)	Altık Sıcaklığı (°C)	Taşıyıcı Gaz Basıncı (bar)	Çözelti Akış Hızı (mL/dk.)	Nozül Altık Arası Mesafe (cm)	Biriktirme Süresi (dk.)	Katkılama Miktarı (%)
0,075	450	0,5	3	25	90	1
						2
						3
						5



Şekil 4.11. Biriktirme koşulları Çizelge 4.6.'da verilen AZO ince film numunelerinin dijital resimleri, Al-katkılama miktarı a) at. %1 Al, b) at. %2 Al, c) at. %3 Al, d) at. %5 Al

Yukarıda verilen kalınlık/biriktirme süreleri, nozül-altık arası mesafe, ya da akış hızı denemelerinde genel bakış açısı bu parametrelerin daha çok optik özellikler üzerine etkisini tartışmaktadır. Bu nedenle bu denemeler, Al-katkılama oranı atomca %3 gibi temsili sabit bir değer üzerinden gerçekleştirilmiştir. Al-katkılama oranının filmin özellikleri üzerine etkisini anlayabilmek için Çizelge 4.6.'daki şartlar altında ince film biriktirme denemeleri yapılmış ve atomca %1, 2, 3 ve 5 alüminyum-katkılama oranlarında AZO ince filmleri üretilmiştir. Buna ilaveten, biriktirme sonrası tavlamanın özellikleri nasıl değiştirdiğini anlayabilmeye yönelik olarak ince filmler, 300 °C'de vakum (1×10^{-7} mbar) ve 400 °C'de Ar+%4 H₂ altında 90 dk. tavlandıktan sonra da karakterize edilmiştir. Vakumda tavlama, bir manyetik sıçratma vakum ünitesi içerisinde gerçekleştirilirken, Ar+%4 H₂ altında tavlama atmosfer kontrollü yatay bir fırında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.11. bu filmlerin biriktirilmiş hallerinin dijital resimlerini göstermektedir. Al-katkılama miktarından bağımsız olarak 90 dk. biriktirme sonrası tüm filmlerde hafif renklenmeye rağmen saydamlık oldukça üst düzeyde görünmektedir.



Şekil 4.12. Biriktirme koşulları Çizelge 4.6.'da verilen AZO ince film numunelerinin a) biriktirilmiş XRD desenleri, b) a)'da verilen desenlerde mevcut (002) pikinin büyütülmüş verisi, c) a)'da verilen AZO filmlerin 400 °C'de Ar+H₂ ortamında 90 dk. boyunca tavlama sonrası XRD desenleri, d) c)'de verilen desenlerde mevcut (002) pikinin büyütülmüş verisi

Çizelge 4.6.'da verilen şartlarda 90 dk. boyunca biriktirilen bu filmlere ait XRD desenleri Şekil 4.12. (a)'da gösterilmiştir. Al-katkılama miktarından bağımsız olarak tüm desenler, ZnO'ya ait JCPDS kart no 36-1451 ile uyumludur. Dolayısı ile elde edilen AZO filmleri hegzagonal wurtzit kristal yapısına sahiptir. Bununla birlikte, ince filmlerin ağırlıklı olarak (002) tercihli yönlenmesine sahip oldukları görülebilir. Şekil 4.12. (b), katkısız ZnO'ya ait (002) pik pozisyonunu, üretilen numunelerin (002) pik pozisyonları ile karşılaştırmalı olarak vermektedir. Bu XRD verileri kullanılarak hesaplanan yapısal değerler Çizelge 4.7.'den takip edilebilir. Verilen değerler, Al-katkılı olarak üretilen tüm numunelerin (002) ve (100) pik pozisyonlarının saf ZnO'nun (002) ve (100) pik pozisyonlarına kıyasla sağa doğru bir kayma sergilediğini göstermektedir. Literatürdeki pek çok çalışmadan da görülebileceği üzere, AZO filmlerde Al-katkı miktarındaki artışla orantılı olarak, piklerde kayma zaten beklenen bir durumdur (Muiva ve ark., 2011). Bunun nedeni, daha önceden de belirtildiği üzere Al⁺³ ve Zn⁺²'nin iyonik yarıçapları arasındaki fark ve iki katyonun kristal yapı içerisinde yer değiştirmesidir. Diğer taraftan, hem Şekil 4.12. (b) hem de Çizelge 4.7., elde edilen filmlerde aşılama ile birlikte atomik olarak %2 Al'ye kadar, Al oranı ile orantılı şekilde kaymanın arttığı, bu

oranın üzerinde yani atomca %3 ve %5 Al-aşıl原因an numunelerde ise kaymanın standart ZnO pik pozisyonlarına nispetle yine gerçekleştiği, ama Al miktarındaki değişimi takip etmediği görülebilir.

Çizelge 4.7. Biriktirme koşulları Çizelge 4.6.'da verilen AZO ince film numunelerinde Al-katkılama miktarına bağlı yapısal parametreler

Katkı Miktarı	$2\theta_{(002)}$ (°)	$2\theta_{(100)}$ (°)	a -parametresi (Å)	c -parametresi (Å)	σ (GPa)	Kristalit boyutu (nm)
Standart ZnO	34,42	31,76	3,2505	5,2065	-	-
AZO (at. %1)	34,52	31,91	3,2356	5,1919	0,47	25
AZO (at. %2)	34,66	32,11	3,216	5,1716	1,38	25
AZO (at. %3)	34,49	31,88	3,2386	5,1963	0,28	24
AZO (at. %5)	34,51	31,92	3,2347	5,1934	0,40	18

XRD piklerinde kayma, temelde latis parametresi değişimine bağlı olduğundan, pik pozisyonlarında gözlemlenen bağımsız kaymaların; yüksek miktarda Al içeren çözeltilerden hazırlanan filmlerde, oksijen atmosferi ve yüksek altlık sıcaklığı nedeni ile atomsal yer değiştirme yerine, daha fazla Al-oksitlerin oluşması ya da en basitinden yer alan yerine ara yer Al'ler sebebi ile oluştuğu düşünülebilir. Çizelge 4.7.'de görülebilecek bir diğer durumda ayrı da çözeltilere eklenen Al miktarındaki artışın kristalit boyutunu değiştirmesidir. Scherrer denklemi kullanılarak elde edilen bu değerler incelendiğinde, artan Al miktarı ile kristalit boyutunun da bir miktar azaldığı görülebilir. Bu durum, Al-varlığında tane sınırı hareketinin ve difüzyonun zorlaşması nedeni ile tanelerin büyümemesinden kaynaklanmaktadır. Bu gözlem literatür ile uyumludur (Muiva ve ark., 2011).

Şekil 4.12. (b)'den açıkça görüldüğü üzere, artan Al-katkı miktarına bağlı olarak (002) pikinin şiddeti azalmaktadır. En şiddetli pik, atomca %1 Al-katkılandırılmış numunenin, en düşük şiddette pik ise atomca % 5 Al-katkılanmış numunenin XRD deseninde kaydedilmiştir. Bu gözlem de literatür ile uyumludur (Kim ve ark., 2000). Dahası, (002) pikinin şiddeti düşerken HWFM değeri artmakta, bu da kristalit boyutunda bir azalmaya işaret etmektedir. Dolayısı ile sisteme giren Al, filmin büyüme sürecinde tercihli yönlenmeyi de etkilemektedir. Farklı miktarlarda Al ile katkılanarak üretilen AZO filmlerde, Al-katkılama miktarının artması ile birlikte (002) pikinin doku katsayısının azaldığı, (101) pikinin doku katsayısının ise arttığı belirlenmiştir (Babu ve ark., 2014). Yani Al-miktarının artması ile (002) pikinin şiddetinde azalma kaydedilmiştir. Literatürde verilen bu gözlemler, bu çalışmada kaydedilen gözlemler ile birebir uyumaktadır. Farklı miktarlarda Al aşıl原因an üretilmiş (90 dk. biriktirilmiş)

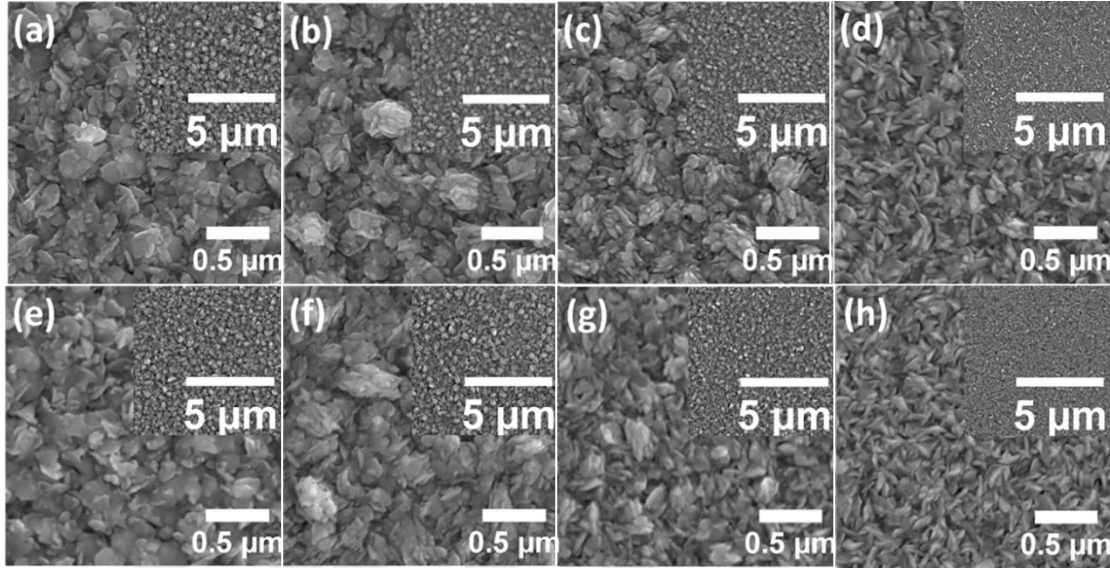
filmlere ait XRD paternlerinde metallik Zn, Al ya da Al_2O_3 'e ait herhangi bir pik tespit edilememiştir. Bu durum, yukarıda bahsi geçen Al-oksitlerin oluştuysa bile, amorf bölgeler halinde bulunduğuna işaret etmektedir. Bunun dışında kalan Al^{+3} 'lerin, herhangi bir oksit ya da intermetalik ikinci fazı oluşturmadan ya Zn^{+2} ile yer değiştirdiğini ya da yine yukarıda bahsedildiği üzere, ara yerlerde ya da tane sınırlarında kristalin olmayan bölgelerde çökeldiğini göstermektedir. Çizelge 4.7.'den de görüldüğü üzere, hesaplanan kafes parametreleri tüm filmler için bir daralmayı işaret etmektedir. Bu tespit, 450 °C altlık sıcaklığında biriktirilen filmlerde daha küçük boyuttaki Al^{+3} 'lerin Zn^{+2} ile yer değiştirmesi sonucu ZnO latisinin daraldığını göstermektedir.

Çizelge 4.8. Biriktirme koşulları Çizelge 4.6.'da verilen AZO ince film numunelerinde, Al-katkılama miktarına bağlı biriktirme sonrası, Ar+%4 H_2 altında tavlama sonucunda elde edilen yapısal parametreler

Katkı Miktarı	$2\theta_{(002)}$ (°)	$2\theta_{(100)}$ (°)	a-parametresi (Å)	c-parametresi (Å)	σ (GPa)	Kristalit boyutu (nm)
Standart ZnO	34,42	31,76	3,2505	5,2065	-	-
AZO (at. %1)	34,52	31,9	3,2366	5,1919	0,47	23
AZO (at. %2)	34,66	32,13	3,2141	5,1716	1,38	20
AZO (at. %3)	34,5	31,91	3,2356	5,1948	0,34	20
AZO (at. %5)	34,44	31,87	3,2396	5,2036	0,13	17

Şekil 4.12. (c), bu ince film numunelerinin biriktirme sonrası, 400 °C sıcaklıkta, Ar+%4 H_2 atmosferinde, 90 dk. tavlama işlemi sonrası XRD desenlerini göstermektedir. Şekil 4.12. (d)'de ise, bu desenlerde mevcut (002) pikinin büyütülmüş verisi gösterilmektedir. XRD verileri kullanılarak elde edilen yapısal değerler de Çizelge 4.8.'de sunulmaktadır. Verilen XRD desenleri tavlama ile (002) piki için atomca %1 dışındaki filmlerde belirli bir şiddet kaybı olduğunu ortaya koymaktadır. Normal şartlar altında düşünüldüğünde, tavlama sonrası tanelerin irileşmesi ve kristalinite de artış beklenen bir durumdur. Mevcut durumda ise, sistemde bulunan Al'nin yüksek sıcaklıkta yeniden dağılması, tane sınırlarına ya da içine taşınması vb. nedenler ile difüzyonu yavaşlattığı açıktır. Diğer taraftan tavlama sırasında, birikmiş haldeki filmin tercihli yönelmesinde değişim meydana gelmesi durumunun da şiddetteki azalmaya katkıda bulunduğu düşünülebilir. Aslında, Çizelge 4.8.'de verilen kristalit boyutları, biriktirilmiş filmlerin kristalit boyutları ile karşılaştırıldığında, bir miktar da olsa tavllanmış halde daha küçük kristalit boyutlarının oluştuğu görülmektedir. Yine çözeltiye eklenen Al-katkı miktarı esas alındığında, artan Al miktarı ile boyutların daha da azaldığı açıktır. Bu da, tavlama ile aslında yapısal olarak ciddi bir yeniden düzenlenmenin meydana geldiği, bu sırada da kritik seviyenin üzerinde Al ile

katkılandırılmış numunelerde, tane sınırlarına çökelmiş ve tane sınırı mobilitelerini düşüren Al-atomları nedeni ile daha düşük boyutlarda kristalitlerin oluştuğu söylenebilir (Monemdjou ve ark., 2014).

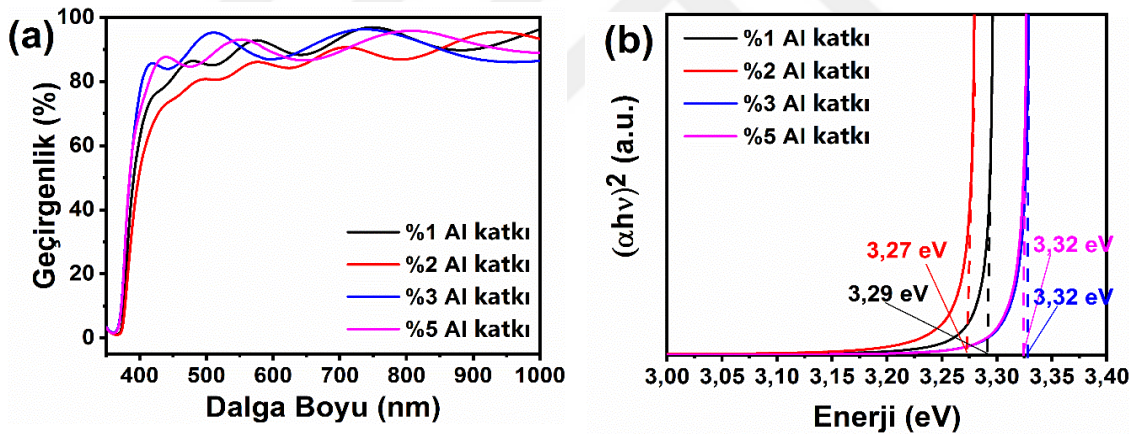


Şekil 4.13. Biriktirme koşulları Çizelge 4.6.'da verilen AZO ince film numunelerinin tavlama öncesi SEM yüzey görüntüleri a) at. %1 Al, b) at. %2 Al, c) at. %3 Al, d) at. %5 Al ve 400 °C'de Ar+%4 H₂ ortamında 90 dk. boyunca tavlama sonrası SEM yüzey görüntüleri e) at. %1 Al, f) at. %2 Al, g) at. %3 Al, h) at. %5 Al (tüm iç resimler ilgili numunenin genel görüntüsünü vermektedir)

Hem biriktirilmiş hem de tavllanmış filmler için Al-miktarının morfolojiye etkisi, ayrıca tavlama ile biriktirilmiş filmlerde meydana gelen değişimler, görsel olarak Şekil 4.13. ((a)-(h))'da verilen SEM resimleri ile değerlendirilmiştir. Şekil 4.13. ((a)-(d)) sırası ile atomca %1, %2, %3 ve %5 Al-katkılı AZO filmlerin biriktirilmiş hallerinin SEM yüzey görüntülerini vermektedir. İç resimler ise bu filmlerin genel görüntüsünü sergilemektedir. Genel görüntülerden anlaşılacağı üzere tüm filmler sürekli ve yoğun şekilde oluşmuştur. SEM yüzey resimleri, XRD verileri ile de uyuşacak şekilde, çözeltide kullanılan Al-miktarının artmasıyla tane boyutunda bir azalmayı açıkça ortaya koymaktadır. Özellikle atomca %5 Al içeren numunede tane boyutundaki değişim göze çarpmaktadır. Al-katkılandırılarak üretilmiş bu ince filmlerin yüzeyinde, irili ufaklı tanelerin olduğu, büyük tanelerin genelde hegzagonale yakın şekilde plakalardan oluştuğu ve belirli bir boyut dağılımının da olduğu açıktır (Şekil 4.13 (a)). Burada görülen bu morfoloji, yukarıda Şekil 4.9.'da verilen ve 0,1 M'lık çözeltilerden oluşturulan filmlerin yüzey morfolojisi ile karşılaştırıldığında, çözelti konsantrasyonu ile film morfolojisinin de oldukça ilişkili olduğunu ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, bu büyük ve hegzagonal plakalar, Al miktarının artması ile biraz daha küçük ve daha şekilsiz plakalara dönüşmekte (Şekil 4.13. (b) ve (c)), ama küçük taneler de

varlığını korumaktadır. Son olarak da atomca %5 aşılınmış numunede küçük tanelerin neredeyse ortadan kaybolduğu, diğer taraftan tüm tanelerin daha öncekilere göre daha küçük, fakat tamamıyla hegzagonal benzeri plakalara dönüştüğü görülebilir.

Benzer tarzda, Şekil 4.13. ((e)-(h)) sırası ile atomca %1, 2, 3 ve 5 Al-katkılanarak biriktirilen filmlerin 400 °C’de, Ar+%4 H₂ içeren atmosferde, 90 dk. tavlama sonrası SEM yüzey görüntülerini vermektedir. Genel görüntüler, tavlama ile birlikte filmlerde çatlama, altlıktan kalkma vb. durumların meydana gelmediğini ve tüm filmlerin tavlama sonrası da oldukça homojen ve sürekli yapıda olduğunu göstermektedir. Biriktirilmiş filmler ile karşılaştırıldığında, tavlama işleminin, biriktirilmiş filmlerde görülen geniş tane boyut dağılımını daralttığı ve daha çok plaka benzeri taneleri ön plana çıkardığı anlaşılmaktadır. Bununla birlikte, atomik olarak %3 ve 5 Al-katkılanan numunelerin, tavlama öncesi ve sonrası genel görüntüleri karşılaştırıldığında, yüksek Al-katkılanan numunelerde tavlama ile tane boyutunda belirgin bir şekilde azalma olduğu açıkça görülmektedir. Bu da XRD ile hesaplanan kristalit boyutları ile örtüşmektedir.



Şekil 4.14. Biriktirme koşulları Çizelge 4.6.’da verilen AZO ince film numunelerinin a) % geçirgenlik, b) Tauc çizimleri ve yasak bant aralığı değerleri

Şekil 4.14. (a) bu filmlerin 350-1000 nm aralığındaki dalga boyuna karşılık % ışık geçirgenliği değerlerini vermektedir. 90 dk. boyunca biriktirme sonucunda oluşturulmuş tüm filmlerin görünür bölgede oldukça yüksek geçirgenlik sergiledikleri görülmektedir. Al-katkılama miktarına bağlı olarak filmlerin 400-700 nm dalga boyu aralığında sergiledikleri ortalama % ışık geçirgenliği değerleri sırası ile %86,47, 80,90, 89,49 ve 87,60 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler Çizelge 4.9.’da verilmektedir. Hesaplamalar, en düşük seviyede geçirgenliğe sahip filmin at. %2 Al-katkılanmış AZO

ince filmi olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, biriktirilmiş halde dahi tüm filmlerin %80 üzerinde görünür bölge geçirgenliğine sahip oldukları görülmektedir.

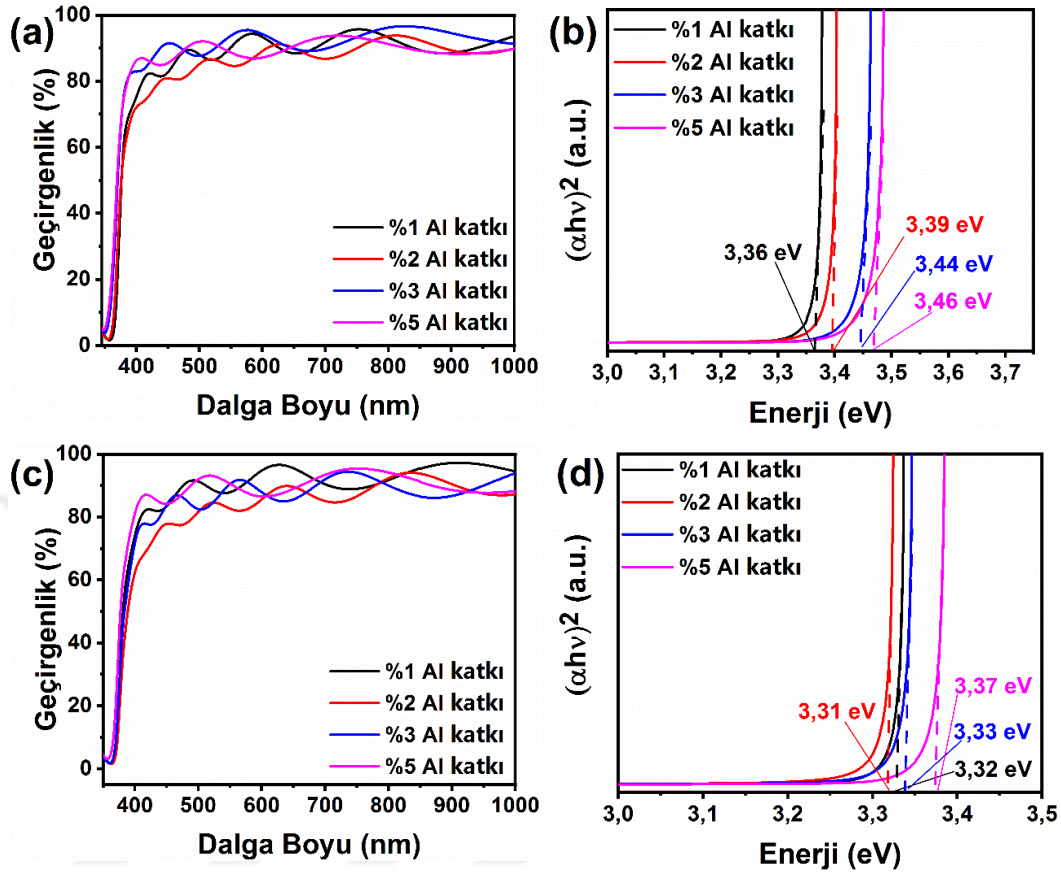
Çizelge 4.9. Biriktirme koşulları Çizelge 4.6.'da verilen AZO ince film numunelerinde katkılama miktarına ve biriktirme sonrası tavlama koşullarına bağlı olarak optik özellikler

Katkılama Miktarı (at.%)	Biriktirilmiş		Vakum, 300 °C, 90 dk.		Ar+H ₂ , 400 °C, 90 dk.	
	E _g (eV)	T _{gör,ort} (%)	E _g (eV)	T _{gör,ort} (%)	E _g (eV)	T _{gör,ort} (%)
1	3,29	86,47	3,32	89,83	3,36	88,22
2	3,27	80,90	3,31	82,05	3,39	84,87
3	3,32	89,49	3,33	85,64	3,44	90,47
5	3,32	87,60	3,37	88,67	3,46	89,02

Şekil 4.14. (b), bu filmlerin denklem 3.5 ve Tauc çizimleri ile hesaplanmış yasak bant aralığı değerlerini göstermektedir. Elde edilen tüm E_g değerleri, katkısız ZnO'nun yasak band aralığı (3,3 eV) değerine oldukça yakındır. Fakat, yasak bant aralığı enerji değerleri katkılama miktarı ile doğru orantılı bir şekilde değişmemektedir. E_g değerindeki yükselme, Moss-Burstein etkisi gereği, Al-aşılama miktarı ile artmakta, çünkü artan taşıyıcı konsantrasyonu Fermi seviyesini iletkenlik bandına yükseltmekte, bu da düşük enerji geçişlerini etkileyerek band aralığını artırmaktadır (Burstein, 1954). Bu tespitle uyuşmayacak şekilde, bu çalışmada görülen ve Al- katkılama miktarına bağlı E_g değerinde dalgalanma, başka çalışmalarda da rapor edilmiş (Liu ve Chua, 2009; Lupan ve ark., 2010) ve Moss-Burstein etkisinin sadece Mott kritik taşıyıcı konsantrasyonu tarafından belirlenen, elektron ve boşluk efektif kütlelerinin belirli bir değerden daha düşük olduğunda geçerli olduğu savunulmuştur (Sakr ve ark., 2010; Karimi Pk, 2015; Shokri ve Dejam, 2018). Elektron konsantrasyonunun Mott kritik değerinin üzerine çıkması elektronların efektif kütlelerini artırmakta, bu durumda da optik yasak band aralığı değeri düşmektedir. Belki de burada atomca % 2 Al- katkılandırılmış ince film numunesi için geçerli olan durum da bu şekildedir.

Farklı miktarlarda Al- katkılama ile üretilen filmlerin, biriktirme sonrası vakum ve Ar+%4 H₂ altında tavlama işlemleri sonrası optik özelliklerindeki değişim hem Çizelge 4.9. hem de Şekil 4.15. ((a)-(d))'de verilmektedir. Çizelge 4.9.'da sergilenen veriler takip edildiğinde, biriktirilmiş filmlerin tavlama sonrası bir miktar % ışık geçirgenliğinde artış, taşıyıcı konsantrasyonundaki artışa bağlı soğurma kıyısında mavi-kayma ve biriktirilmiş duruma kıyasla Al- katkılama miktarını takip edecek şekilde yasak band aralığında mavi-kayma meydana gelmiştir. Vakum ortamına kıyasla Ar+%4 H₂ ortamında tavlamanın, görünür bölgedeki geçirgenliği at. %1 ve %5 Al-aşılama

numunelerde benzer, diğer numunelerde ise daha fazla miktarda artırdığı görülmektedir. Dolayısı ile tavlama ile birlikte, optik özelliklerin geliştirilebildiği açıktır.



Şekil 4.15. Biriktirme koşulları Çizelge 4.6.'da verilen AZO ince film numunelerinin a) Ar+%4H₂ altında tavlama sonrası % geçirgenlik, b) ilgili Tauc çizimleri ve yasak bant aralığı değerleri, c) vakum altında tavlama sonrası % geçirgenlik ve d) ilgili Tauc çizimleri ve yasak bant aralığı değerleri

Tavlama atmosferinden bağımsız olarak bakıldığında, biriktirilmiş filmlere kıyasla, 300 °C'de tavlanan filmlerdeki ortalama geçirgenlik artışının, 400 °C'de tavlanan filmlerden daha az olduğu görülebilir. Bununla birlikte, % geçirgenliğe tavlama atmosferinin de en az sıcaklık kadar etki ettiği anlaşılmaktadır. Bunun nedeni literatürde hidrojen bulunan ortamda tane sınırlarında daha az hata oluşumu ve geçirgenlikte artış olarak belirtilmektedir (Yanfeng ve ark., 2006).

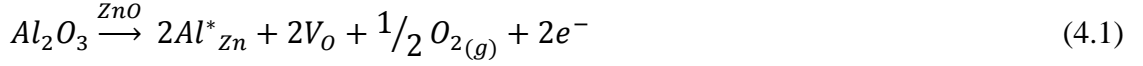
Tavlama ile birlikte filmlerin soğurma kıyısında mavi-kayma olduğu yukarıda belirtilmiştir. Şekil 4.15. (a) ve (c)'den de görüleceği üzere, tavlama sonrası filmlerin UV bölge geçirgenliği de artmakta ve en yüksek miktarda mavi-kaymanın Ar+%4 H₂ atmosferi ile oluştuğu görülmektedir. Al-miktarına bağlı olarak E_g 'de meydana gelen dalgalanmadan bağımsız olarak, tavlama sonucunda soğurma kıyısında mavi-kayma gerçekleşmesi yine Burstein-Moss etkisi ile açıklanabilmektedir. Çünkü taşıyıcı konsantrasyonunun artması, iletkenlik bandında Fermi seviyesinin kayması ile filmin

soğurma kıyasını daha düşük dalga boylarına çekmektedir (Burstein, 1954). Biriktirilmiş filmlere kıyasla, tavlama ile birlikte Al-Zn arasındaki yer değiştirme artmakta, yani sisteme daha fazla serbest elektron sağlanmakta (You ve ark., 2015), iletkenlik bandının en düşük seviyeleri bu serbest elektronlarca doldurulmakta, böylece de valans bandındaki elektronların, iletkenlik bandındaki daha yüksek enerji seviyelerine uyarılabilmeleri için fazladan enerjiye ihtiyaçları olmaktadır (Kim ve ark., 2010). Biriktirilmiş filmlerde oksijen, film yüzeyi ya da iç kısmında bulunan ve doldurulmuş iletkenlik bandı seviyelerinden elektron aldığından, O^{-2} şeklinde bulunmaktadır. Filmin indirgeyici atmosferde tavllanması ile yüzeylerden oksijen desorpsiyonu gerçekleşmektedir. Elektronları yakalayan bu hallerdeki azalmaya bağlı olarak, taşıyıcı konsantrasyonu artmakta ve band kıyasında kayma yaşanmaktadır (Tang ve Cameron, 1994). Bu durum sonuç olarak tavlama ile birlikte, AZO filmlerde optik yasak bant aralığını genişletmektedir. İnce filmlerde band aralığı, kristalit boyutu, kalıntı gerilim ya da taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı olarak da değişebilen bir değerdir. Burada, tüm filmler için, en dar yasak bant aralığı değerleri biriktirilmiş filmlerde ölçülmüştür. Diğer yandan, yasak bant aralığındaki genişleme, 300 °C vakum ve 400 °C Ar+%4 H₂ altında tavlama ile artarak devam etmiştir, bkz. Şekil 4.15. (b) ve (d) ve Çizelge 4.9. Dahası, hidrojen varlığında tavlanan filmlerin E_g değerlerinin, Al-katkılamaya miktarına bağlı olarak (aslında olması gerektiği şekilde) arttığı görülebilir. Bu durum biriktirilmiş filmlerde ve vakum altında tavllanmış filmlerde bu şekilde kaydedilmediğinden, oksijen ortamında biriktirme ve 300 °C gibi bir sıcaklıkta vakum altında tavlamanın, filmin elektriksel ve optik özelliklerinin en iyi seviyeye çıkarılmasında yetersiz kaldığını göstermektedir. Bu noktada, bahsi geçen vakum seviyelerini 400 °C’de sağlayabilecek bir ekipmanın olmaması nedeni ile, bu çalışmada üretilen ince film numuneler için tavlama ortamının hacimce %4 H₂ içeren Ar olarak belirlendiğini belirtmek faydalı olacaktır.

Literatürde AZO filmlerde, üretim sonrası tavlama ile birlikte görünür bölge geçirgenliğinde çok önemli bir değişim olmadığını raporlayan çalışmalar da olmakla birlikte, yukarıda verdiğimiz sonuçlar, tavlama koşulunun sıcaklık ve atmosferinin, filmlerin optik özellikleri üzerinde oldukça etkin şekilde rol oynadığını ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, aşağıda elektriksel özellikler kısmında da değinileceği üzere, tavlama işlemi filmlerde düzensiz ya da amorf bölgelerin giderilmesi, tane sınırlarına ya da ara yerlere yerleşmiş Al-atomlarının elektriksel olarak aktif bölgelere difüzyonu, yüzeyin kimyasal yapısının değiştirilmesi gibi pek çok olaya neden

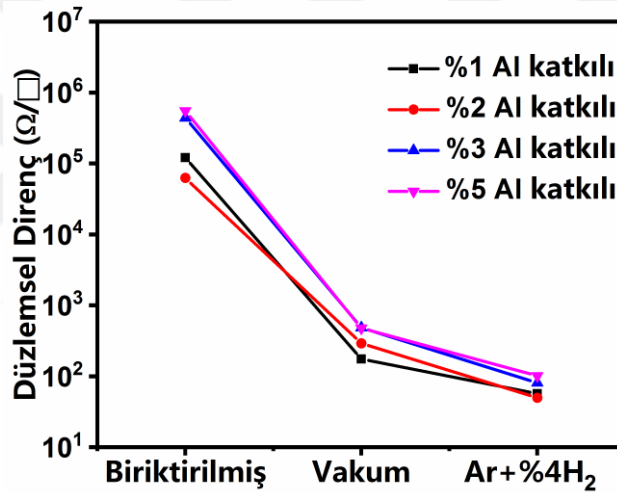
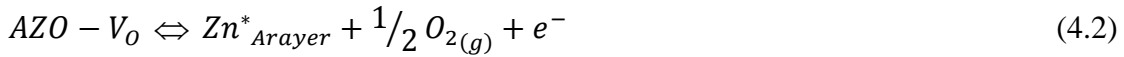
olduğundan hem optik hem de elektriksel özellikleri yüksek oranda değiştirebilmektedir.

Yarı-iletken malzemelerde, taşıyıcı konsantrasyon ve mobilitesinin artması iletkenliği artırmaktadır. Al-katkılı ZnO'nun katkısız ZnO'ya kıyasla daha iyi elektriksel iletken olması temel olarak (+3) değerlikli Al ile (+2) değerlikli Zn'nin yer alan şeklinde yer değiştirmesine bağlıdır. Düz bir mantıkla irdelendiğinde, aşılama miktarının artmasına bağlı olarak taşıyıcı konsantrasyonu da artmalı ve bir noktada da doyuma ulaşmalıdır. Her bir yer değiştirme sisteme fazladan bir taşıyıcı sağlamakta, diğer taraftan Al'nin ZnO içindeki çözünürlüğü aşıldığında ise küçük boyuttaki Al'ler bu sefer de ara yerlere yerleşmeye başlamaktadır. Bu da latiste distorsiyon ve gerilim oluşmasına neden olmaktadır. Böylece, yüksek aşılama miktarlarında, ara yer atomlarınca saçınım ve yer alan şeklindeki vericiler nedeni ile iyonize empürite saçınımı görülmektedir. Dahası, Al atomları Al₂O₃ (ya da AlO_x) şeklinde tane sınırlarına çökelebilmekte ve tane sınırı bariyerlerini oluşturmaktadır. Böylece hem taşıyıcı konsantrasyonu düşmekte hem de saçınma ve tane sınırı bariyerleri nedeni ile mobilite azalmaktadır. Biriktirilmiş filmlerde gözlemlenebilen bu durum, gereğinden daha yüksek sıcaklıkta işlem gören filmlerde yapının bozulması ve mobilitenin düşmesi yani öz direncin artmasına da neden olmaktadır. Al₂O₃'ün ZnO yapısına katkılanması;



reaksiyonu ile ifade edilebilir. Bu reaksiyonda Al_{Zn}^* yer alan Al iyonunu, V_O oksijen boşluğunu, e^- ise sisteme sağlanan serbest elektronu göstermektedir. Bu reaksiyon sonucunda, oksijen boşluklarının oluşumu ve serbest yük taşıyıcıların oluşması, Al'nin Zn ile yer alan atom şeklinde yer değiştirmesi, yani arayer atomu şeklinde kalmamasına bağlıdır. Yukarıda bahsedildiği üzere, Zn yerlerinin dışındaki Al atomları hem taşıyıcı konsantrasyonunu artıramamakta hem de taşıyıcı mobilitesini sınırlandırmaktadırlar. Bununla birlikte, film oluşumu sırasında, yüzeye, porlara ve tane sınırlarına kimyasal olarak bağlanmış oksijenler oluşmakta ve bu oksijenler alıcı olarak davranıp, elektronik sönümlenme tabakaları oluşturmakta yani düşük mobiliteye neden olan yüzey potansiyel bariyerleri olarak davranmaktadırlar. Ayrıca elektronlar, bu alıcı oksijen seviyelerine yakalandıklarından, serbest taşıyıcı sayısı da düşmektedir. Dolayısıyla ile AZO filmlerde üretim sonrası tavlama ile elektriksel özelliklerde gözlemlenen iyileşme,

genel olarak oksijenin yüzey, tane sınırı ve porlardan desorpsiyonu ve yüzey yakınlarında V_O 'ların oluşumu, tane büyümesi ile tane sınırı saçınımında azalma, Al atomlarının Zn yerlerine yerleşmeleri nedenleri ile hem taşıyıcı konsantrasyonunda artış hem de mobilitede iyileşmeye bağlanmaktadır (Tang ve Cameron, 1994; Islam ve ark., 1996; Berginski ve ark., 2008; Yang ve ark., 2010; Zhu ve ark., 2011). Ayrıca, tavlama ile birlikte, yapıdan oksijenin uzaklaşması ile reaksiyon (4.2)'de gösterildiği şekilde ara yer çinko (Zn^*_{Arayer}) atomlarının oluştuğu da düşünülmektedir. Bu reaksiyon sonucu oluşan Zn'nin metalik davranış sergilediği ve iletkenliği artırdığı belirtilmiştir.



Şekil 4.16. Biriktirme koşulları Çizelge 4.6.'da verilen AZO ince film numunelerinin biriktirilmiş ve tavlama koşullarında düzlemsel dirençlerde meydana gelen değişim (*Biriktirilmiş: 450 °C'de üretilmiş film, Vakum: Vakum altında 300 °C'de tavlama, Ar+%4 H₂: Hacimce %4 H₂ içeren Argon gazı altında 400 °C'de tavlama*)

Şekil 4.16. atomca %1-5 Al-katkılandırılarak üretilen AZO ince filmlerin biriktirilmiş, vakum ve Ar+%4 H₂ altında tavlama koşullarında düzlemsel direnç değerlerindeki değişimi göstermektedir. Her bir koşul için elde edilen sayısal değerler Çizelge 4.10.'dan takip edilebilir. Değerlerden de anlaşılacağı üzere biriktirilmiş durumdaki filmlerin düzlemsel direnci oldukça yüksektir. Diğer taraftan, tavlama işlemi sonrası filmlerin düzlemsel direnci bin katlarca düşerek kabul edilebilir değerlere ulaşmaktadır. Ayrıca, tavlama ortamları açısından bir karşılaştırma yapıldığında, Ar+%4 H₂ altında tavlamanın elektriksel açıdan filmler üzerinde daha olumlu etkisi olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.10. Biriktirme koşulları Çizelge 4.6.'da verilen AZO ince film numunelerinde katkılama miktarına ve biriktirme sonrası tavlama koşullarına bağlı olarak düzlemsel direnç değerleri

Katkılama Miktarı (atomca %)	Biriktirilmiş	Vakum, 300 °C, 90 dk.	Ar+%4 H ₂ , 400 °C, 90 dk..
	R_s (Ω/\square)	R_s (Ω/\square)	R_s (Ω/\square)
1	120415,00	175,35	56,63
2	62196,00	290,49	49,64
3	439566,00	483,1	81,10
5	552163,00	475,75	101,13

Çizelge 4.11. Biriktirme koşulları Çizelge 4.6.'da verilen AZO ince film numunelerinde katkılama miktarına ve biriktirme sonrası tavlama koşullarına bağlı olarak FOM değerleri

Katkılama Miktarı (atomca %)	Biriktirilmiş	Vakum, 300 °C, 90 dk.	Ar+%4 H ₂ , 400 °C, 90 dk.
	φ_{TC} (Ω^{-1})	φ_{TC} (Ω^{-1})	φ_{TC} (Ω^{-1})
1	$3,02 \times 10^{-6}$	$1,58 \times 10^{-3}$	$6,43 \times 10^{-3}$
2	$2,68 \times 10^{-6}$	$0,47 \times 10^{-3}$	$3,78 \times 10^{-3}$
3	$8,76 \times 10^{-7}$	$0,72 \times 10^{-3}$	$6,78 \times 10^{-3}$
5	$9,14 \times 10^{-7}$	$0,73 \times 10^{-3}$	$2,98 \times 10^{-3}$

Yukarıda verilen açıklamalardan da anlaşılacağı üzere, biriktirilmiş filmlerde, oksijen atmosferi ve 450 °C gibi yüksek bir sıcaklığın kullanılması nedeniyle, tane sınırlarında kimyasal olarak bağlanmış oksijenler oluşmakta ve bunlar tane sınırlarında yük taşıyıcı iletimini engellemektedir. Vakum ya da indirgen atmosferde tavlama ile tane sınırları ve filmin bulk yapısından oksijen desorpsiyonu gerçekleşmekte, böylece tane sınırındaki bariyer ortadan kalkmakta ve etkin taşıyıcı konsantrasyonu artırılmaktadır. Oksijenin AZO filmlerin iletkenlikleri üzerine negatif etkisi, indirgen atmosferde tavllanmış filmlerin tekrar oksijen altında tavlama ile test edilmiştir. Bu durumda, çok kısa tavlama sürelerinde dahi oksijenin tekrar kimyasal olarak yüzeye absorbe olarak elektriksel dirençte artışa neden olduğu kanıtlanmıştır (Babu ve ark., 2014). Tabii ki tavlama ile düzlemsel direncindeki düşüşün bir diğer önemli nedeni de verici Al⁺³ iyonlarının yer alan şekilde Zn⁺² kanyonları ile yer değişim miktarının artması ve böylece sisteme sağlanan elektronların, serbest taşıyıcı konsantrasyonunu artırmasından kaynaklanmaktadır. Belirli bir değer üzerinde Al-ışılama ise ya taşıyıcı konsantrasyonunu ya da hareketliliğini düşürerek düzlemsel direnci artırmaktadır. Fazladan Al-katkılama sonucunda düzlemsel dirençteki artışın bir başka nedeni de bu fazladan Al'nin film içerisinde iletken olmayan AlO_x kümeciklerini oluşturması, bu kümeciklerin ise elektron vericisi olmak yerine, kristal yapıda düzensizlik ve hatalar ile taşıyıcı tuzaklarına neden olmasıdır (Manouni ve ark., 2006). Dahası, artan Al miktarı, bu çalışmada da kanıtlandığı üzere, tane boyutunu da küçültebilmekte ve bu da taşıyıcı hareketini sınırlandırarak, düzlemsel direncini

artırmaktadır. Bu açılarından bakıldığında, biriktirilmiş ve tavllanmış filmlerde en düşük düzlemsel direnç değerlerinin, atomca % 1 ve 2 Al-katkılandırılmış numunelerde elde edilmesi ve artan Al-katkı miktarı ile iletkenliğin de düşmesi anlaşılabilir bir durumdur.

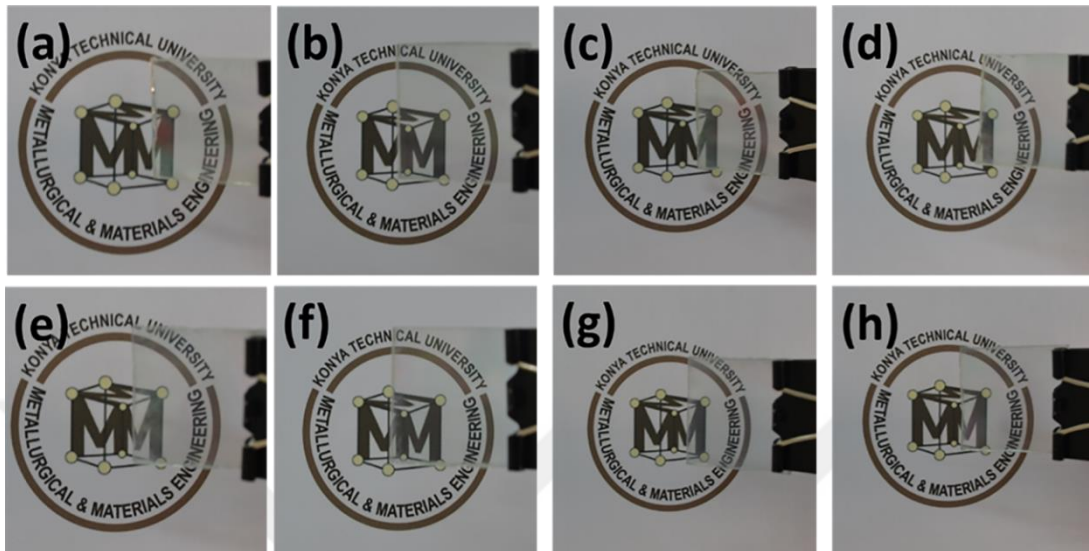
Çizelge 4.11., USP ile farklı miktarlarda Al-katkılandırılarak üretilen AZO filmlerin; biriktirilmiş, 300 °C sıcaklıkta vakum altında ve 400 °C sıcaklıkta Ar+%4 H₂ altında 90 dk. tavlama sonrası FOM (Ω^{-1}) değerlerini vermektedir. Filmlerin FOM (φ_{TC}) değerleri denklem 3.7 kullanılarak hesaplanmıştır. Her ne kadar biriktirilmiş filmlerde ölçülen elektriksel iletkenlik değerleri, pratik açıdan anlamlı olmaktan oldukça uzak olsa da en yüksek FOM değerinin %1 Al-katkılanan numune ile elde edildiği açıktır. Diğer taraftan çizelge bir bütün olarak değerlendirildiğinde, farklı miktarda Al-katkılama için en yüksek değerlere Ar+%4 H₂ ortamında 400 °C ve 90 dk. tavlama sonrası ulaşıldığı görülmektedir. Ar+%4 H₂ ortamında tavlama kendi içinde değerlendirildiğinde, elektriksel açıdan en iletken film, atomca %2 Al-katkılanmış numune olmasına karşın, %1 ve %3 katkılanmış filmlerin ışık geçirgenliğinin daha yüksek olması nedeni ile FOM değerleri bu numuneden daha yüksek çıkmıştır. Bununla birlikte, bu filmlerin düzlemsel dirençleri birbiri ile karşılaştırıldığında, %1, 2 ve 3 Al-katkılanmış filmlerde sırası ile elde edilen değerler 56, 49 ve 81 Ω/\square 'dir. Bu açıdan bakıldığında atomca %3 Al-katkılanan numune tartışma dışında kalmaktadır. Diğer taraftan %1 ve %2 Al-katkılanmış numunelerin hem ışık geçirgenlikleri hem de elektriksel özellikleri benzerdir. Bu nedenle bu numuneler arasından daha anlamlı olanı seçmek için, Al-katkılama açısından %1-2 aralığında filmlerin üretilerek karşılaştırma yapılması oldukça mantıklı gözükmektedir.

Çizelge 4.12. Zn(CH₃CO₂)₂.2H₂O ve 1:3 su:metanol çözeltisi ile AZO ince film üretimi (farklı miktarlarda Al-aşılamanın film özellikleri üzerine etkisi)

Molarite (M)	Altık Sıcaklığı (°C)	Taşıyıcı Gaz Basıncı (bar)	Çözelti Akış Hızı (mL/dk.)	Nozül Altık Arası Mesafe (cm)	Biriktirme Süresi (dk.)	Katkılama Miktarı (%)
0,075	450	0,5	3	25	60	1
						1,25
						1,5
						2

Yukarıda verilen yorumları takiben en iyi özellikleri sağlayacak Al-katkılama miktarının tespitine yönelik olarak, 60 dk.'lık bir biriktirme süresi üzerinden, atomca %1- 1,25- 1,5 ve 2 Al-katkılama deneme biriktirmeleri yapılarak, çıkan sonuçlar değerlendirilmiştir. Bu denemelere ait biriktirme koşulları Çizelge 4.12.'de

verilmektedir. Kaplamaların çözeltilerinde, çinko kaynağı olarak $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$, alüminyum kaynağı olarak da $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ kullanılmıştır. Bu kaplamalar daha sonrasında $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de $Ar+4\% H_2$ altında 90 dk. tavlansmıştır.



Şekil 4.17. Biriktirme koşulları Çizelge 4.12.'de verilen AZO ince film numunelerinin biriktirilmiş a) at. %1 Al, b) at. %1,25 Al, c) at. %1,5 Al, d) at. %2 Al katkılı ve $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de $Ar+4\% H_2$ ortamında 90 dk. tavlansmış hallerinin e) at. %1 Al, f) at. %1,25 Al, g) at. %1,5 Al, h) at. %2 Al katkılı dijital resimleri

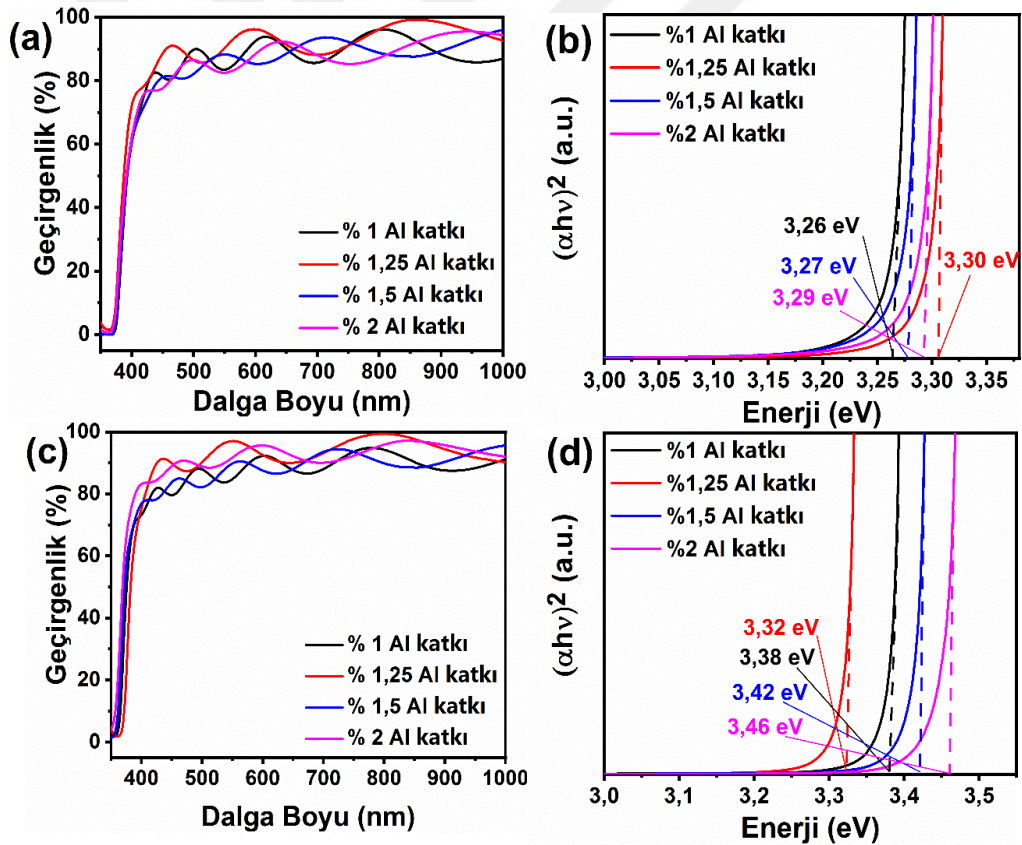
Çizelge 4.12.'de verilen koşullarda üretilen kaplamaların dijital resimleri Şekil 4.17.'de verilmiştir. Bu resimler, tüm filmlerin hem biriktirilmiş hem de tavlansmış halde oldukça saydam ve homojen olduklarını göstermektedir. Bununla birlikte, çıplak göz ile incelemede, özellikle at. %1,25 Al-katkılanmış numunenin (Şekil 4.17 (b) ve (f)) diğerlerine göre hem daha az renklenme sergilediği hem de daha saydam olduğu seçilebilmektedir. Bu numunelere ait optik geçirgenlik verileri Çizelge 4.13. ve Şekil 4.18.'de verilmektedir.

Çizelge 4.13. Biriktirme koşulları Çizelge 4.12.'de verilen AZO ince film numunelerinde katkılama miktarına ve biriktirme sonrası tavlama koşullarına bağlı olarak optik özellikler

Katkılama Miktarı (atomca %)	Biriktirilmiş		Ar+4% H ₂ , 400 °C, 90 dk.	
	E _g (eV)	T _{gör.ort} (%)	E _g (eV)	T _{gör.ort} (%)
1	3,26	85,67	3,38	85,91
1,25	3,30	89,09	3,32	91,21
1,5	3,27	84,15	3,42	86,02
2	3,29	84,64	3,46	90,64

Buradaki değerler, üretilen tüm filmlerin %84 ve üzerinde görünür bölge ortalama ışık geçirgenliğine sahip olduğunu, ayrıca tavlama ile bu değer az bir miktar da olsa yukarıya çekilebildiğini göstermektedir. Görüleceği üzere hem biriktirilmiş hem de tavlansmış durumda en saydam film atomca %1,25 Al-katkılandırılmış filmidir.

Bu numunenin biriktirilmiş halde 400-700 nm dalga boyu aralığında ortalama yüzde ışık geçirgenliği %89,09 olarak ölçülmüş iken, tavlama sonrası bu değer %91,21'e yükselmiştir. Tavlama ile birlikte görünür bölge ışık geçirgenliğinde yüzdece oran olarak en fazla iyileşme sağlanan film ise atomca %2 Al-katkılı numune olmuştur. Bu filmin tavlama işlemi ile birlikte optik bölge ortalama geçirgenliği %84,64'ten %90,64 değerine çıkmıştır. Yukarıda 90 dk. biriktirilerek üretilen filmlere kıyasla, beklenildiği üzere, bu 60 dk. süre ile biriktirilen filmler görünür bölgede daha saydam davranmaktadır. Dahası, yasak band aralığı değerleri de artan Al-miktarını takip edecek şekilde mavi kayma göstermektedir. Burada istisna davranan numune atomca %1,25 Al-katkılanan numune olmuştur. Bu durumun, bu film için biriktirilmiş ve tavllanmış durumda optimum miktarda $Al^{+3} - Zn^{+2}$ yer değiştirmesinden kaynaklandığı düşünülebilir. Nitekim elektriksel özellik incelemesi de bu sonucu desteklemektedir. Bu konudaki değerlendirmeler, aşağıda sergilenen Çizelge 4.14. üzerinden verilmektedir.



Şekil 4.18. Biriktirme koşulları Çizelge 4.12’de verilen AZO ince film numunelerinin; a) biriktirilmiş durumda % geçirgenlik ve b) ilgili Tauc çizimleri ve yasak bant aralığı değerleri, c) $Ar+0,4 H_2$ altında tavlama sonrası % geçirgenlik ve d) ilgili Tauc çizimleri ve yasak bant aralığı değerleri

Çizelge 4.14. Biriktirme koşulları Çizelge 4.12.'de verilen AZO ince film numunelerinde katkılama miktarına ve biriktirme sonrası tavlama koşullarına bağlı olarak elektriksel özellikler ve FOM değerleri

Katkılama Miktarı (atomca %)	Biriktirilmiş	Ar+%4 H₂, 400 °C, 90 dk.	Biriktirilmiş	Ar+%4 H₂, 400 °C, 90 dk.
	R_S (Ω/□)	R_S (Ω/□)	φ_{TC} (Ω⁻¹)	φ_{TC} (Ω⁻¹)
1	215430	29,45	7,74x10 ⁻⁷	6,37 x10 ⁻³
1,25	202445	27,67	35,31 x10 ⁻⁷	1,274x10 ⁻²
1,5	584461	41,28	4,87x10 ⁻⁷	8,16 x10 ⁻³
2	790699	34,78	1,82x10 ⁻⁷	1,195 x10 ⁻²

Çizelge 4.14. bu filmlerin biriktirilmiş ve tavllanmış durumda düzlemsel dirençlerini vermektedir. Buradaki, atomca %1,0 ve %2,0 Al-katkılanmış filmlerin, biriktirilmiş haldeki düzlemsel direnç değerleri ile yukarıda aynı oranda Al-katkılanarak üretilen ama 90 dk. boyunca biriktirilen ince filmlerin düzlemsel dirençleri karşılaştırıldığında, mevcut filmlerin düzlemsel dirençlerinin daha yüksek olduğu görülebilir. Bu durum 60 dk. ile 90 dk. biriktirme süreçlerinde film kalınlıkları arasında bir farkın oluştuğunu göstermesi açısından oldukça önemlidir. Dolayısı ile 60 dk. süre ile biriktirilen numunelerin, 90 dk. süre ile biriktirilen numunelerden daha ince oldukları kabulü yapılabilir. Diğer taraftan, at. %1,0-2,0 aralığında Al-katkılama ile üretilen AZO ince filmlerin tavlama sonrası düzlemsel dirençleri, 90 dk.'lık filmlerin tavlama sonrası düzlemsel dirençlerine kıyasla daha düşük şekilde tespit edilmiştir. Bu durum optimum aşılama oranına bağlanabilir gibi görünmekle birlikte, her iki denemedeki at. %1,0 ve %2,0 Al-katkılanmış olanlar kıyaslandığında, yine de daha az sürede biriktirilen filmlerin, yani daha ince olan filmlerin, daha iyi elektriksel iletkenlik gösterdikleri ortaya çıkmaktadır. Dolayısı ile bu noktada bir çelişki oluşmaktadır. Bu çelişkinin iki sebebi bulunmaktadır. Bunlardan ilki, tez çalışması sürecinde birkaç kez yenilenen nozülün gösterdiği performans farklılığıdır. Kullanılan nozül, belirli bir süre sonra uygun aeresol üretememeye başlamakta ve biriken filmlerin özellikleri de bu durumdan kötü yönde etkilenmektedir. Diğer sebep ise bir tahmin şeklinde ve 90 dk.'da biriktirilen filmlerin hem ısıtma hem de biriktirme süresi açısından, 60 dk.'da üretilen filmlere kıyasla, 450 °C sıcaklıkta çok daha fazla zaman geçirmesi ve belki de filmlerin elektriksel özelliklerini olumsuz etkileyebilecek, örneğin tane sınırlarına çökelen bazı bileşenlerin bu filmlerde daha yüksek miktarda oluşması ihtimaline dayandırılmaktadır. Tabi ki bu ayrıca araştırılıp kanıtlanmaya muhtaç bir tahmindir.

Çizelge 4.14. filmlere ait düzlemsel direnç değerlerine ilaveten, bu filmler ile ulaşılabilen FOM değerlerini de sergilemektedir. Çizelge bir bütün olarak değerlendirildiğinde, farklı miktarda Al-katkılama için en yüksek değerlere Ar+%4 H₂

ortamında, 400 °C’de tavlama sonrası ulaşıldığı görülmektedir. Ar+%4 H₂ ortamında tavlama kendi içinde değerlendirildiğinde, elektriksel olarak en iletken filme at. %1,25 Al-katkılama ile ulaşılmış olmasına rağmen, en yüksek FOM değerinin at. %1 Al-katkılanmış numune için hesaplandığı görülmektedir. Tabiki bu sonuç yukarıda da belirtildiği üzere, filmlerin optik geçirgenlikleri arasındaki farktan kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan, bu numunelerin hepsi de ortalama % ışık geçirgenliği açısından pek çok uygulamada yeterli görülebilecek %75 değerinin oldukça üzerinde bir performans sergilemiştir. Bununla birlikte, bu filmlerin düzlemsel dirençleri birbiri ile karşılaştırıldığında, atomca %1, 1,25, 1,5 ve 2 Al-katkılanmış filmlerde sırası ile elde edilen değerler 29,45, 27,67, 41,28 ve 34,78 Ω/□ olmuştur. Bu açıdan bakıldığında, zaten tüm koşullarda yeterli seviyede optik geçirgenlik sağlanabildiğinden, elektriksel iletkenlik açısından daha iyi olan numune seçilmiş ve bundan sonraki süreçte tüm AZO filmlerin atomca %1,25 Al katkılandırılarak üretilmesine karar verilmiştir.

Çizelge 4.15. AZO ince film üretiminde farklı Zn ve Al kaynakları ile çözücü ve altlık sıcaklıklarının film özellikleri üzerine etkisi

Molarite (M)	Altlık Sıcaklığı (°C)	Taşıyıcı Gaz Basıncı (bar)	Çözelti Akış Hızı (mL/dk.)	Nozül Altlık Arası Mesafe (cm)	Biriktirme Süresi (dk.)	Katkılama Miktarı (at. %)
Zn-asetat, Al-klorür, 1:3 su:metanol						
0,075	450	0,5	3	25	60	1,25
	400					
	350					
Zn-asetat, Al-klorür, 1:3 su:propanol						
0,075	450	0,5	3	25	60	1,25
	400					
	350					
Zn-asetat dihidrat, Al-nitrat, Su						
0,075	450	0,5	3	25	60	1,25

Bu tespit sonrasında, mevcut optik ve elektriksel değerlerin daha da geliştirilebilmesi adına hem çinko kaynağı hem de çözücü tipi değiştirilerek denemeler yapılmıştır. Bu denemelerden ikisinde, çinko kaynağı olarak Zn(OOCCH₃)₂ ve at. %1,25 Al-katkılama içinse yine AlCl₃.6H₂O’ten faydalanılmıştır. Bu başlangıç bileşenleri su:metanol ve su:propanol içerisinde çözdürüldükten sonra diğer tüm parametreler sabit tutularak biriktirme sıcaklığının film özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Bir diğer denemede ise çinko kaynağı olarak Zn(CH₃CO₂)₂.2H₂O ve alüminyum kaynağı olarak Al(NO₃)₃.9H₂O kullanılmış ve bunlar saf su içerisinde çözdürülerek 450 °C altlık sıcaklığındaki camlar üzerinde biriktirilmiştir. Bu şekilde,

farklı başlangıç bileşenleri ve çözücülerin hangi altlık sıcaklığında daha kaliteli filmler üretilbileceği belirlenmiştir. Çizelge 4.15., bu filmlerin biriktirme parametrelerini özetlemektedir. Üretilen tüm ince filmler 400 °C'de Ar+%4 H₂ altında 90 dk. tavlansmıştır.

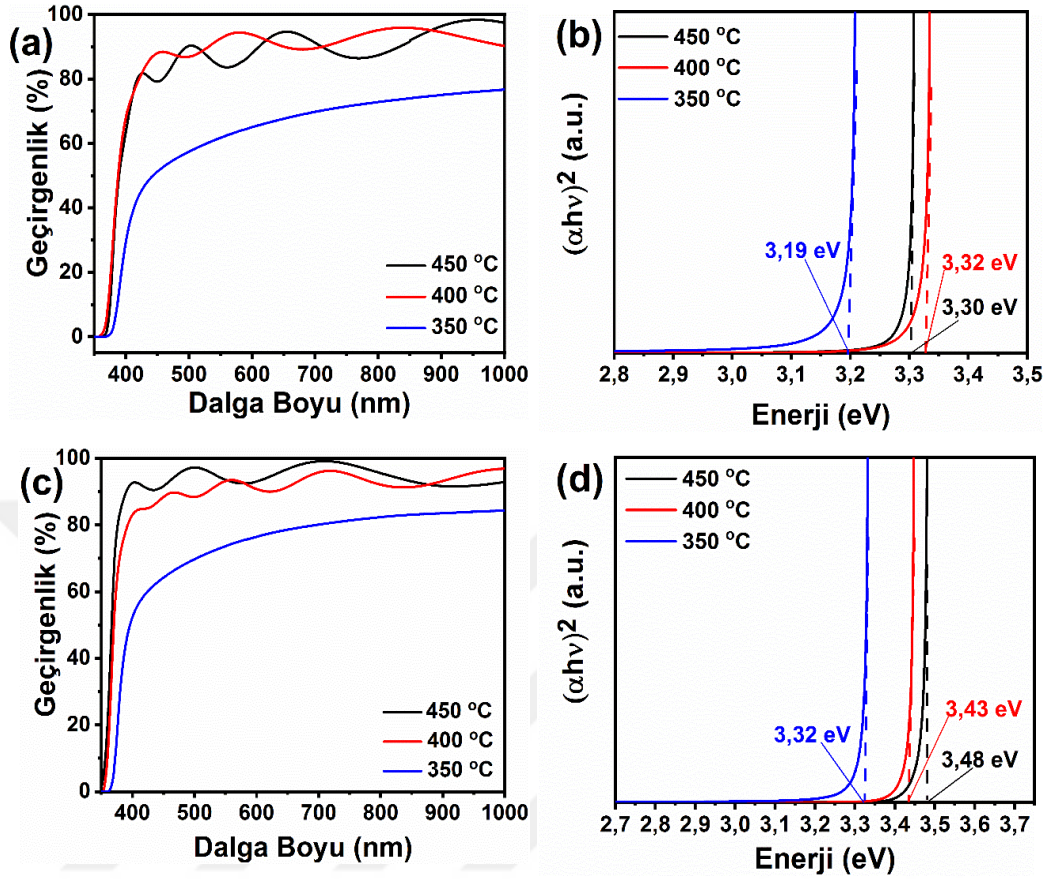
Çizelge 4.16. Biriktirme koşulları Çizelge 4.15.'te verilen, Zn(OOCCH₃)₂ ve su:metanol kullanılarak üretilen AZO ince filmlerin biriktirilmiş ve tavlansmış halde optik ve elektriksel özellikleri ile FOM değerleri

Sıc. (°C)	Birikt.		Ar+%4 H ₂ , 400 °C, 90 dk.		Birikt.	Ar+%4 H ₂ , 400 °C, 90 dk.		Birikt.	Ar+%4 H ₂ , 400 °C, 90 dk.	
	E _g (eV)	T _{gör,ort} (%)	E _g (eV)	T _{gör,ort} (%)		R _S (Ω/□)	R _S (Ω/□)		φ _{TC} (Ω ⁻¹)	φ _{TC} (Ω ⁻¹)
450	3,30	86,73	3,48	94,66	234712	35,82	7,54 x10 ⁻⁷		1,425 x10 ⁻²	
400	3,32	88,79	3,43	90,32	15512	20,82	2,95 x10 ⁻⁵		2,349 x10 ⁻²	
350	3,19	59,46	3,32	71,33	1334157	36,33	5,99 x10 ⁻⁹		1,31 x10 ⁻³	

Zn-kaynağı olarak Zn(OOCCH₃)₂'nin hacimce 1:3 su:metanol karışımında çözüldürülmesi ile, farklı altlık sıcaklıklarında üretilen AZO ince filmlere ait optik özellikler Şekil 4.19.'da sergilenmektedir. Ölçüm ve hesaplamalara ait sayısal değerler Çizelge 4.16.'dan da takip edilebilir. Buradan elde edilen AZO ince filmler, 450 ve 400 °C altlık sıcaklıklarının kullanılması durumunda görünür bölgede %75'ten fazla geçirgenlik değerleri sağlarken, (%86,73 ve %88,79 biriktirilmiş, %94,66 ve %90,32 tavlama sonrası), 350 °C altlık sıcaklığında üretilen filmde bu değerler sırası ile %59,46 ve %71,33 olarak kaydedilmiştir. Ayrıca en düşük E_g değeri de bu sıcaklıkta üretilen filmde ve 3,19 eV olarak bulunmuştur. Yine, önceki denemelerle uyum içerisinde, tavlama ile birlikte tüm numunelerde yasak bant aralığı değerinde belirli bir artış, burada da gözlemlenmiştir. 450, 400 ve 350 °C altlık sıcaklıkları için E_g değerleri sırasıyla 3,48, 3,43 ve 3,32 eV olarak hesaplanmıştır. Bu tespitler, saydam ısıtıcı olarak kullanılması planlanan bir kaplamanın üretiminde, mevcut çözelti özellikleri kapsamında, 350 °C altlık sıcaklığı kullanımının uygun olmadığını göstermektedir. Buna ilaveten, tavlansmış numuneler birbirleri ile karşılaştırıldıklarında, optik geçirgenlik açısından, en anlamlı biriktirme sıcaklığının 450 °C olduğu ortaya çıkmaktadır.

Bu ince filmler için, Çizelge 4.16.'da sergilenen elektriksel özellikler incelendiğinde, biriktirilmiş ve tavlama sonrası durumdaki düzlemsel dirençleri açısından, 400 °C altlık sıcaklığında biriktirilen numunenin en iyi değerleri sergilediği görülmektedir. Benzer şekilde bu çizelgede sergilenen FOM değerleri de, yine en

yüksek başarımlı ölçütü değerinin, 400 °C altlık sıcaklığında üretilen filmde elde edildiğini göstermektedir.

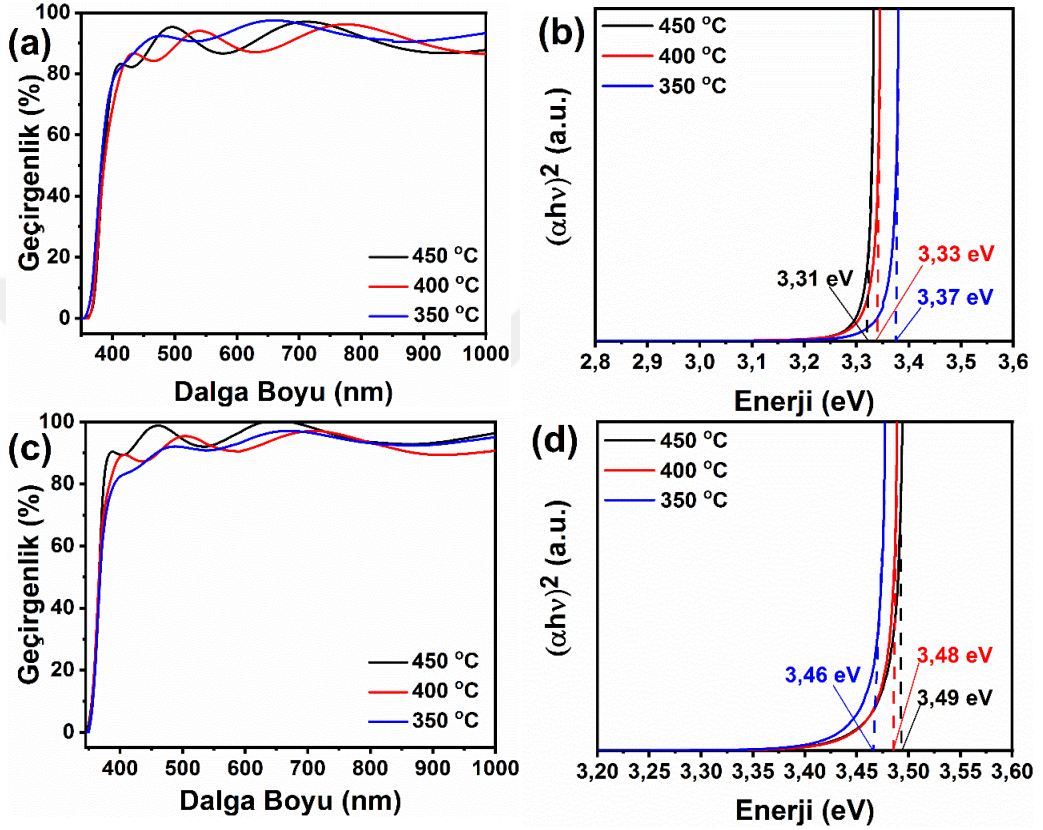


Şekil 4.19. Biriktirme koşulları Çizelge 4.15.'te verilen, $Zn(OOCCH_3)_2$ ve 1:3 su:metanol çözeltisinden üretilen AZO ince film numunelerinin; a) biriktirilmiş durumda % geçirgenlik ve b) ilgili Tauc çizimleri ve yasak bant aralığı değerleri, c) $Ar+4\% H_2$ altında tavlama sonrası % geçirgenlik ve d) ilgili Tauc çizimleri ve yasak bant aralığı değerleri

Bu tespitlerden sonra, yukarıda da belirtildiği üzere kullanılan çözücünün film özelliklerine etkisini irdelemek için metanol, propanol ile değiştirilmiş ve Çizelge 4.15.'de verilen şartlar kullanılarak, 3 ayrı altlık sıcaklığında biriktirme denemeleri yapılmıştır. UV-vis spektrofotometre ölçümleri sonucunda elde edilen optik özellikler bu filmler için Şekil 4.20. ve Çizelge 4.17.'de sergilenmiştir.

Su:metanol karışım çözücüsü kullanılarak üretilen AZO ince filmlerin optik özellikleri ile kıyaslandığında, su:propanol çözücüsü kullanılması durumunda dikkat çeken en önemli nokta, 350 °C altlık sıcaklıklarında dahi üretilen filmlerin optik geçirgenliğinin oldukça yüksek olmasıdır. Hatta, Çizelge 4.15.'te verilen koşullarda biriktirilmiş ince filmler arasında en yüksek optik geçirgenlik değeri, %92,28 olarak 350 °C'de su:propanol çözücüsü kullanılarak üretilen filmler için kaydedilmiştir. Diğer taraftan tavlama sonrası, bu filmin optik geçirgenliğinde bir iyileşme olmamış ve en yüksek değer %96,26 ile 450 °C altlık sıcaklığında biriktirilen filmde elde edilmiştir.

Filmlerin yasak bant aralığı değerleri de biriktirilmiş durumda düşen sıcaklık ile artarken, tavlama sonrası aynı su:metanol kullanılan numunelerde olduğu gibi artan altlık sıcaklığı ile orantılı şekilde değişim göstermiştir. Bu açıdan bir değerlendirme yapıldığında, görünür bölge ortalama ışık geçirgenliği açısından, AZO filmlerin üretiminde su:metanol yerine su:propanol karışım çözücüsünün kullanımı daha avantajlı görünmektedir.



Şekil 4.20. Biriktirme koşulları Çizelge 4.15.'te verilen, $Zn(OOCCH_3)_2$ ve 1:3 su:propanol çözeltisinden üretilen AZO ince film numunelerinin; a) biriktirilmiş durumda % geçirgenlik ve b) ilgili Tauc çizimleri ve yasak bant aralığı değerleri, c) $Ar+4\%H_2$ altında tavlama sonrası % geçirgenlik ve d) ilgili Tauc çizimleri ve yasak bant aralığı değerleri

Çizelge 4.17. Biriktirme koşulları Çizelge 4.15.'te verilen, $Zn(OOCCH_3)_2$ ve su:propanol kullanılarak üretilen AZO ince filmlerin biriktirilmiş ve tavllanmış halde optik ve elektriksel özellikleri ile FOM değerleri

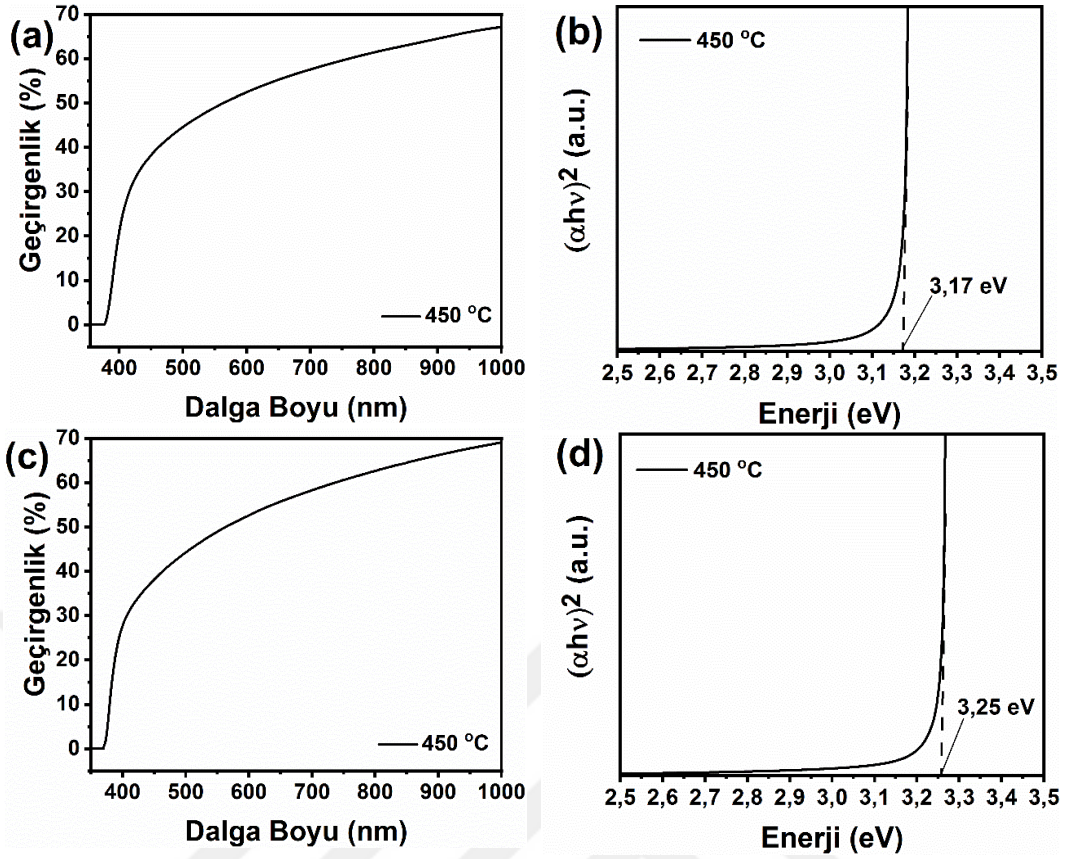
Sıc. (°C)	Birikt.		$Ar+4\%H_2$, 400 °C, 90 dk.		Birikt.	$Ar+4\%H_2$, 400 °C, 90 dk.		
	E_g (eV)	$T_{gör,ort}$ (%)	E_g (eV)	$T_{gör,ort}$ (%)		R_S (Ω/\square)	ϕ_{TC} (Ω^{-1})	ϕ_{TC} (Ω^{-1})
450	3,31	89,90	3,49	96,26	83845	38,04	$3,39 \times 10^{-6}$	$1,218 \times 10^{-2}$
400	3,33	88,13	3,48	92,38	83951	42,77	$6,21 \times 10^{-6}$	$1,004 \times 10^{-2}$
350	3,37	92,28	3,46	92,08	226088	38,98	$1,74 \times 10^{-6}$	$9,77 \times 10^{-3}$

Çizelge 4.17. bu filmlere ait elektriksel özellik ve FOM değerlerini de göstermektedir. Her ne kadar yukarıda verilen optik özellikler, su:propanol ile üretilen

filmlerin, su:metanol ile üretilen filmlerden daha iyi olduklarını ortaya koysa da, elektriksel özellikleri karşılaştırıldığında, su:metanol kullanımının daha iyi sonuçlar verdiği görülebilir. Çizelge 4.16. ve 4.17.'deki değerlerin takip edilmesi durumunda, tüm altlık sıcaklıkları için su:metanol kullanılarak üretilen filmlerin, tavlama sonrası düzlemsel dirençlerinin, su:propanol kullanılan filmlere göre daha üstün olduğu anlaşılabilir. Hatta, su:metanol kullanılarak 400 °C altlık sıcaklığında üretilen filmin düzlemsel direnci, su:propanol ile üretilen tüm filmlerden neredeyse %100'e yakın oranda daha düşük şekilde elde edilebilmiştir. Bununla birlikte, su:propanol ile üretilen filmlerin yüksek değerde optik ışık geçirgenliği sergilemesi, filmlerin sahip olduğu FOM değerlerini yukarı çekmiştir. Fakat, su:metanol kullanılarak 400 °C altlık sıcaklığında üretilen filmin FOM değeri, hala diğer tüm numunelerin değerlerinden daha yukarıdadır.

Bu aşamada son olarak, alkol içermeyen yani çözücü olarak sadece saf suyun kullanımı ile bir deneme daha yapılmıştır. Biriktirme işlemlerine, yukarıda diğer çözücülerde olduğu gibi 450 °C altlık sıcaklığı ile başlanmış ve Çizelge 4.15.'te verilen şartlar altında, çinko kaynağı olarak $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ ve alüminyum kaynağı olarak $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ kullanımı ile, AZO ince filmler cam altlıklar üzerinde biriktirilmiştir. Şekil 4.21. ve Çizelge 4.18.'de verilen optik özellikler, çözücü olarak su kullanımı ile 450 °C altlık sıcaklığında üretilen filmin hem biriktirilmiş hem de tavllanmış halde %50'nin altında görünür bölge geçirgenliği nedeni ile tez çalışmasında hedeflenen değerleri sağlayamadığını göstermektedir. Bu nedenle su çözücüsü ile hazırlanmış çözeltilerden daha düşük altlık sıcaklığında ince film üretimlerinden vazgeçilmiştir.

Yine de bu filmin elektriksel özellikleri, biriktirilmiş ve tavllanmış hal için ölçülmüş ve değerler Çizelge 4.18.'de gösterilmiştir. Optik geçirgenliğindeki olumsuzluğun tersine, bu filmin tavlama sonrası elektriksel iletkenliği oldukça yüksek bir değerdedir. Öyle ki, ölçülen $22,89 \Omega/\square$ değerindeki düzlemsel direnç, farklı altlık sıcaklıklarında su:propanol çözücü kullanılarak üretilen filmlerin hepsinden, su:metanol kullanılarak üretilen filmler için 350 °C ve 450 °C altlık sıcaklığında üretilenlerden daha düşüktür. Fakat daha önceden de belirtildiği üzere optik özelliklerinin kötü olması, AZO filmlerin üretiminde sadece su kullanımı ihtimalini devre dışı bırakmıştır. Bununla birlikte, maliyet göz ardı edildiğinde, daha yüksek altlık sıcaklıkları kullanımı durumunda su ile hazırlanan numunelerin de yeterli optik özellikler sağlayabileceğini belirtmekte yarar vardır.

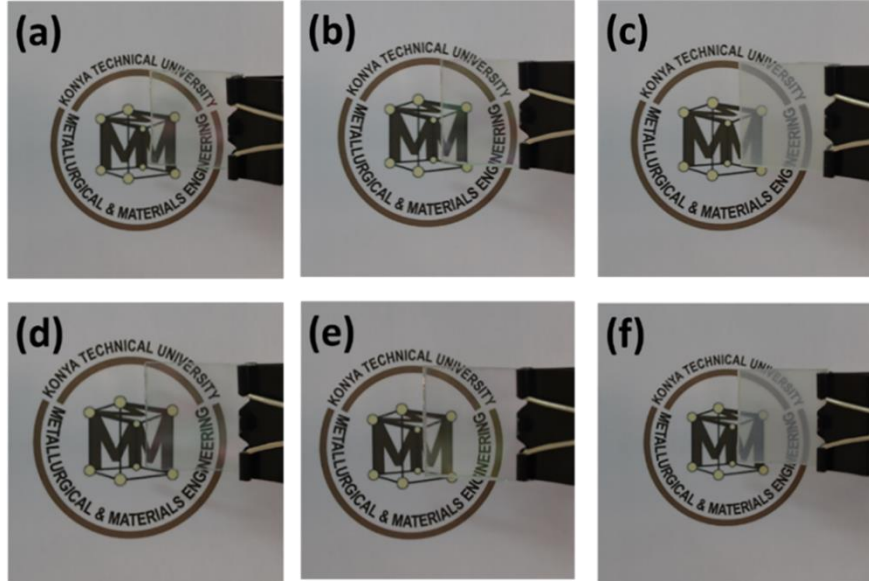


Şekil 4.21. Biriktirme koşulları Çizelge 4.15.'te verilen, $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ve saf su çözeltisinden üretilen AZO ince film numunelerinin; a) biriktirilmiş durumda % geçirgenlik ve b) ilgili Tauc çizimi ve yasak bant aralığı değeri, c) $Ar+4\% H_2$ altında tavlama sonrası % geçirgenlik ve d) ilgili Tauc çizimi ve yasak bant aralığı değeri

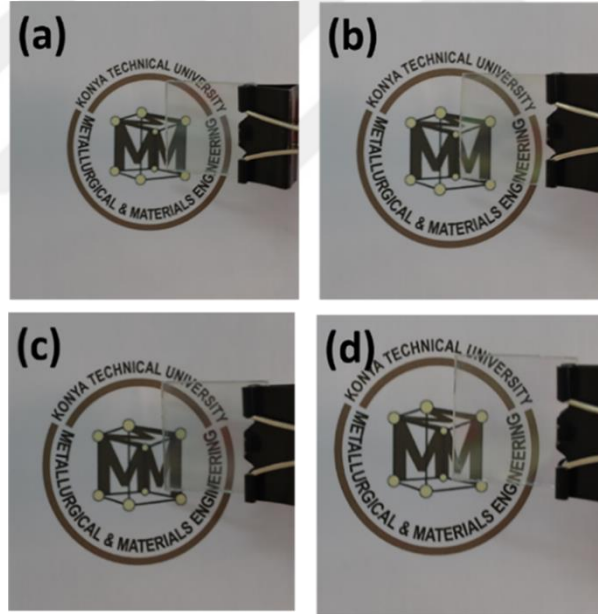
Çizelge 4.18. Biriktirme koşulları Çizelge 4.15.'te verilen, $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ve su kullanılarak üretilen AZO ince filmlerin; biriktirilmiş ve tavllanmış halde optik ve elektriksel özellikleri ile FOM değerleri

Sıcaklık (°C)	Birikt.		Ar+%4 H ₂ , 400 °C, 90 dk.		Birikt.	Ar+%4 H ₂ , 400 °C, 90 dk.
	E _g (eV)	T _{gör,ort} (%)	E _g (eV)	T _{gör,ort} (%)		
450	3,17	46,91	3,25	47,31	141803	22,89

Bu değerlendirmelerin ardından, Çizelge 4.15.'te verilen şartlar altında üretilen ve ardından 400 °C sıcaklıkta 90 dk. boyunca $Ar+4\% H_2$ atmosferinde tavlanan ince film numunelerin dijital resimlerini incelemekte de fayda vardır. Şekil 4.22., 450 °C sıcaklıkta üretilen ve sonrasında tavlanan numunelerin dijital görüntülerini sergilemektedir. Hem biriktirilmiş hem de tavllanmış halde renklenme ve saydamlık açısından değerlendirildiğinde, yukarıda da bahsedildiği üzere su çözücü ortamında hazırlanan çözeltilerden biriktirilen filmlerin (Şekil 4.22. (c) ve (f)) saydam ısıtıcı uygulamaları için faydalı olamayacağı açıkça görülmektedir. Diğer çözücüler için, optik açıdan çıplak gözle bir ayırım yapabilmek pek mümkün görünmemektedir.



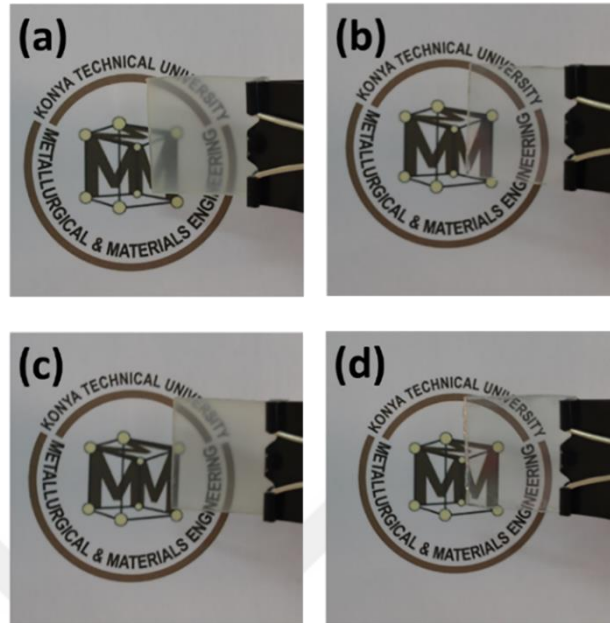
Şekil 4.22. Atomca %1,25 Al-katkılı ve 450 °C altlık sıcaklığında, farklı çözücüler kullanılarak üretilen AZO filmlerin dijital görüntüleri; biriktirilmiş halde a) su:metanol, b) su:propanol, c) su ve tavlama sonrası d) su:metanol, e) su:propanol, f) su



Şekil 4.23. Atomca %1,25 Al-katkılı ve 400 °C altlık sıcaklığında, farklı çözücüler kullanılarak üretilen AZO filmlerin dijital görüntüleri; biriktirilmiş halde a) su:metanol, b) su:propanol ve tavlama sonrası c) su:metanol, d) su:propanol

400 °C altlık sıcaklığında üretilen filmlerin, biriktirilmiş ve tavllanmış hallerinin dijital resimleri Şekil 4.23.'te sunulmuştur. Yukarıda verilen ölçümler sonucunda, bu numunelerin optik geçirgenlik değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu da düşünüldüğünde, çıplak gözle buradaki görüntüler arasında bir ayrım yapılamamaktadır.

Ancak su:propanol kullanılan numunenin biriktirilmiş halinin diğerlerinden bir miktar daha fazla renklenme gösterdiği söylenebilir.



Şekil 4.24. Atomca %1,25 Al-katkılı ve 350 °C altlık sıcaklığında, farklı çözücüler kullanılarak üretilen AZO filmlerin dijital görüntüleri; biriktirilmiş halde a) su:metanol, b) su:propanol ve tavlama sonrası c) su:metanol, d) su:propanol

Şekil 4.24. yine su:metanol ve su:propanol çözücülerini kullanılarak 350 °C altlık sıcaklığında biriktirilen ve sonrasında tavlanan AZO filmlerin dijital resimlerini göstermektedir. Yukarıda verilen optik özellikler tartışmasından da hatırlanacağı üzere, çözücü olarak su:metanol kullanımını durumunda, bu altlık sıcaklığında üretilen filmlerin ışık geçirgenliği görünür bölgede %60-70 seviyelerine inmekte, fakat su:propanol çözücüsü kullanımında %90 üzerinde geçirgenlik elde edilebilmektedir. Bu fark şeklindeki resimlerden de açıkça görülebilmektedir. Diğer taraftan, propanol kullanılarak üretilen filmlerde, yüksek ışık geçirgenliğine rağmen belirgin bir renklenmenin olduğunu ayrı da belirtmekte fayda vardır.

Literatürde, USP ile AZO üretiminde farklı çözücülerin kullanımını esas alan çalışmalar mevcuttur (Ma ve Lee, 2000a; Kenanakis ve ark., 2014; Athma ve ark., 2017). Nitekim, saf su, saf metanol ve farklı oranlarda su:metanol optimizasyon çalışmalarından da bahsedilmiştir. Bu tez çalışmasında yapılan denemeler, AZO üretiminde en uygun çözücünün hacimce 1:3 oranında su:metanol karışımı olduğunu ortaya koymuştur. Farklı çözücüler ile film üretiminde, çözücünün yoğunluğuna bağlı olarak nozülün damlacık üretme kapasitesi, altlığa püskürtülen aerosolün akış hızı, mesafe ve altlık sıcaklığına bağlı dekompozisyonu ve altlık üzerindeki piroliz

reaksiyonları, finalde oluşacak filmin tüm özelliklerini etkilemektedir. Maliyet ya da çevresel kaygılar ön plana çıkarılır ise çözücü olarak sadece su kullanımı avantaj olarak görülebilse de optik açıdan değerlendirildiğinde su kullanımı sırasında genel olarak daha yüksek altlık sıcaklıklarına çıkılması gerektiği de göz önünde bulundurulmalıdır.

Çizelge 4.19. Zn(OOCCH₃)₂ ve su:metanol kullanılarak AZO ince film üretimi (çözelti molaritesinin film özellikleri üzerine etkisi)

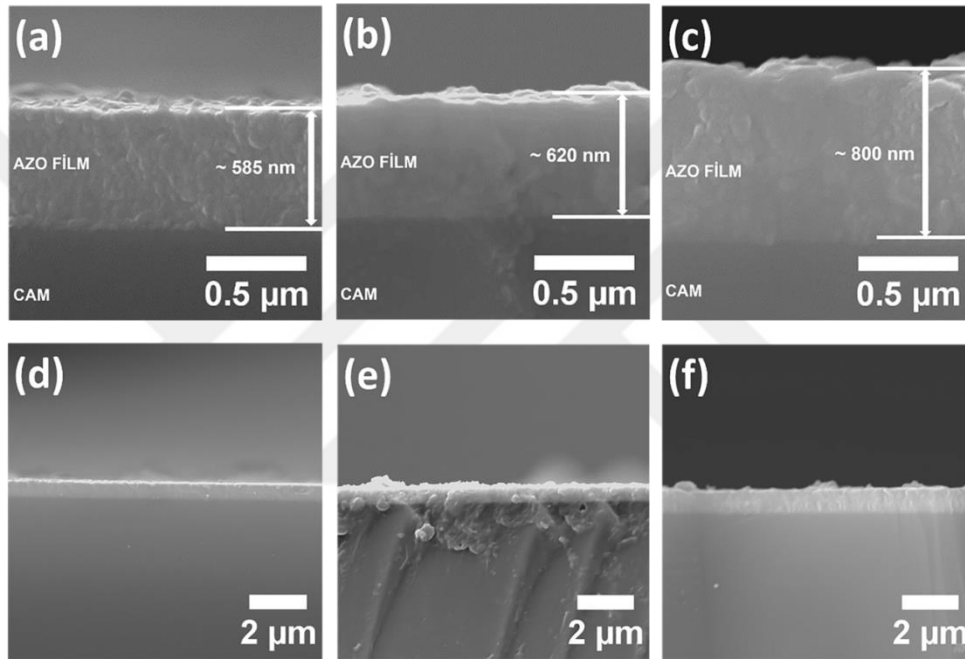
Molarite (M)	Altlık Sıcaklığı (°C)	Taşıyıcı Gaz Basıncı (bar)	Çözelti Akış Hızı (mL/dk.)	Nozül Altlık Arası Mesafe (cm)	Biriktirme Süresi (dk.)	Katkılama Miktarı (at. %)
0,075	400	0,5	3	25	60	1,25
0,10						
0,15						

Nihai film üretim koşullarına karar verilmeden önce, son olarak çözelti konsantrasyonunun ince filmlerin özellikleri üzerine etkisi değerlendirilmiş ve Çizelge 4.19.'da gösterildiği üzere üç ayrı molarite değerinde (0,075, 0,10 ve 0,15 M) hazırlanan çözeltilerden AZO ince filmler üretilerek, karakterizasyona tabi tutulmuştur. Bu denemenin asıl motivasyonu, uygun optik ve elektriksel özellikleri sağlayacak film kalınlığının, molarite ayarlaması yardımıyla daha kısa sürelerde biriktirme ile elde edilip edilemeyeceğidir.

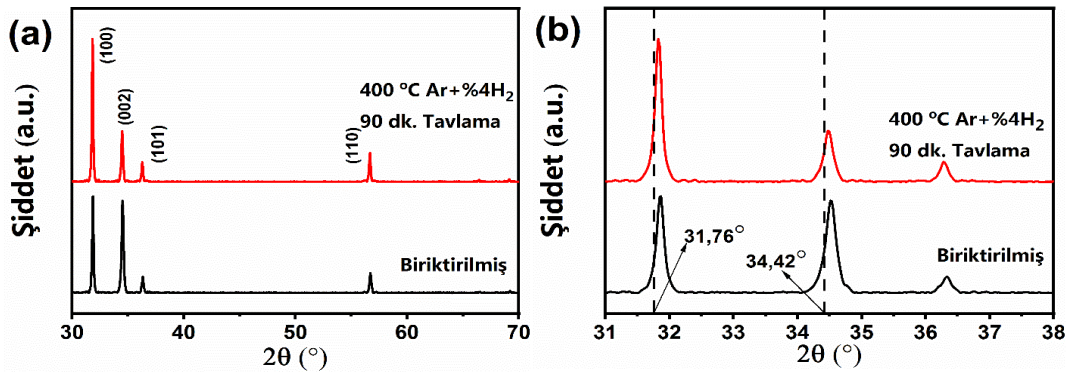
Şekil 4.25. bu sorunun cevabını açık şekilde ortaya koymaktadır. Bu şekilde (a), (b) ve (c)'de gösterilen kırık yüzey SEM görüntüleri, sırası ile 0,075, 0,10 ve 0,15 M'lık çözeltilerden 60 dk.'lık biriktirme süresi sonucunda elde edilen AZO filmlere aittir. Görüldüğü üzere, artan çözelti konsantrasyonu ile birlikte sabit sürede biriken filmlerin kalınlıkları da artmaktadır. Benzer tespitler literatürde de mevcuttur (Joseph ve ark., 2006). Her ne kadar çözelti konsantrasyonunun artışı ile filmlerin kalınlık artışı doğrusal bir ilişki sergilemese de 0,15 M'lık çözelti ile 800 nm'ye varan kalınlıklarda AZO filmler elde edilebildiği görülmektedir. Yine, Şekil 4.25. (d), (e) ve (f)'de verilen ve sırasıyla 0,075, 0,10 ve 0,15 M'lık çözeltilerden elde edilen filmlerin kırık yüzey genel görüntüleri de biriktirmenin geniş alanlarda oldukça homojen kalınlıkta yapılabildiğini ortaya koymaktadır.

En yüksek değerde film kalınlığının 0,15 M'lık çözelti ile elde edilmesi sonrası, bu filmin diğer karakterizasyonlarının da gerçekleştirilmesine karar verilmiştir. Şekil 4.26. (a), 0,15 M'lık çözelti kullanılarak üretilen AZO filmin, biriktirilmiş ve tavllanmış hallerinin XRD desenlerini göstermektedir. Desenlerden, yukarıdaki denemelerde elde edilen filmler üzerinde gerçekleştirilen yapısal incelemelerden tamamen bağımsız bir

biçimde, burada filmde (002) yanında, (100) yönlenmesinin de tercih edildiği anlaşılmaktadır. Hatta bu durum, tavlama işleminden sonra daha da baskın hale gelmektedir. Şekilde görüldüğü üzere, tavlama ile birlikte özellikle (100) pikinin şiddetinde ciddi oranda bir artış meydana gelmektedir. Daha önceden de bahsedildiği üzere, USP ile üretilen filmler genel olarak (002) tercihli yönlenmesi ile büyümektedir. Ancak kalınlıkta artış ya da Al-katkı miktarında kritik sınırın üzerine çıkma durumunda (101) tercihli yönlenmesi görülebilmektedir (Ravichandran ve ark., 2014). Ayrıca, kritik aşılama miktarı limitlerinde, en iyi elektriksel ve optik özelliklerin (002) yönlenmesi ile elde edildiği belirtilmektedir. Bu açıdan, yönlenme ayrı bir öneme de sahiptir.



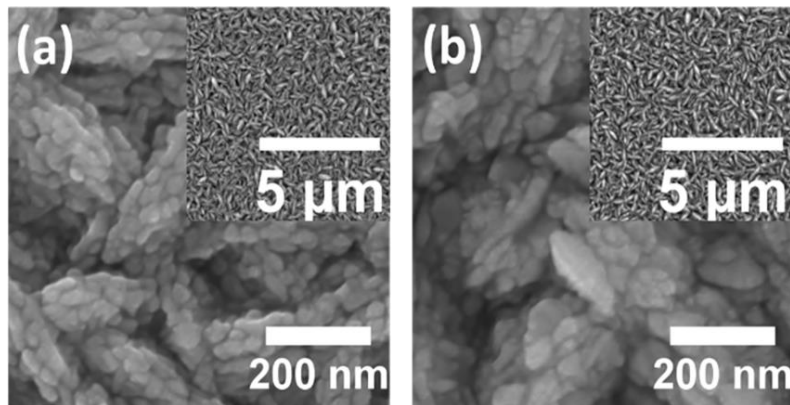
Şekil 4.25. Biriktirme koşulları Çizelge 4.19.'da verilen AZO ince film numunelerinin tavlama öncesi kırık yüzey SEM görüntüleri, yüksek büyütme a) 0,075 M, b) 0,10 M, c) 0,15 M ve genel d) 0,075 M, e) 0,10, M, f) 0,15 M



Şekil 4.26. Biriktirme koşulları Çizelge 4.19.'da verilen ve 0,15 M'lık çözelti kullanılarak üretilen AZO ince film numunelerinin; a) tavlama öncesi ve sonrası XRD paternleri, b) a)'da verilen paternlerde mevcut (100), (002) ve (101) piklerinin büyütülmüş verisi

Şekil 4.26. (b), Al-katkılamaya bağlı olarak AZO'ya ait (100) ve (002) piklerinde, standart ZnO pik pozisyonlarına (kesikli çizgi ve açılal değerler şekil üzerinde verilmektedir) göre sağa kaymayı ve tavlamaya bağlı (100) yönlenmesine geçişi göz önüne sermektedir. Biriktirilmiş halde neredeyse eşit şiddetteki (100) ve (200) pikleri arasındaki oran, tavlama sonrası (100) piki lehine değişmekte ve (002) pikininin şiddeti azalırken, (100) pikininin şiddeti de artmaktadır. Bu gözlem, tavlama ile birlikte hem kristalinite hem de tane boyutunda artışa işaret etmektedir. Nitekim, filmlerin sahip olduğu kristalit boyutları biriktirilmiş halde 32 nm, tavlama sonrası ise yaklaşık 65 nm olarak belirlenmiştir.

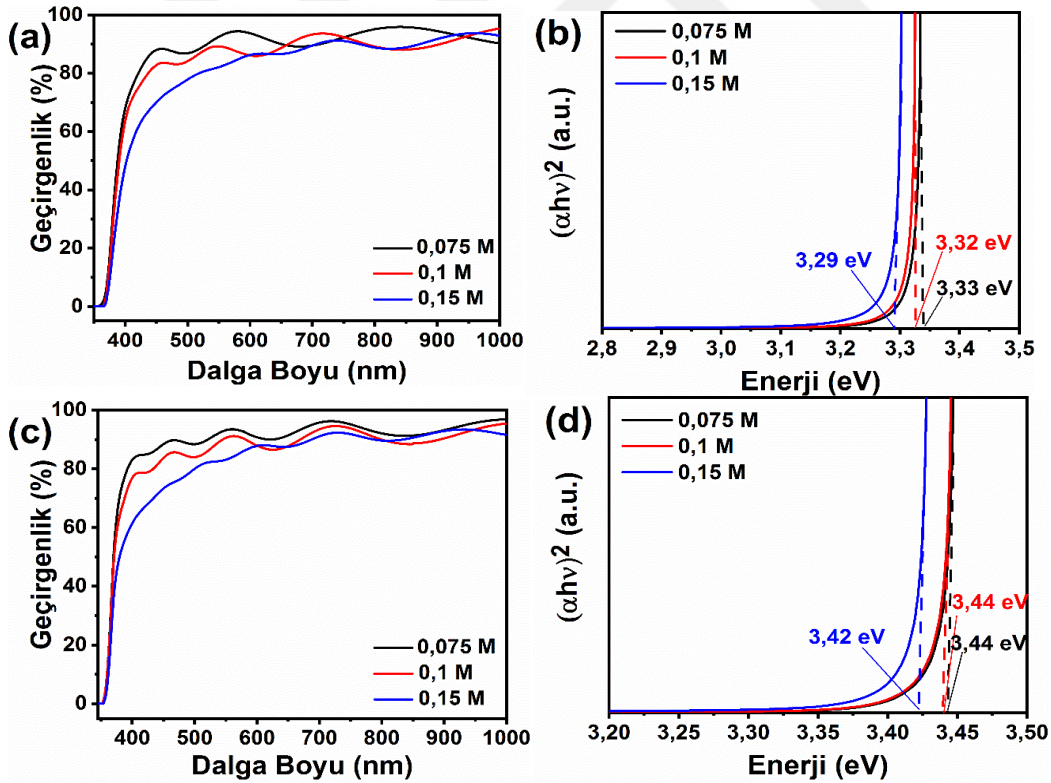
Bu filmlere ait SEM yüzey görüntüleri, biriktirilmiş ve tavllanmış haller için sırası ile Şekil 4.27. (a) ve (b)'de verilmektedir. Biriktirilmiş halin yüzey görüntüsü incelendiğinde, filmin küçük ve birbirine yakın boyuttaki pek çok tanenin bir araya gelmesi ile oluşmuş ve bu nedenle daha büyük boyutlarda mercek ya da disk şeklindeki aglomerelerin iç içe geçmesi şeklinde bir morfolojiye sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bu morfoloji, yine hegzagonal benzeri plakalardan oluşan ve atomca %5 Al-katksı içeren filmin morfolojisine benzese de temelde burada gözlemlenen morfoloji oldukça farklıdır (Bkz. Şekil 4.13. (d) ve (h)). Bu gözlem, başlangıç bileşeni ve konsantrasyon gibi pek çok parametrenin, USP ile film üretiminde tamamen farklı özellikte filmlerin oluşumuna yol açtığını ortaya koymaktadır. Örneğin, etanol çözücü kullanılarak, USP yöntemiyle üretilen ZnO filmlerde, etanol miktarının artması ile birlikte tercihli büyümenin tamamı ile (100)'a döndüğü tespit edilmiş, diğer taraftan bu tarzda büyüyen filmlerin elektriksel iletkenliklerinin (002) yönlenmesinde büyüyenlere nispetle daha iyi olmadığı belirtilmiştir (Krunks ve ark., 2018).



Şekil 4.27. Biriktirme koşulları Çizelge 4.19.'da verilen ve 0,15 M'lık çözelti kullanılarak üretilen AZO ince film numunelerinin; SEM yüzey görüntüleri a) biriktirilmiş b) tavllanmış (iç resimler ilgili numunenin genel görüntüsünü vermektedir)

Tavlama sonrası filmin genel görünümünde ciddi değişimler olmasada, kısmi olarak biriktirilmiş durumdaki küçük ve eş boyutlu tanelerin birleşerek daha büyük taneleri ortaya çıkardığı görülmektedir, Şekil 4.27. (b). SEM görüntüleri üzerinden, en az 50 adet tane ve *Image J* programı yardımı ile filmlerin sahip olduğu tane boyutları, biriktirilmiş halde 39 nm ve tavlama ile kristalit boyutunda artış yönünde bir değişim olduğu tespitini desteklemektedir.

En kalın kesite sahip 0,15 M'lık numune yapısal ve morfolojik olarak ayrıntılı şekilde incelendikten sonra, bu tez çalışmasındaki genel mantık çerçevesinde 0,075, 0,10 ve 0,15 M'lık çözeltilerden üretilen filmler diğer karakterizasyonlara tabi tutulmuştur. Şekil 4.28., bu filmlerin biriktirilmiş ve tavllanmış hallerinin optik özelliklerini sergilemektedir. Görünür bölgede ortalama % geçirgenlik ve ilgili yasak bant aralığı değerleri de Çizelge 4.20.'de sunulmuştur. Şekillerden görüldüğü üzere, molaritenin artması ile birlikte filmlerde $T_{gör,ort}$ değeri azalmaktadır. Bu sonuç, ışıkla etkileşen hacmin çözelti molaritesine bağlı olarak artmasından dolayı zaten beklenen bir durumdur.



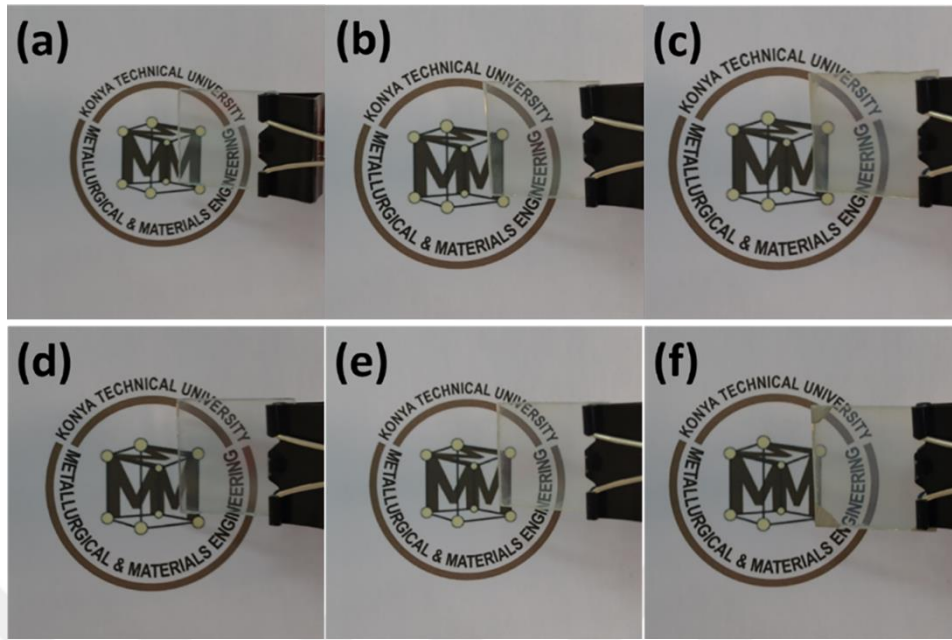
Şekil 4.28. Çizelge 4.19.'da verilen şartlarda farklı molaritedeki çözeltilerden üretilen ve atomca %1,25 Al-katkılı AZO filmlerin; a) biriktirilmiş halde % geçirgenlik ve b) ilgili Tauc çizimleri ve yasak bant aralığı değerleri, c) Ar+4 H₂ altında tavlama sonrası % geçirgenlik ve d) ilgili Tauc çizimleri ve yasak bant aralığı değerleri

Çizelge 4.20. Biriktirme koşulları Çizelge 4.19.'da verilen ve farklı molaritede çözeltilerden üretilen AZO ince filmlerin, biriktirilmiş ve tavllanmış halde optik özellikleri

Molarite	Biriktirilmiş		Ar+H ₂ , 400 °C, 90 dk.	
	E _g (eV)	T _{gör,ort} (%)	E _g (eV)	T _{gör,ort} (%)
0,075	3,33	88,79	3,44	90,32
0,10	3,32	85,37	3,44	86,55
0,15	3,29	79,20	3,42	81,48

0,075, 0,10 ve 0,15 M'luk çözeltiler kullanılarak üretilen filmlerin 400-700 nm arasındaki $T_{gör,ort}$ değerleri sırası ile %88,79, %85,37 ve %79,20 olarak belirlenmiştir. Buna bağlı olarak hesaplanan yasak band aralığı değerleri de Çizelge 4.20.'de 3,33, 3,32 ve 3,29 eV olarak sunulmuştur. Görüleceği üzere, filmlerin yasak bant aralığı değerleri de optik geçirgenlikleri gibi artan kalınlık ile azalmaktadır. Tavlama sonrası, bütün filmlerin $T_{gör,ort}$ değerleri bir miktar artmış ve aynı sıralama ile %90,32 %86,55 ve %81,48 olarak ölçülmüştür. Ayrıca yasak band aralığı değerlerinde de genişleme meydana gelmiştir (3,44, 3,44 ve 3,42 eV). Çünkü daha önce de pek çok kez belirtildiği üzere, tavlama ile birlikte artan taşıyıcı konsantrasyonu ve düşük enerji geçişlerinin engellenmesi Burstein-Moss etkisi gereği optik bant aralığını artırarak kaymaya neden olmaktadır (Kaid ve Ashour, 2007). Burada sunulan optik değerlendirme 0,075, 0,10 ve 0,15 M'luk çözeltilerden üretilen filmlerin, çözelti molaritesinin kontrolü ile kalınlığının ve buna bağlı olarak ışık geçirgenliğinin de kontrol edilebildiğini göstermektedir. Dahası, tüm çözelti konsantrasyonlarında üretilen filmler, saydam ısıtıcılar için belirlenen hedef ışık geçirgenliği değerini sağlamaktadır. Fakat tüm bu değerlendirmeler, filmlerin dijital görüntüleri incelendiğinde yeniden tartışmaya açık hale gelmektedir. Çünkü, özellikle 0,15 M'luk çözeltilerden üretilen filmin diğerlerine göre oldukça flu olan görüntüsü, bu konsantrasyonda çözelti kullanımını devre dışı bırakmayı zorunlu kılmaktadır.

Şekil 4.29. bu filmlere ait biriktirilmiş hallerinin ((a)-(c)) ve tavllanmış hallerinin ((d)-(f)) dijital görüntülerini sunmaktadır. Yukarıdaki optik özelliklerin değerlendirilmesi ya da artan kalınlık ile geçirgenlikte düşüşe paralel olarak, şekilde verilen dijital görüntüler de artan çözelti molaritesi ile filmlerde belirgin bir renklenmeyi işaret etmektedir. Her ne kadar hem 0,10 M hem de 0,15 M'luk çözeltilerden hazırlanan filmler görünür bölgede tavlama sonrası sırasıyla %86 ve %81 gibi tez çalışmasının gerekliliklerini sağlayacak derecede ışık geçirgenliği sergilese de dijital görüntülerdeki bu flulaşma, saydam ısıtıcı uygulamaları için istenmeyen bir durumdur.



Şekil 4.29. Çizelge 4.19.'da verilen şartlarda farklı molaritedeki çözeltilerden üretilen ve atomca %1,25 Al-katkılı AZO filmlerin dijital resimleri; biriktirilmiş a) 0,075 M, b) 0,10 M, c) 0,15 M ve 400 °C'de Ar+%4 H₂ ortamında 90 dk. tavllanmış d) 0,075 M, e) 0,10 M, f) 0,15 M

Çizelge 4.21. Biriktirme koşulları Çizelge 4.19.'da verilen ve farklı molaritede çözeltilerden üretilen AZO ince filmlerin, biriktirilmiş ve tavllanmış halde elektriksel özellikleri ve FOM değerleri

Molarite	Birikt.		Ar+%4 H ₂ , 400 °C, 90 dk.			Birikt.		Ar+%4 H ₂ , 400 °C, 90 dk.
	R_s (Ω/\square)	$\rho \cdot 10^{-4}$ ($\Omega \text{ cm}$)	R_s (Ω/\square)	$\rho \cdot 10^{-4}$ ($\Omega \text{ cm}$)	σ (S/cm)	φ_{TC} (Ω^{-1})	φ_{TC} (Ω^{-1})	
0,075	15512	9074,5	20,82	12,2	820	$2,95 \times 10^{-5}$	$2,349 \times 10^{-2}$	
0,10	7106	4405,7	23,13	14,3	699	$4,48 \times 10^{-5}$	$1,611 \times 10^{-2}$	
0,15	3195	2556	14,07	11,2	893	$4,40 \times 10^{-5}$	$1,076 \times 10^{-2}$	

Çizelge 4.21., bu filmlere ait biriktirilmiş ve tavllanmış durumdaki elektriksel özellikleri göstermektedir. Artık ince filmlerin kalınlıkları bilindiğinden, bu çizelgede tavllanmış numuneler için, karşılaştırma amaçlı olarak öz direnç (ρ , Ωcm) ve elektriksel iletkenlik (σ , S/cm) değerleri de sergilenmiştir. Çizelgede verilen değerlerden görülebildiği üzere, her ne kadar aralarında belirgin bir fark olsa da biriktirilmiş halde tüm molariteler için filmlerin sahip olduğu elektriksel özellikler, saydam ısıtıcı uygulamaları için yeterli değildir. Diğer taraftan, tavlama sonrası filmlerin düzlemsel dirençlerinde ciddi bir düşüş görülmekte ve çözelti molaritesine bağlı olarak en düşük düzlemsel direnç 0,15 M'lık filmde elde edilmektedir. Tabi ki bu noktada, ölçüme bahis olan filmlerin kalınlıklarının birbirinden oldukça farklı oldukları da dikkate alınmalıdır. Bu açıdan bakıldığında en kalın olan film 800 nm ile 0,15 M'lık çözeltilerden elde edilen filmdir ve bu filmin düzlemsel direnci $\sim 14 \Omega/\square$ olarak ölçülmüştür. Diğer taraftan, 0,075 M'lık çözeltilerden elde edilen film (585 nm), 0,10 M'lık çözeltilerden (620 nm) bir miktar

daha ince olmasına karşılık, düzlemsel direnci daha düşük değerlerde ölçülmüştür. Dahası bu filmlerin yükselen molariteye karşılık elektriksel iletkenlikleri sırası ile 820, 699 ve 893 S/cm olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerden çıkarılabilecek sonuçlardan birisi de aslında, mevcut AZO ince filmlerin hem molarite hem de kalınlığa bağlı olarak farklı elektriksel iletkenlik sergilediği ama 0,075 M'lık (585 nm) filmin, neredeyse 800 nm ve 0,15 M'lık film kadar bir iletkenliğe sahip olduğudur. Bu durum literatüre bağlı olarak şu şekilde açıklanabilir. İnce filmlerde yüzey saçınımı taşıyıcı konsantrasyonunu düşürmektedir. Yüzeydeki hatalar, tuzak halleri oluşturmakta, bu haller de taşıyıcıları yakalayarak onları hareketsiz bırakabilmektedir. Bu da doğal olarak elektriksel iletkenlik için gerekli serbest taşıyıcıların sayısını azaltmaktadır. Hareketli taşıyıcıların yakalanması, tuzakları elektriksel olarak şarjlı hale getirmekte, bu da taşıyıcılara potansiyel enerji bariyeri yaratarak, onların bir kristalden diğerine hareketini engellemekte ve mobilitiyi düşürmektedir (Kriisa ve ark., 2014). Yukarıda tartışıldığı üzere hem tercih edilen çözelti konsantrasyonu hem de başlangıç bileşenlerinin türü, filmin büyüme modunu ve yüzey özelliklerini ciddi şekilde değiştirmektedir. Bu nedenle hem 0,1 M'lık filmin elektriksel özelliklerinin diğerlerinden daha kötü olması, hem de çok daha kalın olmasına rağmen 0,15 M'lık çözülden elde edilen filmin neredeyse 0,075 M'lık çözülden elde edilen film kadar bir iletkenliğe sahip olması karşılaşılabilecek ve olağan kabul edilmesi gereken bir durumdur.

Buraya kadar yapılan denemeler sonucunda, her ne kadar düzlemsel direnci daha iyi gibi görünse de optik özellikler de dikkate alındığında, elektrotermal tepki karakterizasyonu yapılacak nihai filmlerin 0,075 M'lık çözülden üretimine karar verilmiştir. Zaten, Çizelge 4.21.'de sergilenen FOM değerleri dikkate alınır ise, en yüksek FOM değerine 0,075 M'lık çözülden üretilen filmde ulaşıldığı görülebilir. Bu filmin sergilediği FOM değeri, 550 nm dalga boyundaki ışık geçirgenliği ve düzlemsel direnci kullanılarak $2,349 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu değer, 0,1 M'lık çözülden üretilen filmin FOM değerinin ~1,46 katı iken, 0,15 M'lık çözülden üretilen filmin FOM değerinin de 2,18 katı daha büyüktür.

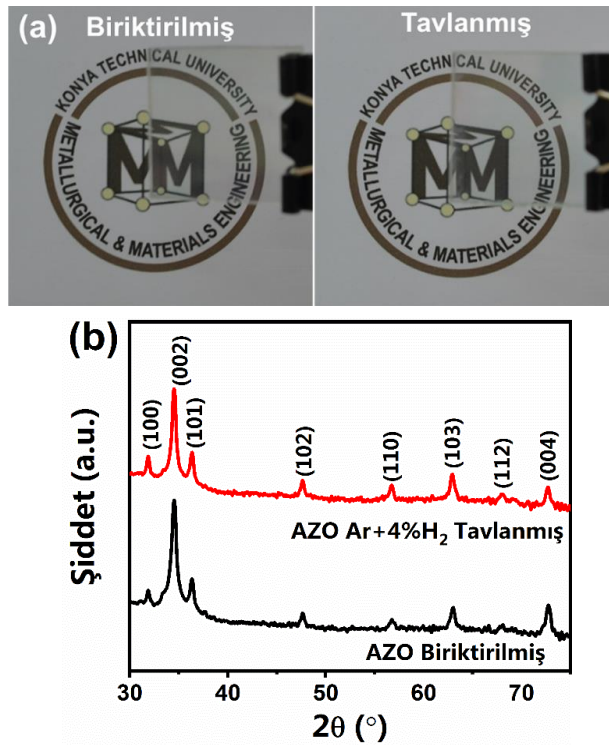
Yukarıda verilen tüm denemelerle, tez çalışmasında üretimi öngörülen AZO filmlerin eldesinde; başlangıç bileşenleri ve bunların konsantrasyonları, çözelti akış hızı, nozül-altlık arası mesafe, taşıyıcı gaz basıncı ve altlık sıcaklıkları açısından sistematik bir optimizasyon gerçekleştirildiği açıktır. Buradan elde edilen sonuçlara göre, USP sisteminde üretilen AZO ince filmlerin; çinko kaynağı olarak $Zn(OOCCH_3)_2$, alüminyum kaynağı olarak $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ve çözücü olarak hacimce 1:3 oranında

su:metanol karışımı ile, atomca %1,25 Al-katkılı, 0,075 M'lık çözeltilerden, 400 °C altlık sıcaklığında, 3 mL/dk. akış hızında, 0,5 bar taşıyıcı gaz basıncı ve 25 cm nozul-altlık mesafesi kullanılarak biriktirilmesine karar verilmiştir. Burada bahsedilmemekle birlikte, film kalınlığına yönelik denemeler sonucunda biriktirme süresi 75 dk. olarak belirlenmiştir. Bu süre ve yukarıda şartlar kullanılarak biriktirilen AZO ince filmlerin kalınlığı~750 nm olmaktadır.

4.2. USP ile Optimum Şartlar Altında AZO İnce Film Üretimi ve Saydam Isıtıcı Uygulaması

4.2.1. Gözlemsel ve yapısal inceleme

Yukarıda verilen optimum koşullar kullanılarak 75 dk. boyunca biriktirilen AZO ince filmlerin, tavlama öncesi ve sonrası dijital resimleri Şekil 4.30. (a)'da verilmektedir. Burada kullanılan altlık 2 cm et kalınlığına sahip ticari soda-kireç camıdır. Altlık ve arkadaki logo arasındaki mesafe de 2 cm olarak ayarlanmıştır. Bu resimler, her iki durumda da kaplamanın normal koşullar altında oldukça saydam olduklarını ortaya koymaktadır.



Şekil 4.30. Optimize şartlarda biriktirilmiş ve 400 °C'de Ar+%4 H₂ ortamında 90 dk. tavlanan AZO ince filmlerin a) dijital resimleri, b) XRD desenleri

Bu filmlere ait XRD desenleri Şekil 4.30.(b)'de verilmiştir. Biriktirilmiş halde filmin deseninden, AZO'nun polikristalin yapıda oluştuğu anlaşılmaktadır. Diğer düzlemlere kıyasla daha fazla şiddete sahip (002) piki nedeniyle, büyümenin ağırlıklı olarak *c*-ekseni boyunca, yani (002) düzlemlerinin altlığa paralel şekilde düzenlenmeleri şeklinde gerçekleştiği söylenebilir. Bu pike ilaveten, desende $2\theta = 31,80^\circ, 36,27^\circ, 47,60^\circ, 56,68^\circ, 63,05^\circ, 68,03^\circ$ ve $72,74^\circ$ pozisyonlarında (100), (101), (102), (110), (103), (112) ve (004) düzlemlerine ait daha düşük şiddette pikler mevcuttur. Bu düzlemlerin hepsi, katkısız ZnO'nun wurtzit kristal yapısı ile eşleşecek şekilde, JCPDS Kart No: 36-1451 ile uyumludur. Bu tespitler, oluşturulan aeresolün birikme ve piroliz reaksiyonları ile altlık üzerinde tek fazlı AZO'nun oluşumuna yol açtığını göstermektedir. Tabi ki, diğer yabancı piklerin desende bulunmaması, bu noktada filmin bünyesinde örneğin tane sınırlarında tespit edilemeyen (Al_xO_y , Al-O-Zn bağlanmaları, Al_2O_3) amorf bölgelerin olmamasını garanti etmemektedir.

Çizelge 4.22. Optimize şartlarda biriktirilmiş ve $400^\circ C$ 'de Ar+%4 H_2 ortamında 90 dk. tavlanan AZO ince filmlerin yapısal özellikleri

Yapısal Parametreler	Biriktirilmiş	Ar+%4 H_2 , 400 °C, 90 dk.	Standart ZnO
$2\theta_{(002)}$ (°)	34,49	34,53	34,42
$2\theta_{(100)}$ (°)	31,80	31,86	31,76
$2\theta_{(101)}$ (°)	36,27	36,31	36,25
<i>a</i> (Å)	3,246	3,233	3,250
<i>c</i> (Å)	5,196	5,190	5,206
δ (GPa)	0,458	0,719	-
Kristalit Boyutu (nm)	46	55	-

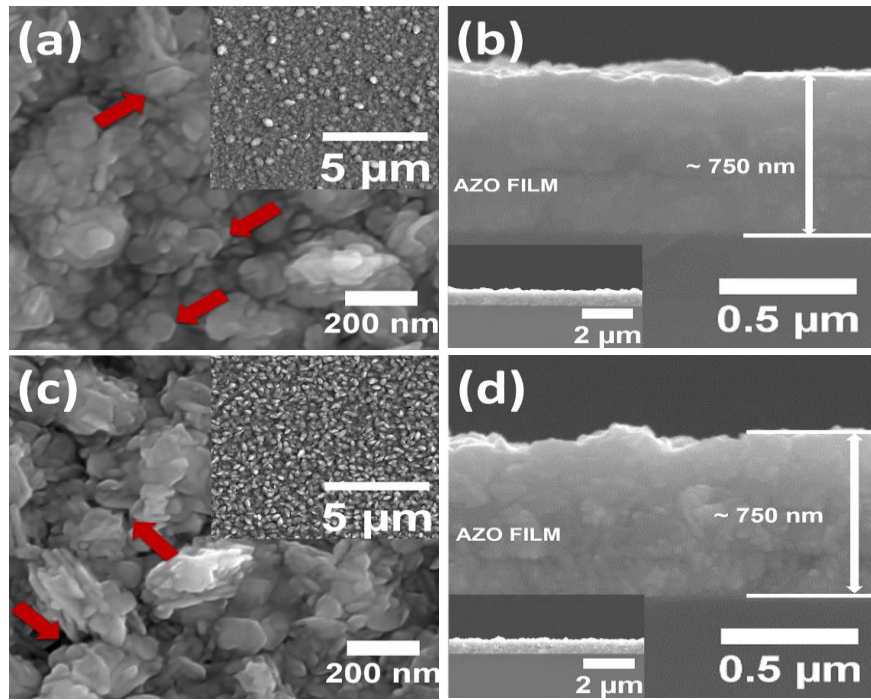
Çizelge 4.22. hem biriktirilmiş hem de tavllanmış AZO filme ait yapısal parametreleri göstermektedir. Biriktirilmiş filmin pik pozisyonları, katkısız ZnO'nun pik pozisyonları ile karşılaştırıldığında yüksek açılara doğru bir kayma olduğu görülebilir. Bu nedenle, filmin kafes parametreleri de standart değerlerden daha küçük olarak hesaplanmıştır. Bunun, küçük boyutta Al^{+3} iyonlarının daha büyük boyuttaki Zn^{+2} iyonları ile yer değiştirmesi nedeni ile gerçekleştiği bilinmektedir. Ayrıca, burada hesaplanan değerler, daha önce literatürde USP metodu ile benzer şartlarda ve at.% 1,25 Al-katkılı şekilde üretilen AZO ince filmlerin kafes parametre değerleri ile uyumludur (Garcés ve ark., 2016).

Tavllanmış ince filmin deseni tamamıyla aynı pikleri sergilediğinden, tavlama sonrası numunenin hala tek fazlı olduğu söylenebilir. Bununla birlikte, tavlama sonrası pik pozisyonlarının daha da fazla miktarda sağa kaydığı belirlenmiştir. ZnO'nun wurtzit

kristal yapısı piezo-elektrik özellik sergilediğinden, AZO ince filmler kalıntı gerilimlerden etkilenmektedir (Proost ve ark., 2016). Daha önce yapılan deneme biriktirmelerinde elde edilen ve filmlerin yapısal karakterizasyon kısmında da bahsedildiği üzere, ince filmlerde düzlemsel gerilme genellikle altlık ile filmin ısıl genişleme katsayıları arasındaki farktan kaynaklanmaktadır (Shokri ve Dejam, 2018). Bunun dışında biriktirme şartları, biriktirme-sonrası tavlama, kalınlık, empürite katkıları ve oksijen boşlukları ya da çinko ara yerleri de gerilim oluşumunda etkilidir (Babu ve ark., 2014; Garcés ve ark., 2015). Örneğin, Al'nin AZO'nun tane sınırlarına çökmesi oksijenin tutulmasına ve gerilime neden olduğundan, (002) pik pozisyonu düşük açılara kaymaktadır (Salam ve ark., 2013). Bu nedenle, tavlama ile açılarda daha da sağa kayma, tane sınırlarında ya da ara yerlere çökelen Al-iyonlarının daha fazla Zn ile yer değiştirmesi şeklinde yorumlanabilir (Lennon ve ark., 2009; Xu ve ark., 2010). Buna ilaveten bu yapısal değişim, ısıl genişleme katsayısı açısından uyumsuz altlık ve filmin, tavlama ile daha fazla süre yüksek sıcaklığa maruz kalması nedeniyle de oluşmuş olabilir. Böylece, biriktirilmiş halde 0,458 GPa olarak ölçülen gerilim, tavlama sonrası 0,719 GPa'ya kadar artmıştır. Her iki durum için de hesaplanan bu gerilim değerleri hem tür (çekme) hem de büyüklük olarak sprey piroliz ile üretilmiş AZO filmler için belirtilen değerler ile uyumaktadır (Hung-Chun Lai ve ark., 2012b; Garcés ve ark., 2016). Tavlamanın bir başka etkisi de kristalit boyutu üzerine olmuştur. Biriktirilmiş durumda 46 nm olarak hesaplanan ortalama kristalit boyutu, tavlama sonrası 55 nm'ye yükselmiştir. Ayrıca, tavlama ile birlikte hem (002) hem de (004) piklerinin şiddetlerinde, diğer piklere kıyasla bir azalma meydana geldiğinden, bu işlem sonrası büyüme sırasında tercih edilen yönlenmeden bir miktar sapma meydana geldiği söylenebilir. Kolonsal tanelerin yüksek sıcaklıklarda yatay büyüme eğiliminde olduğu ve böylelikle tercihli yönlenmede değişim olabileceği bilinmektedir (Dong ve ark., 2007; Tuyaerts ve ark., 2020). Bununla birlikte, ZnO kafesine daha fazla Al'nin dahil olması durumunda, (002) pikinin şiddetinde azalma olduğu hem literatürden hem de yukarıda verilen deneme çalışmalarından bilinmektedir (Lennon ve ark., 2009; Xu ve ark., 2010). Dolayısı ile birden fazla faktör nedeni ile tavlama sonrası tercihli yönlenmede azalma görülmüş olabilir.

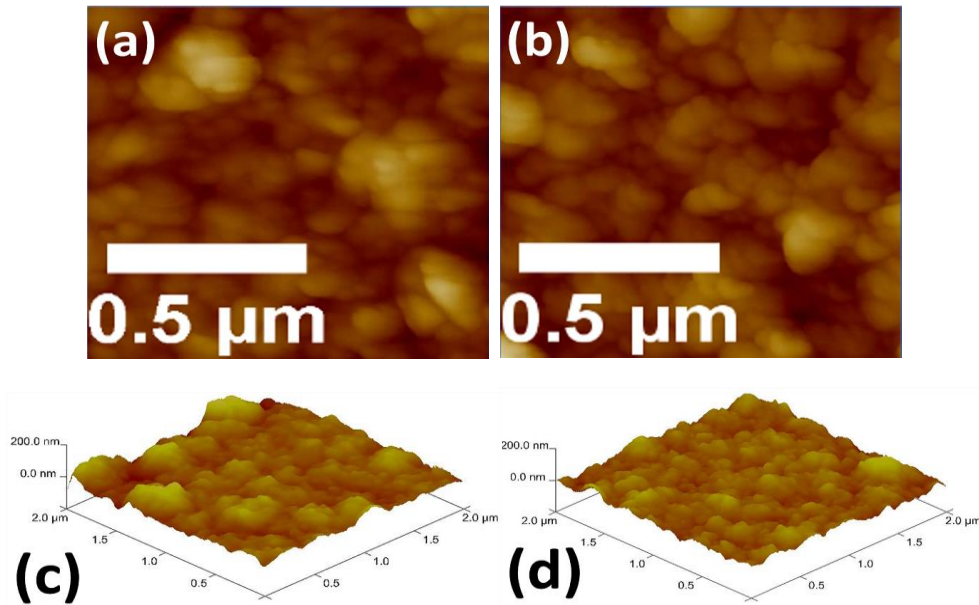
4.2.2. Morfolojik inceleme

Optimum koşullar altında büyütülmüş AZO ince filmlerin morfolojik incelemesinde taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Şekil 4.31. (a) ve (b), biriktirilmiş filmin sırası ile yüzey ve kırık yüzey SEM görüntülerini sergilemektedir. Biriktirilmiş durumda filmin yüzeyi aglomere olmuş, fakat iyi paketlenmiş şekilsiz veya az sayıda hegzagonal şekilli tanelerden oluşmaktadır. Şekil içinde verilen kırmızı renkli oklar bu hegzagonal şekilli taneleri göstermektedir. Bu morfoloji, deneme çalışmalarında da bahsedildiği üzere, karşılaştırıcı olarak asetik asit ve Al-kaynağı olarak $AlCl_3$ kullanılarak üretilen AZO ince film morfolojileri ile birebir uyumaktadır (Crossay ve ark., 2012). Böylesi aglomerelerden oluşan bir film morfolojisi, daha düşük büyütmelerde kaydedilerek iç resim olarak verilen yüzey resminde, adacıklar benzeri bir görüntü oluşturmaktadır. Bununla birlikte bu görüntü, filmin yoğun, sürekli ve çatlaktan yoksun olarak biriktirebildiğini de göstermektedir. Şekil 4.31. (b), bu filmin kırık kesitinin SEM görüntüsünü vermekte ve bu resimden film kalınlığının hedeflenen 750 nm değerinde olduğu anlaşılmaktadır. Daha geniş bir alandan kaydedilen iç resim de kalınlığın homojen ve altlık ile film arasındaki bağlanmanın ayrı da iyi olduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 4.31. Optimize şartlarda biriktirilmiş ve 400 °C’de Ar+%4 H₂ ortamında 90 dk. tavlanan AZO ince filmlerin FE-SEM görüntüleri; a) biriktirilmiş yüzey, b) biriktirilmiş kırık yüzey, c) tavllanmış yüzey, d) tavllanmış kırık yüzey (verilen iç resimler daha küçük büyütmelerde alınan genel görüntülerdir, oklar için metne bakınız)

Şekil 4.31. (c) filmin Ar+%4 H₂ atmosferinde 400 °C’de tavlama sonrası FE-SEM yüzey resmini göstermektedir. Bu durumda da film yüzeyi aglomere olmuş tanelerden oluşmaktadır. Fakat burada, şekilsiz tanelerin çoğunun yok olduğu ve büyüme ile hegzagonal şekilli tanelerin sayısının arttığı anlaşılmaktadır. Tanelerin boyutunda meydana gelen değişim, burada verilen iç resmin, (a)’da verilen iç resim ile karşılaştırılması ile daha açık şekilde anlaşılabilir. Tavlama sırasında meydana gelen tane büyümesi yüzeyin genel görünümünü değiştirmiştir. Aglomerasyon nedeni ile bu resimler üzerinden ortalama bir tane boyut analizi yapmak güç olmakla birlikte, her iki durum için yüzeylerin karşılaştırılması, XRD verileri kullanılarak belirlenen ve tavlama ile tane boyutunda artışı ifade eden hesaplamaları doğrulamaktadır. Yine iç resim üzerinden, tavlama sonrası çatlama benzeri hataların meydana gelmediği anlaşılmaktadır. Burada dikkat çeken tek olumsuz durum, yüksek büyütme resiminde oklar ile gösterilen ve aglomereler arasında görülen mikro boşluklardır. Fakat bunların yüzeysel ya da bölgesel hatalar olduğu, film kalınlığı boyunca ilerlemediği Şekil 4.31. (d)’de verilen kırık yüzey SEM görüntüsünden anlaşılabilir. Biriktirilmiş filme benzer şekilde, tavlama sonrası da filmin, kalınlığı boyunca iyi paketlenmiş tanelerden oluştuğu görülmektedir. Dahası, burada verilen iç resim, tavlama ile birlikte altlıktan kalkma vb. hataların oluşmadığını göstermektedir.



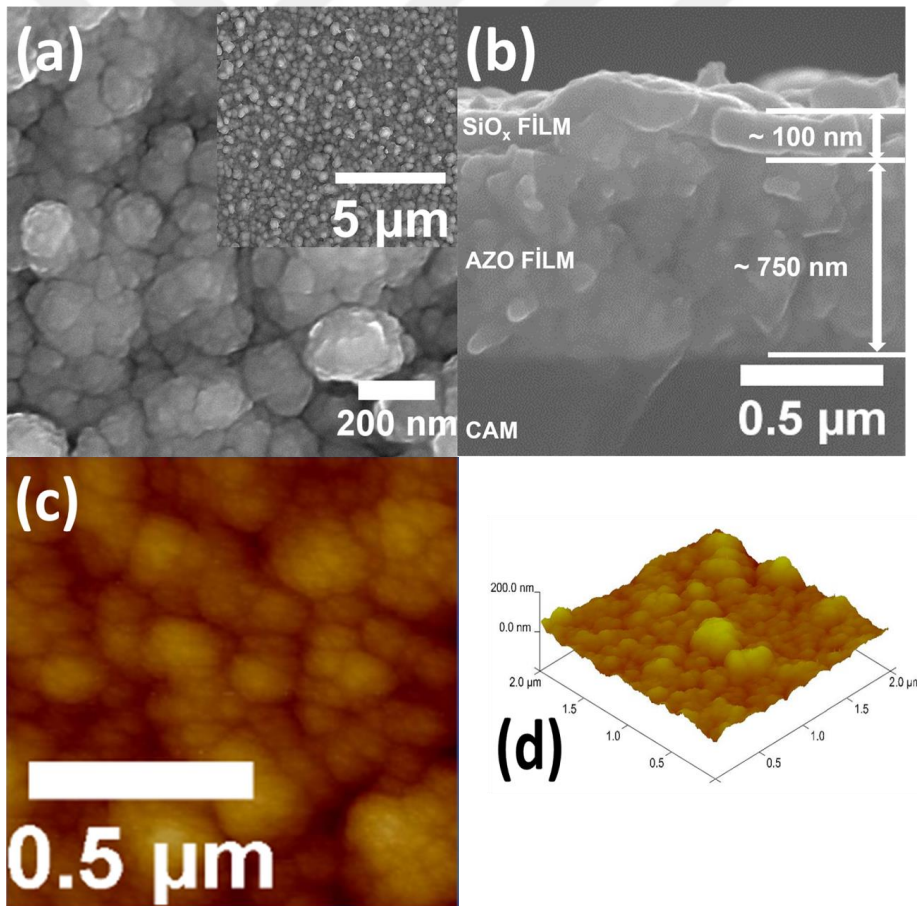
Şekil 4.32. Optimize şartlarda biriktirilmiş ve 400 °C’de Ar+%4 H₂ ortamında 90 dk. tavlanan AZO ince filmlerin iki boyutlu AFM morfolojileri; a) biriktirilmiş yüzey, b) tavllanmış yüzey, üç boyutlu AFM topoğrafyaları; c) biriktirilmiş yüzey, d) tavllanmış yüzey

Optimum şartlar altında biriktirilen ve ardından Ar+%4 H₂ atmosferinde tavlanan AZO ince filmlerin yüzey morfolojisi AFM ile de incelenmiştir. Şekil 4.32. (a) ve (b) sırasıyla bu filmlerin iki boyutlu yüzey morfolojilerini sergilemektedir. Bu şekillerden görüldüğü üzere her iki durumda da film benzer taneler morfoloji sergilemektedir. Resimlerden, küçük boyuttaki tanelerin birleşerek daha büyük ve aglomere taneleri meydana getirdiği anlaşılmaktadır. Yukarıda XRD ve SEM incelemeleri ile ortaya konulduğu üzere, tavlama işlemi tane boyutunda bir artış meydana getirmektedir. Buradaki AFM resimleri, biriktirilmiş durumda tanelerin 34-54 nm aralığında, tavllanmış durumda ise 45-57 nm aralığında boyuta sahip olduğunu göstermiştir. Hatırlanacağı üzere XRD ile ortalama kristalit boyutları biriktirilmiş film için 46 ve tavllanmış film için 55 nm olarak belirlenmiştir. Dolayısı ile XRD ve AFM incelemeleri birbirleri ile uyumaktadır.

Şekil 4.32. (c) ve (d) yine benzer sıralama ile biriktirilmiş ve tavllanmış filmlerin üç boyutlu yüzey topoğrafyalarını göz önüne sermektedir. Bu resimler 2 µm x 2 µm'lik bir alanın taranması ile elde edilmiştir. Yüzey topografyası için dikey ekseninde skala 200 nm'dir. Şekil 4.32. (c)'deki kolon benzeri görünüm, filmin XRD deseni ile uyumlu olacak şekilde *c*-ekseni boyunca büyümeye işaret etmektedir (Arun Kumar ve ark., 2018). Tavlama sonrası ise filmin yüzey pürüzlülüğünün azaldığı açıkça görülebilmektedir, Şekil 4.32. (d). Biriktirilmiş ve tavllanmış filmler için ortalama karekök (RMS) yüzey pürüzlülük değerleri 17,5 ve 13,8 nm olarak hesaplanmıştır. Düşük yüzey pürüzlülük değerlerinin, dış ortamlarda çalışacak saydam ısıtıcıların yüzey kararlılığını artırdığı (reaktiflik ya da mekanik aşınma) düşünüldüğünde, tavlama ile RMS değerinde düşüş istenilen bir gelişmedir. Ancak, USP gibi damlacıktan piroliz reaksiyonları ile film oluşturulan bir yöntem ile, tabii ki sıçratma yöntemi ile elde edilen filmlerde olduğu kadar az pürüzlü yüzeyler elde edilememektedir. Biriktirilmiş ya da tavllanmış filmin üç boyutlu topografya görüntülerinde, keskin üst kenarların olmaması da yüzey reaksiyonlarının tamamlandığı, ayrıca tavlama sonrası herhangi bir faz ayrışımının da meydana gelmediğine işaret etmektedir (Kurtaran ve ark., 2017).

Bu noktada hem filmin yüzey pürüzlülüğünün bir miktar daha düşürülmesi, hem saydam ısıtıcı uygulamasında filmin dış etkenlere karşı korunabilmesi hem de yakın infrared bölgede yansıtıcılığın artırılabilmesi için bir üst SiO_x tabaka kullanılması düşünülmüştür. SiO_x tabaka, tavllanmış AZO ince filmlerin yüzeyinde, radyo frekans manyetik sıçratma yöntemi ile, oda sıcaklığında ve %99,995 saflıkta 2 inçlik bir SiO_x hedef kullanılarak biriktirilmiştir. Bu süreçte, sıçratma gaz basıncı 3 mTorr'a

ayarlanmıştır. SiO_x üst tabakası, altlık tutucunun 8 rpm dönüş hızında ve 75 W sıçratma gücü altında oluşturulmuştur. Şekil 4.33., bu ince film numunesine ait SEM ve AFM görüntülerini sergilemektedir. Şekil 4.33. (a)'da verilen, SiO_x kaplanmış numunenin SEM yüzey görüntüsü incelendiğinde, Şekil 4.31. (c)'de verilen tavllanmış filmin yüzeyine kıyasla, keskin köşelerin tamamen yok olduğu görülebilir. Fakat, yüzeyin hala vadi-tepe şeklinde girintili çıkıntılı görüntüsü, SiO_x 'nin sürekli bir katman olmaktan öte, sadece tanelerin üzerini örtebilecek şekilde biriktiğine işaret etmektedir. Üst katmanın biriktirme işlemi oda sıcaklığında yapıldığından, tavllanmış filmin yüzeyi de zaten pürüzlü olduğundan, gölgeleme etkisi ve bu sıcaklıkta difüzyonun yetersizliği nedenleri ile ince bir tabaka şeklinde ve sürekli bir SiO_x katmanı elde edilemediği anlaşılmaktadır. Diğer taraftan şekilde, AZO'ya ait tavllanmış durumdaki tane görüntüsünün tamamıyla yok olması, yine de tanelerin büyük oranda SiO_x ile kapatılabildiklerine işaret etmektedir.



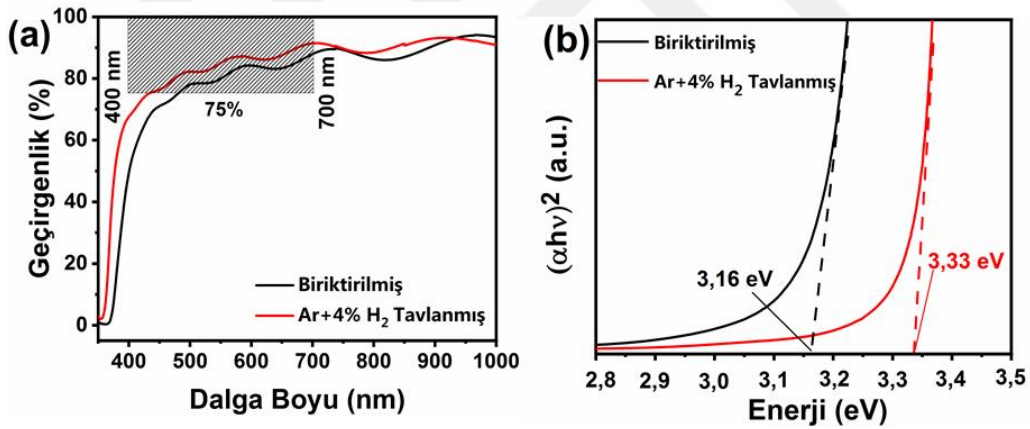
Şekil 4.33. Optimize şartlarda biriktirilmiş ve 400 °C'de $\text{Ar}+\%4 \text{H}_2$ ortamında 90 dk. tavlanan AZO ince filmlerin SiO_x üst tabaka kaplama sonrası; a) yüzey SEM resmi, b) kırık yüzey SEM resmi, c) iki boyutlu AFM yüzey morfolojisi, d) üç boyutlu AFM yüzey topoğrafyası

Şekil 4.33. (b) SiO_x üst katman kaplanmış AZO filmin kırık yüzey SEM görüntüsünü vermektedir. Şekil 4.31. (b) ve (d)'de verilen kesit görüntülerinden farklı olarak burada numunenin üst tarafında, 100 nm'den biraz daha kalın şekilde, filmin geri kalanında ayrı bir dokuya sahip, SiO_x katmanı açık biçimde görülebilmektedir. Aslında yukarıda da belirtildiği üzere bu katman tüm yüzeyde bu şekilde birikmemiştir. Homojen olmayan yüzeyde, sadece nispeten daha düz bölgelerde, homojen kalınlıkta ve AZO'yu tamamen kapatacak bölgeler oluşturabilmiştir. Bu resimde de böylesi bir bölgenin kesiti verilmektedir. Diğer taraftan, yine bu numunenin başka bölgelerinde yapılan incelemeler, yani SiO_x 'nin katman oluşturamayıp sadece tane yüzeylerini örtülebildiği kısımlarındaki kesit görüntüsü, üst katman kaplaması yapılmamış filmlerin kesit görüntüsünden pek de farklı değildir. SiO_x kaplanmış ince filmin Şekil 4.33.(c)'de verilen AFM yüzey görüntüsü, aynı SEM incelemesinde de görüldüğü üzere, üst katman ile birlikte film yüzeyindeki keskin kısımların maskelendiğini ortaya koymaktadır. SiO_x kaplanmış numunenin yüzeyi, diğerlerinden farklı bir dokuda ve daha yumuşak bir görünüm sergilemektedir. Diğer taraftan, Şekil 4.33. (d)'de verilen ve SiO_x üst tabaka kaplanmış numunenin $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ 'lik yüzey alanının taranması ile elde edilen topoğrafya kullanılarak hesaplanan RMS değeri, tavllanmış numune RMS değeri ile aynı değerde bulunmuştur. Dahası, tarama alanının genişletilmesi durumunda da tavllanmış ve SiO_x kaplanmış yüzeyin RMS değerleri birbirine yakın şekilde elde edilmiştir. Pürüzlülük açısından SiO_x kaplı yüzeyin, tavllanmış yüzeye göre belirgin azalma gösterdiği tek durum oldukça daraltılmış alanda tarama sonucu elde edilebilmiştir. Bu aslında yukarıda, SEM yüzey ve kesit görüntüleri üzerinden yapılan açıklamaları da destekler biçimde, SiO_x 'in tane yüzeylerini belirgin biçimde örtbildiği ancak tüm yüzey boyunca sürekli bir katman şeklinde numuneyi kaplamadığını ortaya koymaktadır. Buna ilaveten, SiO_x üst tabaka, ileride bahsedileceği üzere yakın kızılötesi bölgede yansıtıcılık açısından da bir avantaj sağlamadığından, bu uygulamadan vazgeçilmiş ve saydam ısıtıcıların sadece AZO katmanı ile üretimine karar verilmiştir.

4.2.3. Optik özelliklerin incelenmesi

Optimum şartlarda biriktirildikten sonra tavlanan AZO ince filmlerin, 350-1000 nm dalga boyu aralığındaki ışık geçirgenlikleri UV-Vis spektrofotometresi ile incelenmiştir. Filmlerin % ışık geçirgenliği spektrumları ve Tauc çizimleri Şekil 4.34. ((a) ve (b))'de sunulmuştur. İlgili sayısal değerler ise Çizelge 4.23.'de sıralanmıştır.

Birleşmiş Milletler mevzuatına göre, araçlarda, güvenlik dahil kullanılabilir kaplamalardan minimum %75 görünür bölge ışık geçirgenliği istenmektedir (Collection, 1981). Dolayısı ile araçlarda, örneğin ön, yan, ya da farlar gibi kısımlarda kullanılabilir bir saydam ısıtıcının 400-700 nm dalga boyları aralığında en az %75 ışık geçirgenliğine sahip olması gerekmektedir. Hem biriktirilmiş hem de tavlama durumunda AZO ince filmlerin, Şekil 4.34. (a)'da taranmış halde gösterilen bu bölgede yüksek saydamlık gösterdiği açıktır. Şekilden takip edilebileceği üzere, biriktirilmiş filmin spektrumu bu bölgeye 480 nm dalga boyunda giriş yapmakta ve 700 nm dalga boyuna kadar filmin ışık geçirgenliği %88 değerine kadar çıkmaktadır. Numune bu dalga boyları arasında, ortalama %78 ışık geçirgenliğine sahiptir. Tavlama filmin görünür bölge davranışını önemli ölçüde etkileyerek, %75 geçirgenliğin 434 nm dalga boyuna kadar gerilemesine neden olmuştur. Bölge boyunca numunenin geçirgenliği sürekli artmış ve 700 nm dalga boyunda %91 değerine ulaşmıştır. Bu nedenle tavlama film, biriktirilmiş filme göre daha yüksek ortalama ışık geçirgenliği göstermiştir (%83). Benzer şekilde, 550 nm dalga boyundaki ışık geçirgenlik değerleri de tavlama numune için daha yüksek olacak şekilde yaklaşık %80 ve %85 olarak ölçülmüştür.



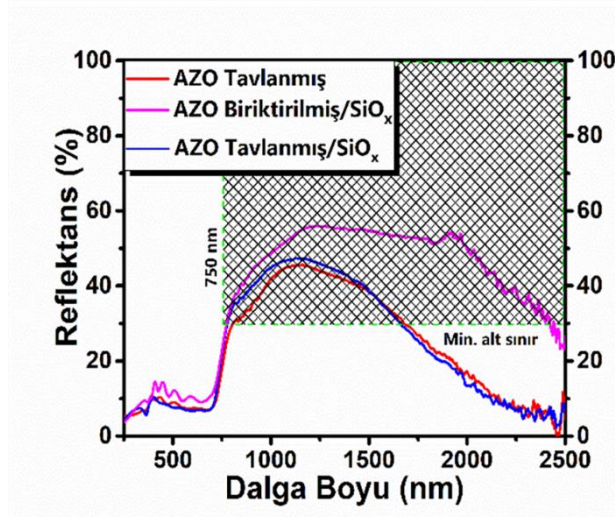
Şekil 4.34. Optimize şartlarda biriktirilmiş ve 400 °C'de Ar+%4 H₂ ortamında 90 dk. tavlama AZO ince filmlerin; a) % geçirgenlik spektrumları, b) Tauc çizimleri ve yasak bant aralığı değerleri

Biriktirilmiş ve tavlama filmlerin, UV bölgede kuvvetli soğurma sergilediği görülebilir. Biriktirilmiş halde AZO'nun soğurma kıyısı 365 nm olarak bulunmuştur. Tavlama ile birlikte soğurma kıyısı 354 nm'ye kayma göstermiştir. Ayrıca, soğurma kıyısında görülen keskin eğim, her iki filmin de saydam iletken oksit uygulamaları için uygun özelliklere sahip olduklarına işaret etmektedir.

Çizelge 4.23. Optimize şartlarda biriktirilmiş ve 400 °C’de Ar+%4 H₂ ortamında 90 dk. tavlanan 50x75 mm² boyutlarında AZO ince film ısıtıcıların optik özellikleri

Optik Özellikler			
	$T_{gör,ort}$ (%)	T_{550} (%)	E_g (eV)
Biriktirilmiş (400 °C, 75 dk.)	78	79,8	3,16
Tavllanmış (Ar+%4 H₂) (400 °C, 90 dk.)	83	84,7	3,33

AZO ince filmlerde karışım gazında tavlama ile optik geçirgenlikte artış, kristalizasyonun artmasına ve hidrojen içeren atmosferde ısıl işlem ile tane sınırlarındaki hata konsantrasyonunun azalmasına bağlanmaktadır (Yanfeng ve ark., 2006). Ayrıca, soğurum kıyısında görülen mavi-kayma (daha yüksek enerji bölgesine/daha düşük dalga boyuna), tane sınırlarından oksijenin desorpsiyonu ile elektron tuzaklayan bölgelerin sayısının azalmasına veya taşıyıcı konsantrasyonunda artışla ilişkilidir (Tang ve Cameron, 1994; Kim ve ark., 2010; You ve ark., 2015). Bu nedenle, tavlama ile birlikte filmin optik geçirgenliğinde artış ve soğurma kıyısında değişim birbirlerini desteklemektedir. Yine bu yorumlar ile ilişkili olarak biriktirilmiş filmler için hesaplanan 3,16 eV’lik E_g değeri, tavlama sonrası 3,33 eV’ye kadar yükselmiştir, Şekil 4.34. (b).



Şekil 4.35. Optimize şartlarda biriktirilmiş ve 400 °C’de Ar+%4 H₂ ortamında 90 dk. tavlanan AZO ince filmlere ait reflektans spektrumları (Şekilde karşılaştırma açısından SiO_x üst tabaka kaplanmış numunelerin de değerleri sergilenmiştir.)

Saydam iletken oksit ince filmlerin yakın infrared bölgede yansıtıcılık değerleri de dikkate alınarak, bu tez çalışmasında üretilecek kaplamalar için 2,5 μm dalga boyunda en az %30 değerinde yansıtıcılık hedeflenmiştir. Şekil 4.35., optimum şartlarda biriktirilip, 400 $^{\circ}\text{C}$ 'de 90 dk. $\text{Ar}+\%4 \text{H}_2$ atmosferinde tavlanan AZO filmlerin UV, görünür ve yakın infrared bölgelerde, dalga boyuna karşılık % reflektans değerlerini sergilemektedir. Şekilden görüleceği üzere, tavllanmış ya da tavlama sonrası SiO_x ile tabakalandırılan numunelerde, hedef 2,5 μm dalga boyunda sergilenen yansıtma değerleri oldukça düşüktür. Tavlanmadan SiO_x kaplanan numunede ise bir miktar daha yüksek değerler görülmektedir. Tavlanmış ve tavlansız SiO_x kaplanmış numuneler, UV ve görünür bölgede %10 değerinin altında reflektans göstermekte, ardından 700 nm dalga boyu civarında yansıtma hızla artarak, 1100 nm civarında tavlansız numunede %45, tavlansız SiO_x kaplanan numunede ise %47 değerine yükselmektedir. Her iki kaplama da 1500 nm'de %40 civarında bir değer sergilerken, 2000 nm'de reflektans %15'e ve 2500 nm'de de %10'un altına kadar gerilemektedir. Biriktirildikten sonra SiO_x kaplanan numune ise, görünür bölgede diğerlerine benzer davranışın ardından, dalga boyu ile artan ve 1200-2000 nm arasında %55 (± 1) gibi yüksek bir reflektans değeri sergilemektedir. Bu dalga boyunun ardından değerler 2500 nm'de %25'e kadar düşmektedir.

Saydam iletken oksitlerde saydamlıktan yansıtıcılığa geçiş, soğurmada maksimum noktaya işaret etmektedir. Malzemenin ışığı yansıtma miktarı yük taşıyıcı konsantrasyonu ile yakından ilgilidir. Sıçratma ile üretilmiş benzer kalınlıklardaki AZO ince filmler (Can ve ark., 2021), USP ile üretilen bu numunelerle yansıtma davranışı açısından karşılaştırıldığında, her iki yöntemle biriktirilen AZO filmlerin, benzer yansıtıcılık trendi sergilediği, fakat plazma dalga boylarının oldukça farklı değerler aldığı açıkça görülmektedir. Her iki gruptaki AZO filmlerin Hall etkisi ölçümleri, bu filmlerin taşıyıcı konsantrasyonu değerleri (bir sonraki bölümde verilecektir) açısından yaklaşık 10 katlık bir fark ve taşıyıcı hareketliliği açısından yine yaklaşık 2 katlık bir farka işaret etmektedir. Bu nedenle, sıçratma ile üretilmiş filmlere kıyasla, USP ile üretilen numunelerin plazma dalga boyu daha yüksek dalga boylarındadır ve bu değerlerin altındaki dalga boyuna sahip ışığa malzeme içersindeki elektronlar yeterince hızlı tepki veremediğinden, gelen ışığın elektrik alanı perdelenememekte ve ışık malzemenin geçebilmektedir.

USP ile üretilmiş numunelerin yüksek dalga boylarına ait % geçirim ya da soğurum verileri mevcut olmadığından, aslında biriktirilerek SiO_x kaplanan numuneye

göre, tavlansınarak SiO_x kaplanan numunede yansıtıcılığa geçiş dalga boyunun değışip değışmediğini söylemek zor olsa da, tavlansınan numunelerin 2,5 µm’de bir minimum yaptığı görülebilmektedir. Karşılaştırma açısından yukarıda verilen referanstaki değerlerden görülebileceği üzere, bu dalga boyu, sıçratma ile üretilen numunelerde 1500 nm civarındadır. Yine de tavlansınmış tek tabaka AZO ve tavlansınarak SiO_x kaplanan numunelerin davranışı düşünöldüğünde, USP ile üretilmiş numunelerde SiO_x kaplamanın, reflektans açısından etkili olmadığı açık şekilde ortaya koyulmuştur. Bununla birlikte, bilindiği üzere güneş ışığı ile yeryüzüne düşen enerjinin yaklaşık %50’si solar spektrumun yakın IR bölgesinde (800-2500 nm) oluşmaktadır. Bu nedenle ısıtma olayı yakın IR bölge ile alakalıdır. Dolayısı ile örneğin bir bina ya da araç içinin, cam kısımlardan geçen ışık ile ısınmasının engellenmesi için ideal bir kaplama, görünür bölgede yeterli geçirime izin verirken, oldukça düşük reflektans sergilemeli, 700-800 nm sonrasında ise yüksek reflektans sergileyerek, bu dalga boylarındaki ışığın içeri girmesini engellemelidir. Bu açıdan bakıldığında, hem tavlansınmış hem de tavlansınarak SiO_x kaplanmış her iki numunenin de 750-1660 nm aralığında (ısınmaya neden olan dalga boyu aralığının neredeyse yarısında) nispeten yüksek (>%30) yansıtma değeri sağlaması, tez çalışmasındaki hedefler ile kısmen uyusmaktadır.

4.2.4. Elektriksel özelliklerin incelenmesi

Optimize şartlarda biriktirilmiş ve 400 °C’de Ar+%4 H₂ ortamında 90 dk. tavlansınan 50x75 mm² boyutlarında AZO ince film ısıtıcıların elektriksel özellikleri Çizelge 4.24.’de özetlenmiştir. Bu çizelgeden görülebileceği üzere, Hall etkisi ölçümleri sonucu elde edilen taşıyıcı mobilite ve konsantrasyon değeri, sadece tavlansınmış numuneler için verilmektedir. Her iki durumda da n-tipi elektriksel iletkenlik gösteren AZO’nun biriktirilmiş halinde, stokiometrik olmayan Al-oksitler, ara yer Al-atomları ve yüzey ile tane sınırlarına absorbe olmuş oksijenler (literatüre dayanarak verilmiştir) sebebiyle iletkenlik oldukça düşüktür. Bu nedenle, düzlemsel direnç hakkında bir fikir elde edebilmek için bu numune, sadece tez çalışmasında kurulan 4-noktalı elektriksel ölçüm sistemi ile karakterize edilmiş, tavlansınmış numune ise Hall etkisi ölçümüne tabi tutulmuştur. Çizelgedeki değeri tavlama işlemi sonrası numunenin elektriksel özelliklerinin önemli ölçüde değıştiğini göstermektedir. Numunenin biriktirilmiş haline kıyasla düzlemsel direnç değeri yüz katlar şeklinde azalarak 2891 Ω/□’den 38,7 Ω/□’e kadar gerilemiştir. Hem numunenin sahip olduğu göreceli büyük alan, hem de çözelti

esaslı bir yöntem ile üretildiği düşünüldüğünde bu düzlemsel direnç oldukça ileri seviyededir. Bu numunenin Al içeriği EDX ile at. %0,97 olarak belirlenmiştir. Daha önce de kısmen tartışıldığı üzere, karışım gazı altında tavlanan AZO'da yüzey ve tane sınırları aracılığı ile kafesteki oksijen iyonları uzaklaştırılabilmekte ve geride kalan oksijen boşlukları verici şeklinde davranış sergilemektedir (Chen ve ark., 2020). Ayrıca, tane sınırından uzaklaştırılan oksijen, burada mevcut Al-iyonlarının elektriksel olarak aktif duruma geçmesini sağlamaktadır (Yang ve ark., 2010). Taşıyıcı konsantrasyonu, daha fazla Al⁺³ ve Zn⁺² yer değişimi ile artmaktadır. (Ma ve Lee, 2000b). Hatırlanacağı üzere, yukarıda verilen XRD, SEM ve AFM verileri tavlama ile tane boyutunda artış meydana geldiğini ortaya koymuştur. Böylece hem tane sınırlarından oksijenin uzaklaştırılması hem de tanelerin irileşmesi, taşıyıcıların tane sınırlarında tuzaklanma miktarını da düşürmektedir. Bu durum, taşıyıcı mobilitesinin artmasına yardımcı olmaktadır. Bu tespit ve yorumlar, optik ölçümlerde bahsi geçen soğurma kıyısında mavi-kayma ve görünür bölgede kısmi geçirgenlik artışını da desteklemektedir.

Çizelge 4.24. Optimize şartlarda biriktirilmiş ve 400 °C'de Ar+%4 H₂ ortamında 90 dk. tavlanan 50x75 mm² boyutlarında AZO ince film ısıtıcıların elektriksel özellikleri

Elektriksel Özellikler					
	R_s (Ω/\square)	$\rho * 10^{-3}$ ($\Omega.cm$)	$\eta * 10^{20}$ (cm^{-3})	μ ($cm^2/V s$)	ϕ_{TC} (Ω^{-1})
Biriktirilmiş (400 °C, 75 dk.)	2891	216,8	-	-	$3,27 \times 10^{-5}$
Tavllanmış (Ar+%4 H₂) (400 °C, 90 dk.)	38,7	2,9	1,7	12,62	$4,9 \times 10^{-3}$

Daha önceden değerlendirilen özellikler de dikkate alındığında, optimum şartların belirlenmesi ve uygun ortamda tavlama ile birlikte, AZO ince filmlerin görünür bölgede %83 ışık geçirgenliği ile oda sıcaklığında 345 S/cm elektriksel iletkenlik, $1,7 \times 10^{20}$ taşıyıcı konsantrasyonu ve 12,62 cm²/Vs taşıyıcı hareketliliğine sahip olacak şekilde üretilebileceği gösterilmiştir. Eğer numune orjinalinde örneğin 20x20 mm² 'lik camlara biriktirilip ölçüm yapılırsa ise düzlemsel direnci 16 Ω/\square ve öz direnci $\rho = 10 \times 10^{-4}$ Ωcm gibi daha iyi değerlere çıkabilmektedir. Bu durumda, USP sisteminde üretilen numunelerin elektriksel özelliklerinin altlık boyutuna yüksek derecede bağımlılık sergilediği ve boyut arttıkça özelliklerin kötüleştiği söylenebilir.

Aşağıda, literatürde AZO filmlerin spreylendirilme yöntemi ile üretimini konu alan bazı çalışmalarda rapor edilen elektriksel özellikler verilmektedir. Tabii ki farklı koşullarda farklı amaçlar için üretilen filmler oldukça farklı değerler sergileyecektir. Diğer taraftan bu değerler, bu tez çalışmasında elde ettiğimiz optimize filmin, hangi seviyede özellikler sergilediğini de ortaya koyacaktır. Babu ve ark. (2009), AZO filmleri 475 °C’de, Zn-asetat dihidrat ve Al-asetil asetonat kullanarak üretmişler ve en iyi şartlarda $\rho = 2 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$, $\eta = 3,1 \times 10^{20}$ ve $\mu = \sim 6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ değerlerini elde etmişlerdir (B. J. Babu ve ark., 2009). Pandey ve ark. (2012), 450 °C’de Zn-asetat dihidrat ve alüminyum nitrat kullanarak ürettikleri AZO filmleri 600 °C’de $\text{N}_2 + \text{H}_2$ atmosferinde tavladıktan sonra Hall ölçümleri ile $\rho = 3,6 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$, $\eta = 2,5 \times 10^{20}$ ve $\mu = \sim 6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ değerlerine ulaşmışlardır (Pandey ve ark., 2012). Arnou ve ark. (2014), USP ile ürettikleri oldukça kalın (2,2 μm) AZO filmleri tıpkı bu çalışmadaki gibi 400 °C’de $\text{Ar} + \text{H}_2$ altında tavlama ve Hall ölçümleri ile en iyi elektriksel özellikleri $\rho = 9,11 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$, $\eta = 1,57 \times 10^{20}$ ve $\mu = 4,37 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ şeklinde belirtmişlerdir. Filmlerin düzlemsel direnci 42,2 Ω/\square olarak bulunmuştur. (Arnou ve ark., 2014a). Daha güncel bir çalışmada Marouf ve ark. (2017), 310 nm kalınlığında AZO filmleri USP ile biriktirdikten sonra hızlı ısıl tavlama (10 °C/dk. ısıtma ve soğutma) ile $\text{N}_2 + \text{H}_2$ ortamında 450 °C sıcaklıkta tavlama ve $4 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ öz direnç değerine ulaşabilmişlerdir. Çalışmada üretilen numunelerde Hall mobilitesi $\mu = 49,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gibi oldukça yüksek bir değerde rapor edilmiştir (Marouf ve ark., 2017). Yine 2019 yılında yayınlanan bir çalışmada, 450 °C altlık sıcaklığında üretilen AZO filmlerde Mg-aşılamanın da etkisi ile öz direncin $7,5 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ düşürülebildiğinden bahsedilmiştir (Karzazi ve ark., 2019). Ravichandran ve arkadaşları tarafından 2014 yılında yayınlanan bir derleme makalede pek çok ayrı başlangıç malzemesi, Al-aşılama miktarı ve üretim sıcaklığı kullanılarak üretilen AZO ince filmler için $10^{18} - 10^{20}$ aralığında taşıyıcı konsantrasyon değerleri, minimum $2 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ öz direnç ve maksimum 14 cm^2/Vs mobilite değerleri rapor edilmiştir (Ravichandran ve ark., 2014). Bu çalışmalar arasında en düşük düzlemsel direnç 30 Ω/\square olarak gösterilmiştir (Aktaruzzaman ve ark., 1991). Bu açılarından bakıldığında, bu tez çalışmasında elde edilen AZO filmlerin sergilediği elektriksel özellikler, literatüre kıyasla oldukça iyi noktada görünmektedir. Ayrıca, yukarıda bahsi geçen ve $\mu = 49,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ değeri rapor edilen çalışmada verilen $1,3 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$ FOM değeri ile karşılaştırıldığında, burada üretilen küçük boyuttaki numuneler de $1,24 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$ gibi oldukça yüksek bir FOM değeri sergilemiştir. Bununla birlikte büyük numuneler için

durum değerlendirildiğinde, artan düzlemsel direnç nedeni ile FOM değerlerinin $4,9 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ lere gerilediği Çizelge 4.24.'den görülebilmektedir.

4.2.5. AZO saydam ısıtıcıların elektrotermal özelliklerinin incelenmesi

Yukarıda verilen genel karakterizasyonların tamamlanması sonrası tavllanmış numunenin saydam ısıtıcı olarak kabiliyetlerinin belirlenebilmesi için elektrotermal tepki incelemelerine geçilmiştir. Elektrotermal tepki ölçümlerinde bir doğru akım güç kaynağı voltaj uygulanmasında ve bir infrared kamera ise yüzey sıcaklıklarının ölçümünde kullanılmıştır. Ölçüm düzeneğinin ayrıntıları materyal ve yöntem kısmında verilmiştir. Ölçümler öncesinde, dikdörtgen şeklindeki AZO ısıtıcılar, iletken gümüş pasta ile şerit halinde her iki kısma kenardan kaplanmıştır. Doğru akım güç kaynağının uçları, düz ağızlı timsah klipsler ile bu elektrotlara bağlanmıştır. Elektrotermal tepki ölçümlerinde, ısınma davranışının belirlenebilmesine yönelik oda sıcaklığında bekletilen ve buz giderme performansının belirlenmesinde ise kuru buz ile 1 sa. boyunca soğutulmuş numuneler kullanılmıştır. Aşağıda rapor edilen tüm hesaplamalar/değerler aksi belirtilmediği sürece, numunenin iki ucunda kullanılan gümüş elektrotların dışında kalan aktif alan ile ilişkilidir.

Numunenin artırımı şeklinde voltaj uygulanmasına (2-12 V) verdiği tepki Şekil 4.36. (a)'da gösterilmektedir. Bu testte numune oda sıcaklığında iken, her iki uçundan 2 V'luk bir gerilim uygulanmış, ardından 120 sn. beklenmiş ve sonra gerilim 4 V'a çıkarılarak, bu şekilde voltaj artışı ve zamana bağlı olarak numunenin yüzey sıcaklığında meydana gelen değişim belirlenmiştir. Figürde görülen mavi semboller bu ikişer voltluk gerilim artırımı anlarını göstermektedir. Elde edilen eğriden anlaşılacağı üzere 4-5 V'a kadar numune yüzey sıcaklığında kayda değer bir değişim olmamakla birlikte, özellikle 6 V sonrası, deneyin tamamlandığı 12 V değerine kadar, numune her voltaj artırımında benzer şekilde tepki vermiş ve yüzey sıcaklığı neredeyse doğrusal şekilde değişmiştir. Test 12 V'ta 120 sn. beklenilmesinin ardından yüzey sıcaklığının 74 °C'ye ulaşması ile sonlandırılmıştır.

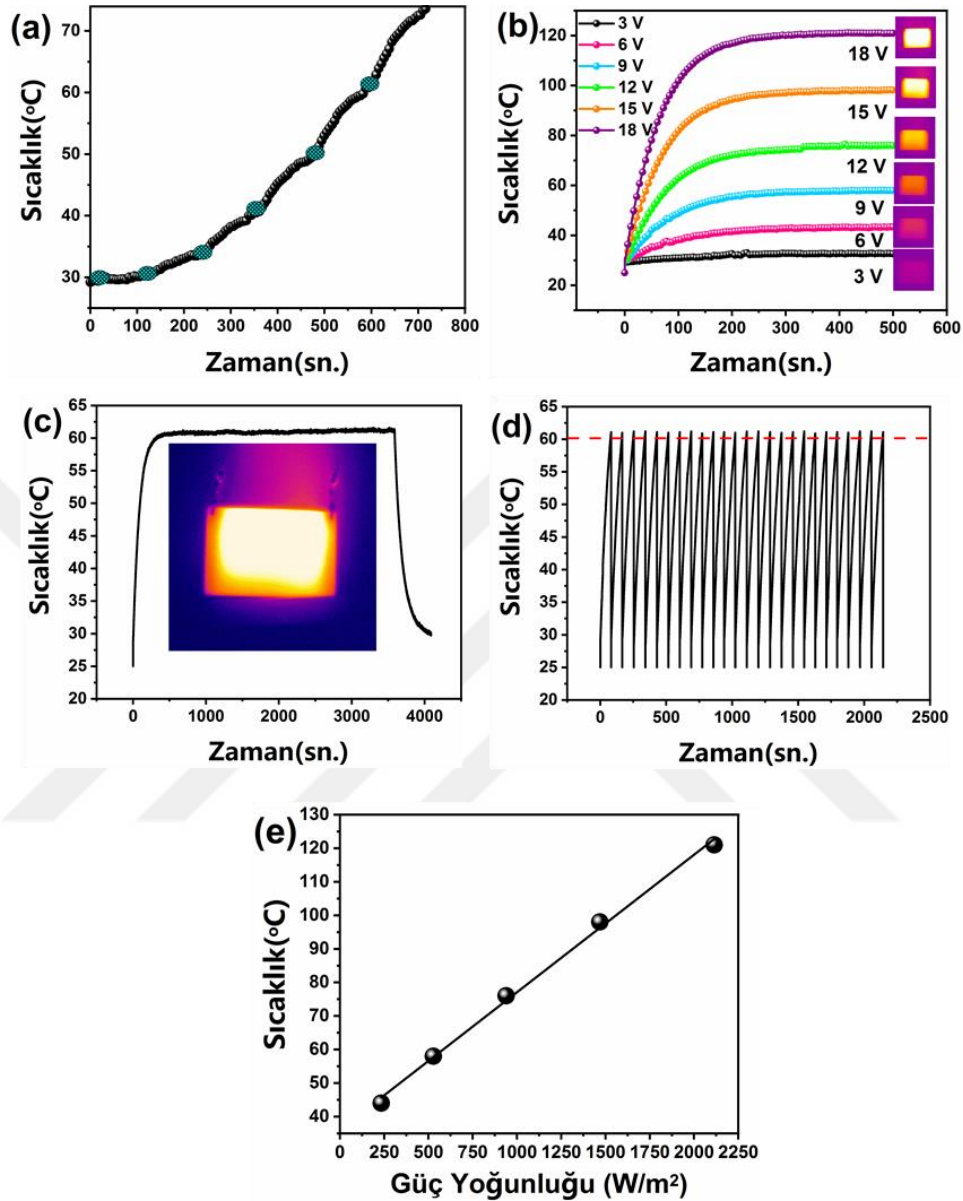
Şekil 4.36. (b) ısıtıcının ulaşabildiği maksimum (doyum) sıcaklığının, sabit voltaj uygulamalarında nasıl değiştiğini göstermektedir. Deneyde numune ayrı testler şeklinde, 3, 6, 9, 12, 15 ve 18 V sabit gerilime tabi tutulmuş ve maksimum sıcaklığa ulaşıldıktan ve toplamda 500 sn. sonunda tüm numuneler için voltaj tekrar sıfırlanmıştır. Mevcut otomobil uygulamaları için mümkün en üst voltaj değeri 12 V olmakla birlikte,

elektrikli otomobiller dahil diğer pek çok uygulamaya yönelik olarak ısıtıcının 12 V'tan daha yüksek diğer voltaj değerlerine nasıl bir tepki verdiği belirlenmek istendiğinden, buradaki denemelere 15 ve 18 V uygulama da dahil edilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere tüm voltaj uygulamalarında (3 V hariç), benzer tepki süreleri içerisinde, numune yüzey sıcaklığı belirli bir değere ulaşmakta ve ardından bu sıcaklıkta sabit bir seyir gözlenmektedir. Buna göre tepki süreleri 6 V için 87 sn., 9 V için 88 sn., 12 V için 88 sn., 15 V için 87 sn. ve 18 V için 85 sn. olarak belirlenmiştir. Diğer taraftan doyum sıcaklıkları yine artan voltaj (6-18 V) sıralaması ile 44, 58, 76, 98 ve 121 °C olarak kaydedilmiştir. 3V için tüm süreç boyunca numune yüzey sıcaklığı neredeyse sabit kalmıştır. Malzemenin farklı voltajlarda benzer süreler içerisinde ve verilen değerlerden de anlaşılacağı üzere artan voltaj değeri ile artan doyum sıcaklığı noktalarına ulaşması, bu sıcaklığın uygulanan elektriksel güç tarafından belirlendiğini göstermektedir. Bu değerler her bir voltaj değeri için yine sırası ile 0,18, 0,74, 1,67, 2,98, 4,66 ve 6,71 J/sn. olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.36 (b)'de her bir voltaj uygulaması sonucunda elde edilen eğrinin sonunda verilen iç resimler, numunenin ilgili doyum sıcaklıklarında çekilen termal kamera görüntüleridir. Bu resimlerden, her bir durum için özellikle uygulanan voltaj değeri ve numune yüzey sıcaklığının artması ile birlikte ısının yüzeyde daha homojen şekilde dağıldığı görülebilir.

Üretilen kaplamaların tekrarlı kullanım ve uzun süre kullanımdaki performanslarının değerlendirilebilmesi için yine oda sıcaklığında bekletilen numuneler kullanılarak iki ayrı test yapılmıştır. Bunlardan ilki numunenin örneğin 9,3 V gibi bir potansiyel uygulanarak 60 °C gibi sabit bir sıcaklığa çıkartılması ve voltajın uzun süreler boyunca (örn. 3600 sn.) uygulanması ile yüzey sıcaklığındaki değişimin takip edilmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuç Şekil 4.36. (c)'de verilmektedir. Görüldüğü üzere tüm bekleme süresi boyunca numune sıcaklığı neredeyse sabit ($\pm 1,3$ °C) bir değer sergilemektedir. Bu sonuç üretilen filmlerin elektrotermal özellikler açısından, atmosferik şartlarda, uzun yüklemeler ve 60 °C gibi bir sıcaklıkta oldukça kararlı davrandığını göstermektedir. İç resim, yine bu sıcaklıkta, numuneye ait termal kamera görüntüsünü sergilemektedir. Deney sonunda beslemenin kesilmesi ile birlikte numune yüzeyinin oldukça hızlı bir şekilde soğuduğu da verilen çizimde görülmektedir. Tabi ki bu bir saatlik ölçümün nem oranı, mekanik etki veya ortam sıcaklığı değişimlerinin yaşandığı uzun süreli dış ortam kullanımları açısından bir şey ifade etmediği ortadadır. Bu nedenle bu sonuç, sadece sabit voltaj altında

numunenin uzun süreler boyunca sabit bir yüzey sıcaklığı sağlayabildiğini göstermek adına verilmiştir.



Şekil 4.36. Optimum şartlarda üretildikten sonra 400 °C’de Ar+%4 H₂ ortamında 90 dk. tavlanmış AZO saydam ısıtıcının; a) artırımlı voltaj uygulamasına gösterdiği tepki, b) farklı sabit voltajlar altında ısınma davranışı, c) uzun zamanlı kararlılık testi, d) ısıtıcının tekrarlı besleme performansı, e) güç yoğunluğuna karşılık yüzey doyum sıcaklığı ((a)’da görülen taralı ovaler voltaj artırım noktalarını, (b) ve (c)’deki iç resimler ilgili sıcaklıkta numunenin termal kamera görüntüsünü vermektedir.)

Bir ısıtıcının çalışma durumunda yüzey sıcaklığının alansal homojenliği, o ısıtıcının ısıtma davranışının mükemmelliğinin belirlenmesinde bir kriter olarak değerlendirilebilir. AZO saydam ısıtıcının sıcaklık homojenliği denklem 3.8 kullanılarak %17,70 olarak belirlenmiştir. Bu değer, araba camlarında kullanılan tel şeklinde desenlenmiş buz gidericilerden daha üstündür (Baldasseroni ve ark., 2011).

Hudaya ve ark. (2015), metal kuantum nanonoktacık tabakası ile katmanlandıkları metal/FTO saydam ısıtıcılarda sıcaklık homojenliğini, Cr/FTO için %14,65, NiCr/ FTO için % 19,2, Ni/FTO için %30 ve tek tabaka FTO için %19,7 olarak hesaplamışlardır (Hudaya ve ark., 2015). Dolayısı ile bu çalışmada üretilen AZO saydam ısıtıcının çalışma sürecinde yüzey sıcaklık homojenliğinin iyi durumda olduğu söylenebilir.

Isıtıcıların kararlılık ve tekrarlanabilirlik davranışının belirlenmesi için tekrarlı voltaj yükleme ile ısı çevrim denemeleri yapılmış ve bu testte numune her seferinde 12 V ile beslenmiş ve yüzey sıcaklığı 60 °C'ye ulaştığında besleme değeri 0'a düşürülmüştür. Numunenin oda sıcaklığına soğuması sonrası voltaj beslemesi aynı şekilde tekrar edilmiştir. Bu çevrim 25 adet olacak şekilde uygulanmıştır. Sonuçlar Şekil 4.36. (d)'de sunulmaktadır. Verilen kırmızı renkli kesikli yatay çizgi, 60 °C sıcaklık sınırını göstermektedir. Voltaj verme ve kesme el ile yapıldığından, numune sıcaklığı da göz ile takip edildiğinden her döngüde oldukça ufak sapmalar görülebilmektedir. Bununla birlikte numune her beslemede yaklaşık 80 sn. gibi bir zamanda 60 °C sıcaklığa ulaşmış ve yine benzer sürelerde oda sıcaklığına soğuma sergilemiştir. Buradan numunenin ısıtma hızının ~0,44 °C/sn. olduğu hesaplanabilir. Bu sonuçlar hem sabit uzun süreli hem de sabit kısa süreli yüklemelerde numunenin kararlı ve tekrarlanabilir elektrotermal tepki sergilediğini ortaya koymaktadır.

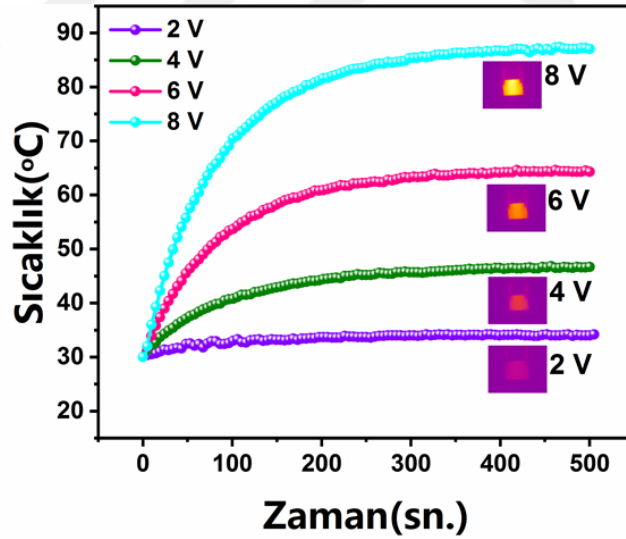
Saydam ısıtıcı dizaynında önemli olan bir başka parametre de alansal güç yoğunluğudur (W (Watt/m²)) (Piegari ve Flory, 2013b). Bu nedenle, saydam ısıtıcının sahip olduğu alansal güç yoğunlukları her bir voltaj değeri için hesaplanmış ve ilgili doyum sıcaklıklarına karşılık çizdirilerek Şekil 4.36. (e)'de sunulmuştur. Buradaki doğrusal ilişkinin eğiminden de (dT/dP) malzemenin ısıl direncine ulaşılmıştır. Saydam ısıtıcı ya da buz giderme uygulamaları için ısıl direncin yüksek olması istenmektedir. AZO saydam ısıtıcı için bu değer 409 °Ccm²/Watt olarak bulunmuştur. Karşılaştırma açısından bu değer, 12 cm² Ag-meş'in sergilediği 515 °Ccm²/Watt ile oldukça yakın (Gupta ve ark., 2014) ya da 0,77 cm² Pt-meş 258 °Ccm²/Watt, 50 cm² CuS nano-plaka ağı 197 °Ccm²/Watt ve 4 cm² grafen 163 °Ccm²/Watt gibi farklı saydam ısıtıcılardan daha üstün seviyededir (Sui ve ark., 2011; Lordan ve ark., 2017; Xie ve ark., 2018).

Şekil 3.3. (b)'de şematik olarak gösterildiği üzere, uzunluğu 5 cm, elektrotlar arası mesafesi 6,5 cm ve kalınlığı 750 nm olan AZO saydam ısıtıcının güç tüketimi $P=I^2R$ ve $R=\rho(L/W_e d_k)$ kullanılarak 3,30 W olarak belirlenmiştir. Benzer hesaplamalar literatürde sıçratma ile üretilmiş FTO (440 nm)/AZO (200 nm, 6,25 cm²) ve kimyasal biriktirme ile üretilmiş Ga,Al-katkılı ZnO (400 nm, 1,5 cm²) ince filmleri için de

yapılmış ve bu ısıtıcılar için değerler sırası ile 1,72 W ve 0,95 W olarak raporlanmıştır (Kim ve ark., 2014; Jayathilake ve ark., 2019). En basit anlatım ile, bir iletkenin birim zamanda harcadığı elektrik enerjisine o iletkenin gücü denir. Isıtıcı tarafından ısıya dönüştürülen ya da ısı şeklinde kaybolan elektrik gücü $P = I^2.R$ (Watt) bağıntısı ile bulunabilir. Doğrusal bir direnç veya iletkenen geçen akım I , direnç değeri R alındığında t saniyede açığa çıkan ısı enerjisi de $Q = 0,24.I^2.R.t$ (kalori) olarak hesaplanır. Dolayısı ile sabit bir süre için düşünüldüğünde, burada önerilen AZO ısıtıcı diğerlerinden daha fazla elektrik enerjisi tüketirken, aynı zamanda daha fazla ısı enerjisi ortaya çıkarabilmektedir. Bu durum, ısıtıcının diğerlerine kıyasla daha büyük boyutları ve kalınlığı nedeni ile daha yüksek ısıl kütesinden kaynaklanmaktadır (Gao ve ark., 2013). Bununla birlikte, FTO/AZO ısıtıcı için bu voltaj değerinde ulaşılan yüzey sıcaklığı 71,8 °C ve Ga,Al katkılı ZnO ısıtıcı için ise 79,3 °C olarak belirtilmiştir. Bu tez çalışmasında üretilen ısıtıcı için ise 12 V gerilim ile ulaşılan yüzey sıcaklığı 76 °C'dir. Değerlerden görüleceği üzere ulaşılan yüzey sıcaklıkları her üçü içinde oldukça benzerdir. Diğer taraftan bu tez çalışmasında test edilen ısıtıcının yüzey alanı FTO/AZO ısıtıcıdan 5,2 kat, Ga,Al-ZnO'dan ise 21,6 kat daha büyüktür. Bu nedenle pratik açıdan bakıldığında, diğerlerinden daha fazla elektrik enerjisi harcamasına rağmen, bu çalışmada üretilen ısıtıcının sağladığı daha üstün ısıtma gücü, geniş alan uygulamaları için daha avantajlı görünmektedir.

Başvurulan referansın çeşidine göre (literatür/ticari), deniz ve havacılık gibi uç uygulamaları da kapsamak üzere, saydam ısıtıcılar için buhar giderme uygulamalarında istenilen güç yoğunlukları 0,077-0,15 W/cm² aralığında, buz giderme işlemleri için ise 0,4-0,77 W/cm² aralığındadır (Nissha, 1929; Volman ve ark., 2013; Dontech, 2019; Kim ve ark., 2020). Bununla birlikte ticari ITO saydam ısıtıcıların güç yoğunlukları 0,0155-0,775 W/cm² gibi oldukça geniş bir aralıkta ayarlanabilmektedir. Bu çalışmada üretilen AZO saydam ısıtıcı, 12 V besleme ile 0,0939 W/cm² güç yoğunluğu sağlayabilmektedir. Bu açıdan bakıldığında, bu ısıtıcının buz gideriminden çok, buhar giderme uygulamaları için daha uygun olduğu düşünülebilir. Diğer taraftan uygulanan voltajın 1,5 kat örneğin 18 V'a çıkarılması ile güç yoğunluğu da 2,2 kat yani 0,21 W/cm²'ye çıkarılabilmektedir. Bu da üretilen AZO saydam ısıtıcının en az araştırma esaslı malzemeler kadar iyi özelliklere sahip olduğunu ve kullanılacak elektriksel güce de bağlı olarak pek çok ticari uygulama için de yeterli değerler sergilediğini ortaya koymaktadır.

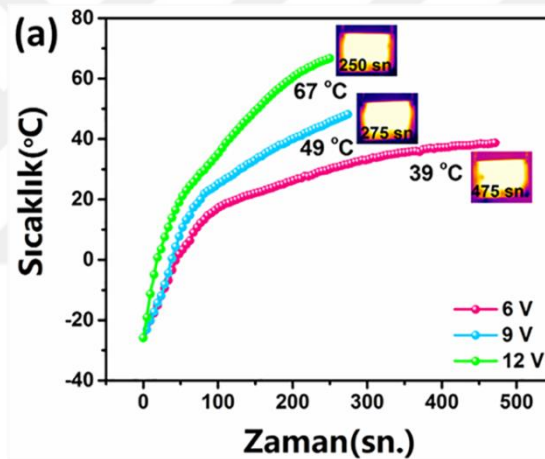
USP ya da sol-jel gibi çözelti esaslı yöntemler ile büyük alanlarda kaliteli ince filmlerin üretim zorluğu nedeni ile literatürde benzer çalışmalar genelde birkaç santimetrekarelik aktif alana sahip küçük numuneler üzerinden raporlanmaktadır. Sadece bu açıdan da bir karşılaştırma yapabilmek amacıyla, bu çalışmada da daha ufak boyutlu ($4,14 \text{ cm}^2$) AZO kaplamalar üretilmiş ve benzer elektrotermal denemelere tabi tutulmuştur. Sonuçlar Şekil 4.37.'de gösterilmektedir. Sıcaklığın ani olarak yükselmesi ve pencere camından altlığın çatlama riskine karşı burada daha düşük voltajlar kullanılmış, örneğin numune önce 2 V, sonra 4 V, sonra 6 V ve en son olarak da 8 V ile yüklenmiştir. Artan voltaj değerlerine bağlı olarak doyum sıcaklıkları 34, 46, 65 ve 87 °C olarak kaydedilmiştir. Bu aslında beklenen bir sonuçtur ve numune yüzey alanı azaldıkça çok daha düşük voltaj değerlerinde çok daha yüksek sıcaklıklara çıkmak mümkün olabilmektedir. Örneğin burada sadece 8V uygulama sonunda büyük numunede 12 V uygulama ile ulaşılan doyum sıcaklığından yaklaşık 11 °C daha yüksek sıcaklığa ulaşılabilmektedir. Ayrıca verilen termal kamera görüntüleri özellikle 6 ve 8 V uygulama sonrası tüm numunenin homojen olarak oldukça parlak şekilde homojen sıcaklığa sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.37. Optimum biriktirme şartlarında $4,14 \text{ cm}^2$ boyutunda altlık üzerinde üretilen ve tavlanan AZO saydam ısıtıcının farklı sabit voltajlar altında ısınma davranışı (verilen iç resimler ilgili sıcaklıkta numunenin termal kamera görüntüsüne aittir)

Optimum şartlarda üretildikten sonra karışım gazı ortamında tavlanan AZO saydam ısıtıcıların, buz giderme davranışının belirlenebilmesi için, ısıtıcı kuru buz dolu ısı yalıtımlı bir ortamda 1 sa. süresince bekletilmiş ve ardından test düzeneğine yerleştirilmiştir. Saydam ısıtıcı yüzeyinin ortam şartlarında -25 °C sıcaklığa ulaşması

beklenmiş ve ardından bu sıcaklıkta numuneye her seferinde ayrı bir voltaj değeri uygulanarak, buz giderme davranışı 6, 9 ve 12 V uygulamaları ile takip edilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.38. (a)'da verilmektedir. Denemelerde, cam yüzeyindeki son su damlacığı kaybolma anı göz ile takip edilmiş ve bu noktada voltaj uygulaması durdurulmuştur. Dolayısı ile şekildeki, ısınma eğrilerinin yanında görülen sıcaklık değerleri, her bir şart altında suyun uzaklaştığı andaki yüzey sıcaklığını ifade etmektedir. 6 V besleme altında yüzey sıcaklığı maksimum 39 °C'ye ulaşmaktadır. Bunun için geçen süre 7 dk. 55 sn. olarak kaydedilmiştir. Yani numune yüzeyindeki tüm buz bu süreçte erimekte ve kalıntı su damlacıkları da tamamen yüzeyden uzaklaşmaktadır. Benzer gözlem 9 V besleme için de yapılmış ve ulaşılan sıcaklık 4 dk. 35 sn. sonunda 49 °C olarak belirlenmiştir. Son olarak da 12 V altında numune yüzey sıcaklığı tüm suyun buharlaştığı anda 67 °C'ye ulaşmış ve bunun için geçen süre de 4 dk. 10 sn. olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.38. a) Optimum şartlarda üretildikten sonra 400 °C'de Ar+%4 H₂ ortamında 90 dk. tavllanmış AZO saydam ısıtıcının kuru buz ile soğutulduktan sonra farklı sabit voltajlar altında buz giderme performansı, b) 12 V altında buz giderme ve yüzeydeki suyun buharlaşması ((a)'da verilen iç resimler, son su damlasının da yüzeyden buharlaştığı anda ve ilgili sıcaklıkta numunenin termal kamera görüntüleridir)

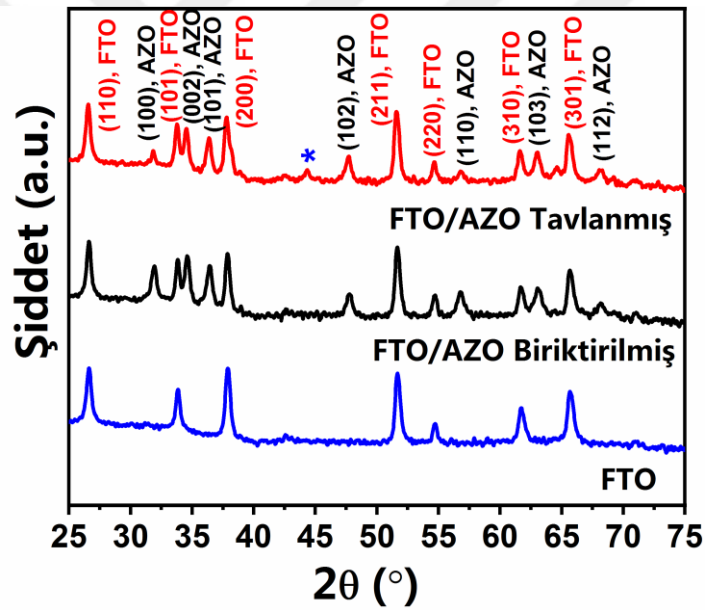
Şekil 4.38. (b) öncelikle kuru buz kullanılarak 1 saat boyunca soğutulmuş, ardından ölçüm düzeneğine yerleştirilerek $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ yüzey sıcaklığında 12 V ile beslenmiş numunede, ısınma ile birlikte buzun giderilmesi ve sonuç olarak suyun da uzaklaştırılması ile yeniden açık bir görüşün elde edilmesi sürecini farklı zamanlarda alınan resimler aracılığı ile sergilemektedir. “0” zamanda kaydedilen resimde, numune üzerindeki buz nedeni ile arka kısımda yer alan logo görülememektedir. Voltajın uygulanması ile birlikte, üst tarafta iletken klipslerin arasında kalan bölgede, buzun tamamen eridiği ve arkadaki logonun ortaya çıktığı görülebilir. Zaman ilerledikçe bu saydam bölgenin alanı da artmaktadır. Burada Joule etkisi ile üretilen ısının, öncelikle altlığı ısıtmak ve buzunu eritmek için harcadığı ve bu nedenle de ilk iki dakika içerisinde sıcaklığın $\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerine çıkamadığı görülmektedir. Fakat buzun tamamen erimesi ve su damlaların oluşması ile birlikte sıcaklık da hızlı bir şekilde artmış ve $\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye ulaşmıştır. Aslında tüm buz 175-200 sn. arasında bir zamanda erimişken, geriye kalan su damlacıklarının buharlaşması için biraz daha zaman harcanmış ve yüzeyin $67\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklığa ulaştığı noktada ve 250. sn.'de numune tamamen saydam forma geri dönmüştür. Daha düşük voltajlarda da aslında benzer bir ilerleme kaydedilmiştir, fakat sürecin tamamlanması daha uzun zaman gerektirmiştir. Bu tespit, AZO saydam ısıtıcının 12 V'tan daha düşük voltaj değerlerinde de buz giderebilme kapasitesine sahip olduğu ve aynı zamanda besleme voltajı ile özelliklerinin ayarlanabildiğini göstermektedir. Örneğin, oldukça soğuk havalarda buz ya da kar daha yüksek voltaj değerleri kullanılarak öncelikle arayüzeyde eritilebilir ve sonra daha düşük voltajların kullanımı ile yeni buz kristallerinin çekirdeklenmesi engellenebilir. Diğer hava koşullarında ise ısıtıcı, çok daha düşük ama sürekli çalıştırma ile buhar oluşumunu engellemek için de kullanılabilir.

4.3. USP ile Optimum Şartlar Altında FTO/AZO İnce Film Üretimi ve Saydam Isıtıcı Uygulaması

4.3.1. Yapısal inceleme

AZO ısıtıcının cam altlık yerine FTO-kaplı cam altlık üzerinde biriktirilmesi ile yakın kızılötesi bölgede yansıtıcılık ve saydam ısıtıcı olarak performansının geliştirilmesi düşünülmüş ve tez çalışmasının bu kısmı çift tabakalı FTO/AZO saydam ısıtıcıların üretimi ve karakterizasyonuna ayrılmıştır. Cam üzerinde AZO ince film

üretiminde olduğu gibi burada da optimum USP biriktirme koşulları uygulanmıştır. Biriktirme sonrası karışım gazı altında tavlama işleminin özelliklere etkisinin belirlenebilmesi için, tavlama işlemi çift tabakalı ısıtıcılar için de kullanılmıştır. Bununla birlikte, ısıl işlem ile (örneğin biriktirme sürecinde 400 °C’de bekleme ve daha sonrasında tavlama için yine yüksek sıcaklıklara çıkılması ile bu sıcaklıklara maruziyet süresinin artırılması gibi), cam altlıktan FTO’ya difüze olabilecek alkali iyonlarının FTO’nun optoelektronik özelliklerini kötüleştirdiği bilinmektedir. Ayrıca, hidrojen atmosferinde tavlama ile FTO yüzeyinden oksijen kaybı meydana gelmekte ve SnO₂, SnO ya da Sn’ye indirgenme ile FTO’da hem elektriksel iletkenlik hem de optik davranışta kötüleşme görülmektedir (Yu ve ark., 2018). Bu nedenle, tavlama işlemi uygulanmış FTO/AZO kaplamalar sadece bazı karakterizasyon işlemlerine tabi tutulmuş fakat elektrotermal testler için tavlansız FTO/AZO numuneleri tercih edilmiştir.



Şekil 4.39. Optimize şartlarda biriktirilen ve tavlansız FTO/AZO kaplamalara ait XRD desenleri (Saf FTO-kaplı cam altlığı ait desen de şekilde en altta karşılaştırma açısından sunulmuştur)

Şekil 4.39. çift tabakalı ısıtıcının üretiminde kullanılan FTO-kaplı cam altlığın ve biriktirilmiş halde FTO/AZO kaplamasının XRD verilerini göstermektedir. Şekilde ayrıca, sadece karşılaştırma açısından, yukarıda da belirtildiği üzere tavlansız (Ar+4% H₂, 90 dk.) numunenin de deseni verilmiştir. En altta verilen desen FTO-kaplı cam altlığı aittir ve desendeki tüm pikler kasiterit yapısında tetragonal rutil SnO₂’nin JCPDS Kart No: 41-1445 ile uyum içerisindedir. FTO/AZO biriktirilmiş numuneye ait desen

ortada verilmiştir. Bu desen incelendiğinde hem altlıktaki FTO tabakadan hem de üst katman olarak biriktirilen AZO kaplamadan veri toplanarak pikler elde edildiği görülebilir. FTO tabakadan toplanan veri ile oluşan tüm pikler şiddet ve pozisyon açısından, üzerine AZO biriktirilmemiş FTO altlık ile benzerdir. Bununla birlikte, AZO filmin, cam altlıklar kullanılarak yapılan kaplamaya oldukça benzer şekilde FTO üzerinde de polikristalin şekilde büyüdüğü görülmektedir. AZO tabakaya ait olarak belirlenen tüm pikler ZnO'ya ait JCPDS Kart No: 36-1451 ile uyumlu olmakla birlikte, burada filmin tamamı ile herhangi bir tercihli büyüme göstermediği tespit edilmiştir. Yani önceki veriler ile (cam üstünde biriktirilmiş AZO) uyumlu olacak şekilde AZO filmi, tercihli olarak *c*-eksenine paralel yönde oluşmamıştır. Bu durumun, AZO'nun amorf cam altlık yerine, kristalin bir altlık üzerinde çekirdeklenip büyümesinden kaynaklandığı açıktır. AZO filmlerin oluşturulmasında FTO-kaplı cam altlık kullanımı durumunda, diğer altlıklar (örn; amorf/cam) üzerinde büyütmeyle kıyasla (002) pik şiddetinde değişim diğer çalışmalar için de rapor edilmiştir (Fadzilah ve ark., 2017) . Hatta USP ile üretimi konu alan çalışmalarda, (101) pikinin (002) pikinden daha yüksek şiddette oluştuğu tespit edilmiştir (Yu ve ark., 2018). Düz yüzeyli bir cam altlık yerine, zımpara ile pürüzlendirilmiş cam altlıklar üzerinde üretilen AZO ince filmlerin XRD deseninde tespit edilen pik sayısının, düz cam üzerinde biriktirilmiş filmin desenindeki pik sayısından daha yüksek olduğu belirtilmiştir (Hamada ve ark., 2019). Çözelti esaslı yöntemler ile farklı tipte altlıklar üzerinde üretilen AZO filmler için de benzer gözlemler rapor edilmiştir (Fadzilah ve ark., 2017). Bu tespit ve literatür saptamaları, AZO ince filmlerde doku oluşumunun, kullanılan altlık ile ilişkili olduğunu göstermektedir. Tüm bu tartışmalara ek olarak, sıcak altlık üzerinde film biriktirme sonrası kaydedilen desende, Zn_2SnO_4 ya da $ZnSnO_3$ gibi diğer olası fazların oluşumuna dair bir kanıt tespit edilememiştir. Bununla birlikte, tavlama işleminden sonra kaydedilen XRD verisinde, FTO ve AZO piklerinin dışında şekilde yıldız sembolü ile işaretlenen ve metalik Sn ya da Al_2O_3 varlığına atfedilebilecek tanımlanamayan bir pike rastlanmıştır. Bu pikin varlığı, tavlama sırasında FTO ile AZO'nun reaksiyonuna işaret etmektedir.

Biriktirilmiş numuneye ait desende mevcut (100), (002) ve (101) pik pozisyonları $31,92^\circ$, $34,52^\circ$ ve $36,28^\circ$ olarak tespit edilmiştir. Bu piklerin pozisyonları ve FWHM değerleri kullanılarak hesaplanan yapısal parametreler Çizelge 4.25.'te verilmiştir. Bu çizelgeye göre FTO üzerinde büyütülen AZO ince filmin pik

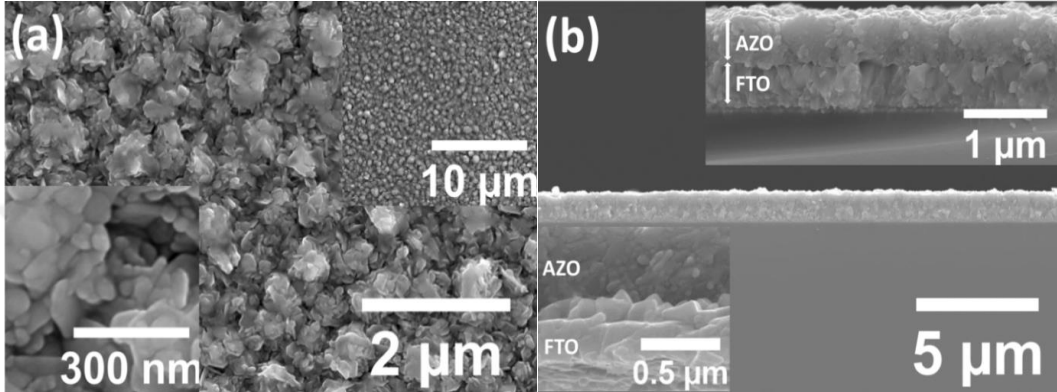
pozisyonlarının, standart ZnO pik pozisyonlarına göre yüksek açılara kaydığı görülmektedir. Bu durum, AZO filmde latis parametrelerinde daralmaya işaret etmektedir. Daha önce, cam üzerinde biriktirilmiş AZO için de benzer tarzda yapılan açıklamalardan, bu durumun daha küçük iyonik çapa sahip Al^{+3} 'lerin daha büyük Zn^{+2} iyonları ile yer değiştirmesinden kaynaklandığı bilinmektedir. Hesaplanan değerler, hem daha önce cam üzerinde biriktirilen AZO, hem de literatürde spreylendirilmiş AZO, hem de literatürde spreylendirilmiş AZO filmler için rapor edilen değerler ile benzerdir (Garcés ve ark., 2016). Buna bağlı olarak, filmlerde meydana gelen yüzeye paralel çekme gerilmesi değeri 0,671 GPa olarak bulunmuştur. Gerilme, piklerde meydana gelen kayma ya da latis parametresindeki değişime bağlı olarak hesaplandığından, burada elde edilen kalıntı gerilme değeri de önceki veriler ve literatür verileri ile uyumaktadır (Hung-Chun Lai ve ark., 2012a; Garcés ve ark., 2016). Scherrer denklemi ve deneysel veriler kullanılarak hesaplanan kristalit boyutu da 31 nm olarak bulunmuştur. Bu değer, cam üstünde biriktirilen AZO filmlerde elde edilen kristalit boyutu ile karşılaştırıldığında, çift tabakalı numunede, daha ince tane oluşumuna işaret etmektedir. Bu durum, büyütme sırasında sadece cam ve FTO-kaplı camın farklı ısıl iletkenlikleri nedeni ile FTO camının farklı altlık sıcaklığı sağlaması, buna bağlı olarak değişen piroliz reaksiyonları, çekirdeklenmede değişim ve büyümede yönelme farkı gibi nedenlerden kaynaklanmış olabilir.

Çizelge 4.25. Optimize şartlarda biriktirilmiş FTO/AZO ince filmlerin yapısal özellikleri

Yapısal Parametreler	FTO/AZO	Standart ZnO
$2\theta_{(002)}$ (°)	34,52	34,42
$2\theta_{(100)}$ (°)	31,92	31,76
$2\theta_{(101)}$ (°)	36,28	36,25
a (Å)	3,234	3,250
c (Å)	5,191	5,206
δ (GPa)	0,671	-
Kristalit Boyutu (nm)	31	-

Çift tabakalı FTO/AZO ince filmlerin morfolojik analizinde SEM ve AFM kullanılmıştır. Şekil 4.40. (a) ve (b) optimize şartlar kullanılarak FTO-kaplı cam altlık üzerinde biriktirilen FTO/AZO ince filmin, sırasıyla yüzey ve kesit görüntülerini vermektedir. Şekil 4.40. (a)'da verilen biriktirilmiş halin resminden ve sağ üstteki iç resimden görüldüğü üzere kaplama oldukça yoğun, çatlak ve benzeri hatalardan yoksundur. Kaplama yüzeyi genelde hegzagonal morfolojide plaka benzeri büyük tanelerden oluşmaktadır. Bununla birlikte yüzeyde, şekilsiz ve daha küçük taneler de

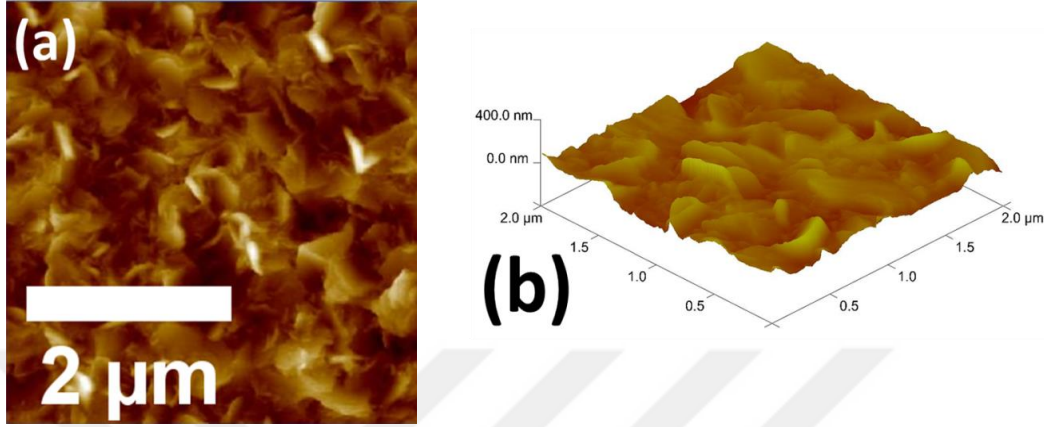
mevcuttur (alt iç resim). Bu tanelerin bağlanması ile de vadi-tepe görünümüne yol açan aglomere oluşumu ve belirgin bir oranda yüzey pürüzlülüğü meydana gelmiştir. Bu karışık tane yapısı, SEM resmi üzerinden sağlıklı bir tane boyut analizi yapmaya izin vermemekle birlikte, burada görülebilen pek çok tanenin XRD ile hesaplanan kristalit boyutundan daha iri oldukları açıktır. Bu durum, AZO ince filmlerde iri tanelerin benzer yönlenebilir küçük kristalitlerin bir araya gelmesi ile oluşmuş olmaları şeklinde açıklanabilir (Tang ve ark., 2015; Potter ve ark., 2018).



Şekil 4.40. Optimize şartlarda biriktirilen FTO/AZO kaplamaya ait SEM görüntüleri a) yüzey, b) kırık yüzey (a ve b’de verilen iç resimler farklı seviyede büyütme göstermektedir)

Şekil 4.40. (b), bu numunenin kırık yüzey genel SEM görüntüsünü vermektedir. Bu genel görüntüden, FTO/AZO kaplamanın geniş alanlarda homojen kalınlıkta oluşturulabildiği görülmektedir. Üst kısımda verilen daha yüksek büyütmede kaydedilmiş iç resim, AZO filmin çift tabaka oluşturacak şekilde FTO tabaka üzerinde istiflendiğini açıkça göstermektedir. Kırma işlemi sonrası dahi her iki tabakanın bir arada bulunması, AZO filmin büyütme sırasında altlık ile iyi yapışma/bağlanma sergilediğini ortaya koymaktadır. Ticari olarak temin edilen bu FTO-kaplı cam altlıktaki FTO tabakanın kalınlığının ~ 550 nm olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte yine SEM kullanılarak AZO tabaka kalınlığı da 655 nm olarak ölçülmüştür. Bu ölçümlerden de anlaşılacağı üzere, FTO-kaplı cam altlık üzerinde büyütülen AZO tabakanın kalınlığı, optimize şartlarda cam üzerine büyütülmüş AZO’ya kıyasla daha düşüktür. Tamamı ile aynı USP şartlarında biriktirmeye rağmen, AZO tabaka kalınlığında böylesi bir değişim beklenen bir sonuç olmakla birlikte, kalınlıkta azalmanın sebebi öncelikle AZO’nun cam yerine halihazırda kristalin bir tabaka üzerinde büyütülmesi ve FTO-kaplı cam altlığın et kalınlığının ve de içerdiği FTO tabaka nedeni ile biriktirme sırasında yüzey sıcaklıklarının sadece cam altlık kullanılması durumuna göre farklı olması şeklinde düşünülebilir. Yine şekilde sol altta verilen ve AZO ile FTO tabakalarına daha yakından

bakma imkânı sağlayan iç resim, AZO'nun FTO'ya kıyasla daha küçük tanelerin üst üste istiflenmesi ile oluştuğunu ve AZO'nun sahip olduğu polikristalin yapıyı göz önüne sermektedir. Bu gözlem, XRD ile belirlenen tercihli yönlenmeden yoksun büyümeyi de desteklemektedir.



Şekil 4.41. Optimize şartlarda biriktirilen FTO/AZO kaplamaya ait AFM görüntüleri; a) 2D yüzey morfolojisi, b) 3D yüzey topografyası

Filmlerin morfolojik analizleri 2 ve 3 boyutlu AFM incelemeleri ile tamamlanmıştır. Şekil 4.41. (a) biriktirilmiş kaplamanın 2-boyutlu yüzey morfolojisini sergilemektedir. Bu resimden görüldüğü üzere biriktirilmiş filmin yüzeyi, SEM yüzey resimleri ile uyumlu tarzda plaka benzeri tanelerden oluşmaktadır. Bu hegzagonal plakaların yaprak biçiminde yanal büyüme gösterdikleri ve plaka kalınlıklarının da 50 nm'ye kadar çıkabildiği belirlenmiştir. AZO ince filmlerde farklı parametrelere bağlı olarak eşeksenli, faceted, plaka- ya da yaprak-benzeri taneler oluşabilmektedir (Luo ve ark., 2018; Li ve ark., 2020). Plaka-benzeri morfolojik oluşum genelde Al-katkılama miktarına (Babu ve ark., 2010; Sengupta ve ark., 2017) ve buna bağlı olarak kristallerin büyüme hızındaki değişime (Logu ve ark., 2019), altlık sıcaklığına (Güneri ve Stadler, 2019), çözücü türüne (Potter ve ark., 2018), kararlaştırıcı bileşenin türüne (Edinger ve ark., 2015), çözelti molaritesine (Winkler ve ark., 2019) ve altlık türü ve doğasına (Bingöl ve ark., 2016) bağlanmaktadır. Hatırlanacağı üzere, USP ile cam üzerine biriktirilmiş AZO kaplamanın AFM yüzey görüntüleri, buradaki görüntünün aksine c-ekseni boyunca tercihli yönlenme sebebi ile ağırlıklı olarak eş-eksenli tanelerden oluşmaktaydı. Bu nedenle, burada görülen morfoloji, FTO-kaplı cam altlığın kalınlık, kristalinite, morfoloji ve ısı iletkenliğine atfedilebilir. Ayrıca, burada gözlemlenen böylesine bir morfoloji, yukarıda XRD deseni ile belirlenen tercihli büyümeden uzak film yapısını da desteklemektedir. Literatürde altlığın büyüyen film üzerine etkisinin

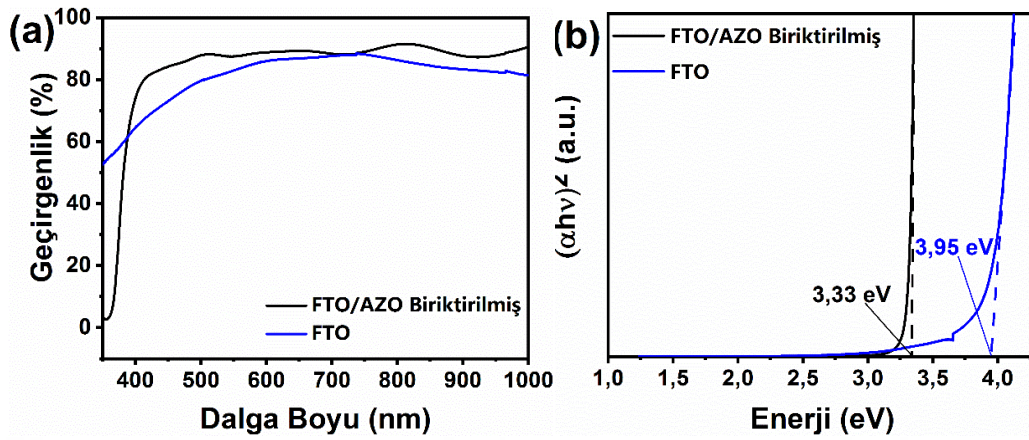
fazla olmadığını iddia eden çalışmalar da olmakla birlikte (Winkler ve ark., 2019), bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar, özellikle USP ile AZO ince film biriktirme sırasında kullanılan altlığın filmin doku, morfoloji, tane şekli ve büyüklüğü üzerine etki ettiğini açıkça ortaya koymuştur.

Nitekim, Şekil 4.41. (b)'de verilen topografya resmi üzerinden bir karşılaştırma yapıldığında, FTO üzerine biriktirilen AZO'nun, cam üzerinde büyütülen AZO kaplamadan daha pürüzlü bir yüzeye sahip olduğunu göstermektedir. Film yüzeyinde 2 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ alanın taranması ile oluşturulan bu görüntü kullanılarak hesaplanan ortalama karekök yüzey pürüzlülüğü değeri 36,8 nm'dir. Bu değer, cam üzerinde biriktirilmiş AZO filmin yüzey pürüzlülüğü değerinin iki katıdır. Ticari olarak temin edilen FTO kaplamalar 30 nm'ye varan yüzey pürüzlülüğü değerlerine sahip olabilmektedir (Cojocar ve ark., 2017; Ge ve ark., 2020). Böylesi pürüzlü bir yüzey üzerinde, plaka benzeri tane oluşumu sergileyen polikristalin bir fazın büyümesi ile de sonuç yüzey pürüzlülüğü olarak böyle bir değer elde edilmiştir. Dahası, cam üzerinde biriktirilen AZO'nun AFM incelemelerinden, tavlama sonrası yüzey pürüzlülüğünün bir miktar giderilebildiği bilinmektedir. Fakat daha önceden de belirtildiği üzere, FTO/AZO kaplamalara saydam iletken oksit davranışın kaybedilmemesi amacı ile tavlama işlemi uygulanmamasına karar verilmiş, bu nedenle de tavllanmış FTO/AZO numunenin AFM incelemesi yapılmamıştır.

4.3.2. Optik özelliklerin incelenmesi

FTO/AZO çift tabakalı ince filmler de AZO ince filmler gibi UV-Vis ve UV-Vis-NIR spektrofotometreleri ile ışık geçirgenliği ve reflektans değerleri açısından incelenmiştir. FTO/AZO ısıtıcının görünür bölge ışık geçirgenliği ve yasak bant aralığı değeri FTO-kaplı cam altlık ile karşılaştırılmış halde Şekil 4.42. (a) ve (b)'de sunulmaktadır. Ticari altlığın 400-700 nm dalga boyu arasında % geçirgenlik değeri şirket verilerine de uygun şekilde, %81 olarak bulunmuştur. Altlığın yasak band aralığı enerji değeri de 3,95 eV olarak hesap edilmiştir. Farklı yöntemler ile üretilen FTO ince filmler için literatürde rapor edilen band aralığı değerleri 3,17 ile 4,25 eV arasında değişmektedir. Bu açıdan bakıldığında burada ölçülen 3,95 eV değeri literatür verisi ile uyumaktadır (Abdullahi ve ark., 2014). Şekil 4.42. (a)'dan görüleceği üzere görünür bölgede FTO/AZO kaplamanın ışık geçirgenliği, FTO-kaplı cam altlığa kıyasla bir

miktar daha yüksektir. 400-700 nm dalga boyu aralığında değer \sim %87 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.42. Optimize şartlarda biriktirilen FTO/AZO kaplamaya ait a) biriktirilmiş halde % geçirgenlik, b) ilgili Tauc çizimi ve yasak band aralığı değeri (şekillerde FTO-kaplı cam altlığın verileri de karşılaştırma amacı ile sunulmuştur)

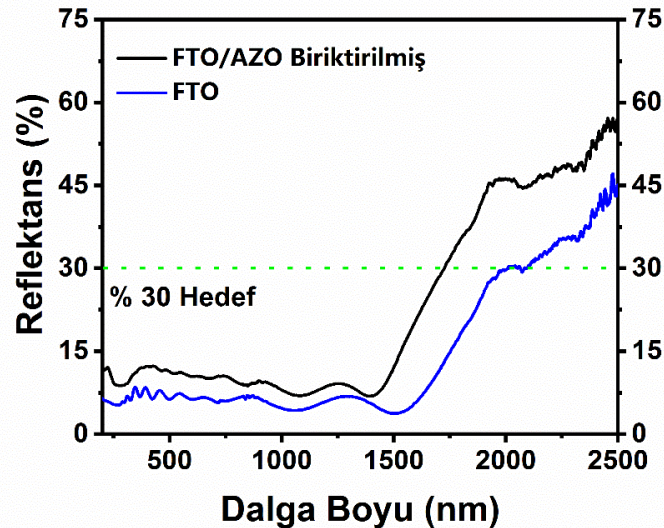
Katmanlı yapılarda refraktif indekste görülen basamaklı artış görünür bölgede ışık geçirgenliğini artırabilmektedir (Lim ve ark., 2015). Bu durum ışığın etkileştiği hacimde artış yani kaplama kalınlığının artması, ayrıca FTO ve AZO'nun sahip olduğu farklı refraktif indeks değerleri (hava ($n=1$)/AZO($n=1,82$)/FTO($n=1,98$)) ile ilgilidir (Polyanskiy, 2008; Lim ve ark., 2015). Bununla birlikte numune, görünür bölge için \sim %87 oranında ışık geçirgenliği sergileyerek saydamlık açısından tezdeki hedefleri sağlamaktadır. Ayrıca bu numune daha önceden cam üzerinde biriktirilmiş ve yukarıda özellikleri tartışılan tavllanmış AZO (%83) ve SiO_x kaplanmış AZO (%77) ince filmlerden daha geçirgen bir özellikte elde edilebilmiştir. FTO/AZO numunenin soğurma kıyısı 362 nm olarak belirlenmiştir. Bu numunenin, soğurma kıyısında FTO-kaplı cam altlığa kıyasla çok daha keskin bir eğim gösterdiği açıktır. Bu durum saydam iletken oksit uygulamaları için bir avantaj olarak düşünülebilir ve banttan banda direkt geçişi ve yasak bantta yüksek miktarda hatanın olmadığına işaret etmektedir (Ravikumar ve ark., 2012). Buna bağlı olarak kaplamanın yasak band aralığı değeri, Tauc çizimlerinden 3,33 eV olarak belirlenmiştir. Bu değer cam üzerinde biriktirilmiş AZO'nun yasak band aralığı değerinden daha yüksek iken, cam üzerinde biriktirildikten sonra tavllanmış AZO'nun değeri ile aynıdır. Çizelge 4.26. FTO/AZO numunenin optik özelliklerini, FTO-kaplı cam altlık ile kıyaslamalı olarak vermektedir. Bu açılarından bakıldığında, FTO altlık kullanımı durumunda, optik özellikler açısından cam üzerinde

biriktirilmiş AZO'ya kıyasla bir ilerleme kaydedildiği, ayrıca tavlama basamağına da gerek duyulmadığı söylenebilir.

Çizelge 4.26. Optimize şartlarda biriktirilen FTO/AZO kaplamasının optik özelliklerinin FTO-kaplı cam altlık ile karşılaştırması

Optik Özellikler			
	$T_{gör,ort}$ (%)	T_{550} (%)	E_g (eV)
FTO/AZO Biriktirilmiş (400 °C, 75 dk.)	87	87,2	3,33
FTO-kaplı cam	81	82,88	3,95

Şekil 4.43. USP yöntemi kullanılarak 400 °C altlık sıcaklığında FTO-kaplı cam altlık üzerine biriktirilen AZO filmin 200-2500 nm arasındaki reflektans spektrumunu sergilemektedir. Şekilde karşılaştırma amacı ile FTO-altlığın da spektrumu verilmektedir. Hatırlanacağı üzere USP yöntemi kullanılarak cam üzerinde biriktirilmiş, tavllanmış ya da tavlama sonrası SiO_x kaplanmış AZO numunelerin hiçbirisi 2500 nm dalga boyunda, bu tez çalışmasında hedef olarak seçilen en az %30 reflektans değerini sağlayamamıştır. Fakat, Şekil 4.43.'ten görüleceği üzere, cam yerine FTO-altlık kullanıldığında, 2500 nm'de minimum %30 reflektans hedefi sağlanabilmektedir.



Şekil 4.43. Optimize şartlarda biriktirilen FTO/AZO kaplamaya ait 200-2500 nm dalga boyu aralığındaki reflektans spektrumu (şekilde karşılaştırma açısından FTO-altlığa ait spektrum da verilmektedir)

FTO altlığın reflektans spektrumu incelendiğinde, bu numunenin %reflektans değerinin UV ve görünür bölgeyi de kapsayacak şekilde maksimum %8,5 olduğu ve

1511 nm'de reflektansın %4 değerinde bir minimuma indiği görülebilir. Bu dalga boyundan sonra numunenin yansıtıcılığı artan dalga boyu ile sürekli artmakta, 2030 nm'de %30 değerini sağlamakta ve 2500 nm'de reflektans ~%44 olarak elde edilmektedir. Bu gözlem, saf FTO'nun yakın infrared bölgede relatif olarak yüksek yansıtıcılığa sahip bir malzeme olduğunu göstermektedir. FTO kaplı cam altlığın ilgili dalga boyu aralığındaki bu davranışı, literatürde farklı yöntemler ile üretilmiş FTO-cam'ın reflektans davranışı ile uyum içerisinde (Yahia ve ark., 2013; Chew ve ark., 2015).

FTO altlık üzerinde biriktirilen AZO kaplamasının reflektans spektrumu incelendiğinde ise, bu numunenin tüm dalga boylarında reflektans davranışının saf FTO altlığa oldukça benzer olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, bu kaplama FTO-altlığa kıyasla daha düşük bir dalga boyunda (1394 nm) bir minimum sergilemiş, bu dalga boyundan daha büyük dalga boylarında ise numunenin reflektansı sürekli olarak artmış, hedef değer olan %30 yansıtıcılık değeri 1730 nm'de sağlanabilirken, 2500 nm'de numunenin yansıtıcılığı %55 değerine kadar yükselmiştir. Burada gösterilmemiş olmakla birlikte, FTO altlık ve FTO/AZO kaplamaların soğurum spektrumları, yansıtıcılığın minimum değer sergilediği 1511 ve 1394 nm dalga boylarında maksimum şiddette birer pik sergilemiştir.

AZO ince filmlerin kızılötesi bölgede yansıtıcılıklarının artırılması için uygulanan bazı yaklaşımlar literatürde mevcuttur. Bunlar düzlemsel direncin düşürülmesi (Liu ve ark., 2018), film kalınlığının artırılması (Miao ve ark., 2014d), yüksek sıcaklıktaki altlıklar üzerinde film biriktirme (Gong ve ark., 2010), AZO'nun stokiometrik olmayacak şekilde biriktirilmesi (Das ve Ray, 2003b), biriktirme sonrası inert atmosferde tavlama (Miao ve ark., 2014c) ve dielektrik/AZO/dielektrik yada AZO/metal/AZO sandviç yapılarının oluşturulması (Ni ve ark., 2009; Miao ve ark., 2014b) şeklinde sıralanabilir. Bu nedenle literatürde, AZO ince filmlerin yakın ya da orta kızılötesi bölgede yansıtıcılıkları ile ilgili raporlanan veriler birbirinden oldukça farklı olabilmektedir. Daha önceden de bahsedildiği üzere, ticari ITO kaplamalar için 2500 nm dalga boyunda reflektans değeri sadece %20 olarak verilmiş (Ghosh ve ark., 2018), buna ilaveten pek çok sandviç yapıları AZO-esaslı kaplamada da değer %50'nin altında belirtilmiştir (Tang ve Cameron, 1994; Lennon ve ark., 2009; Miao ve ark., 2014b; Miao ve ark., 2015; Sun ve ark., 2018). Buna istisna olarak gümüş ara tabaka içeren AZO sandviç filmler örnek gösterilebilir. Bu çok tabakalı filmler ile %70 üzerinde yansıtıcılık değerleri kolaylıkla elde edilebilmektedir (Miao ve ark., 2014a;

2014b). Bu nedenle bu çalışmada, USP ile biriktirilmiş AZO katmanı içerecek şekilde üretilen ve tavlama işleminden geçirilmemiş FTO/AZO çift tabakalı ince filmin, 2500 nm dalga boyunda sergilediği %55 reflektans oldukça yüksek bir değer olup, malzemeyi akıllı cam uygulamalarında alternatif bir kaplama haline getirmektedir.

4.3.3. Elektriksel özelliklerin incelenmesi

Birbirinden farklı elektriksel özelliklere sahip ve paralel tabakalar halinde biriktirilmiş ince filmler için toplam R_S değeri Denklem 4.3 yardımı ile aşağıda belirtildiği şekli ile hesaplanabilir.

$$\frac{1}{R_S}(\text{toplama}) = \frac{1}{R_S}(\text{FTO}) + \frac{1}{R_S}(\text{AZO}) \quad (4.3)$$

FTO-kaplı cam altlıklar, şirket verilerine göre $7 \Omega/\square$ düzlemsel dirence sahiptir. Bu değer, çalışma kapsamında kullanılan 4 noktalı elektriksel ölçüm sistemi ile doğrulanmıştır. Bununla birlikte, FTO-altlık üzerindeki AZO tabaka için düzlemsel direnci bilmek mümkün değildir. Burada değer olarak, optimize şartlar kullanılarak üretilen cam/AZO filmin biriktirilmiş halinin düzlemsel direnci olan $2891 \Omega/\square$ değeri ele alınır ve denklem 4.3'de yerine koyulursa, hesaplama sonucu $6,98 \Omega/\square$ değeri elde edilmektedir. Bu değer, saf FTO'nun düzlemsel direnç değerinden daha düşüktür. Zaten tabakalı bir filmde beklenen değişim de bu yöndedir (Lee ve ark., 2007). Diğer taraftan, yukarıda verilen açıklamalardan hatırlanacağı üzere FTO-kaplı cam altlık üzerinde üretilen AZO tabaka, cam altlık üzerinde üretilen AZO tabakadan daha ince bir kalınlıkta, ayrıca büyüme sırasında yönelmede de değişim sergilemiştir. Bu nedenle cam/AZO biriktirilmiş filmin düzlemsel direncinin bu denklemde kullanılması çok da doğru bir yaklaşım değildir. Örneğin, Ravichandran ve ark. (2013) aynı şartlarda fakat farklı tabaka kalınlıklarında biriktirdikleri FTO/AZO filmlerde (toplama kalınlık hepsinde aynı) oldukça farklı elektriksel iletkenlik değerleri belirlemişlerdir (Ravichandran ve ark., 2013). Çalışmada, 600 nm toplam film kalınlığı için, FTO tabaka kalınlığının 100 nm'den 500 nm'ye çıkması ile çift katmanlı kaplamanın düzlemsel direncinde 1000 katlar şeklinde düşüş görülmüştür. Dolayısı ile elektriksel iletkenliğe asıl katkının FTO tabakasınca yapıldığı açıktır. Bu nedenle bu tez çalışmasında biriktirilen çift tabakalı filmlerde teorik hesaplama yerine, numunelerin düzlemsel dirençleri doğrudan 4 noktalı elektriksel ölçüm yöntemi ile belirlenmiştir. $50 \times 75 \text{ mm}^2$ 'lik numuneler üzerinden yapılan ölçümler sonucunda FTO/AZO kaplamanın düzlemsel direnci $14,85 \Omega/\square$ olarak belirlenmiştir. Bu değer, hem literatür

hem de bu tez çalışmasında cam üzerinde USP ile biriktirilmiş ama tavlanmamış AZO'nun R_s değeri ile karşılaştırıldığında oldukça düşük (Ravichandran ve ark., 2014; Jose ve ark., 2020a), ama FTO-kaplı cam altlığın düzlemsel direncinden daha yüksektir. SEM'den elde edilen film kalınlık verileri de kullanılarak, Çizelge 4.27.'de sunulan elektriksel özelliklere ait değerler hesaplanmıştır. Bu değerler cam üzerinde biriktirilerek tavlanmış saf AZO ile karşılaştırıldığında, FTO/AZO numune için düzlemsel direncinde $38,72 \Omega/\square$ 'dan 2,6 katlık bir düşüş ile $14,85 \Omega/\square$ değerine ve iletkenlikte 345 Scm^{-1} 'den 1,62 katlık bir artış ile $561,8 \text{ Scm}^{-1}$ değerine ulaşılabildiğini ortaya koymaktadır.

Çizelge 4.27. Optimize şartlarda biriktirilen FTO/AZO kaplamının elektriksel özellikleri

	Elektriksel Özellikler			
	$R_s (\Omega/\square)$	$\rho * 10^{-3} (\Omega.cm)$	$\sigma (S cm^{-1})$	$\phi_{TC} (\Omega^{-1})$
FTO/AZO Biriktirilmiş (400 °C, 75 dk.)	14,85	1,78	561,8	$16,7 \times 10^{-3}$

Benzer tarzda, fakat manyetik sıçratma yöntemi kullanılarak üretilen FTO/AZO filmlerde, tabakalı filmin düzlemsel direncinin saf FTO'dan daha ileri seviyede olduğunu rapor eden çalışmalar da mevcuttur (Kim ve ark., 2014). Bu çalışmada, optik özelliklerin de iki tabakalı filmde daha iyi olması, direk cam altlık yerine FTO-altlık kullanımı ile AZO'nun tane boyutunda artış meydana gelmesine bağlamışlardır. Diğer taraftan, bu tez çalışmasında FTO/AZO kaplama için ölçülen $14,85 \Omega/\square$ düzlemsel direnç değeri bu veriyi doğrulamamaktadır. Büyük boyutlu numuneler için elektriksel özellikler açısından belirgin bir boyut etkisi olduğu ve artan kaplama alanı ile hata oranında artışa bağlı olarak elektriksel iletkenlikte de bir miktar düşüş meydana geldiği bilinmektedir. Ayrıca bu durumun, kaplama sürecinde $400 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta açık atmosfere, hem de ardından AZO çözeltisindeki bileşenlere ve de kendi altında bulunan camdan difüze olan alkali iyonlarına bağlı olarak, FTO'da meydana gelen kısmi bozunmadan kaynaklandığı düşünülebilir. Saf FTO'nun elektriksel iletkenliğinin tavlama sıcaklığı ve bu sıcaklıkta bekleme süresine bağlı olarak taşıyıcı mobilitesi ve taşıyıcı konsantrasyonundaki değişim neticesinde kötüleştiği bilinmektedir (Luangchaisri ve ark., 2012). Örneğin $250-300 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 30 dk.'dan daha uzun bekleme sürelerinde, FTO

yüzeyinden flor kaybı ile taşıyıcı konsantrasyonunda düşüğe bağlı olarak elektriksel iletkenlikte de düşüş olduğu rapor edilmiştir. Tez çalışmasında, biriktirme sırasında FTO-kaplı cam altlıklar, işlem sıcaklığı 400 °C'ye 3 °C/dk. ısıtma hızı ile çıkarılmakta ve toplamda biriktirme işlemi başlamadan 2 sa.'ten daha fazla süre belirli sıcaklıklara maruz kalmaktadır. Bu nedenle FTO-tabakanın elektriksel iletkenliğinde belirli bir düşüşün yaşanması makuldür. Dahası, aşağıda verilmiş elektrotermal tepki deneyleri sonuçları, hava ortamında 400 °C sıcaklığa maruz kalan FTO numunelerin, FTO/AZO numunelerden daha kötü ısıtma davranışı sergilediğini ortaya koymakta ve burada verilen tartışmayı desteklemektedir.

Elde edilen bu değerler çerçevesinde, FTO/AZO biriktirilmiş numunenin düzlemsel direnci ve 550 nm'deki ışık geçirgenliği kullanılarak hesaplanan FOM değeri $16,7 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ olarak bulunmuştur. Böylece, sadece cam kullanmak yerine, FTO/AZO konfigürasyonun kullanımı durumunda, kaplamanın FOM değeri de yaklaşık 3,4 kat artırılabilir. Bu değerler, AZO'nun cam yerine, FTO-altlık üzerine kaplanması ile yakın infrared bölgede yansıtıcılık ve görünür bölge ışık geçirgenliği özelliklerinde ilerlemeye ilaveten elektriksel özelliklerinin de iyileştirilebileceğini göstermektedir.

4.3.4. FTO/AZO saydam ısıtıcıların elektrotermal özelliklerinin incelenmesi

FTO/AZO saydam ısıtıcıların elektrotermal tepkileri oda sıcaklığında tutulan numunelere uygulanan farklı sabit voltajlar altında incelenmiştir. FTO/AZO biriktirilmiş numunenin, hem FTO-kaplı cam altlık hem de tavllanmış FTO/AZO numuneye kıyasla elektro-termal davranış açısından daha iyi bir performans sergilediğinin gösterilmesi açısından, bu numuneler ile de benzer deneyler gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.44. ((a)-(c)) sırası ile 50x75 mm² boyutlarındaki FTO, FTO/AZO biriktirilmiş ve FTO/AZO tavllanmış kaplamaların 3-9 V arasında uygulanan gerilimlere verdiği tepkileri göstermektedir.

Şekillerde verilen y- ve x-eksenlerindeki skalalar her birinde aynı olduğundan, 400 °C'de havada tavlanan FTO-kaplı cam altlığın, uygulanan sabit değerde voltaj sonucunda diğerlerine kıyasla çok daha düşük miktarda yüzey sıcaklıkları sağlayabildiği açıkça görülebilmektedir, Şekil 4.44. (a). Bu numunede 3, 6 ve 9 V sabit voltaj uygulanması ile elde edilen yüzey sıcaklıkları sırası ile 25,3, 28,7 ve 38,1 °C olarak belirlenmiştir. Altlığın tepki süresi 195 sn.'dir. Bu sonuç, daha önceden de belirtildiği

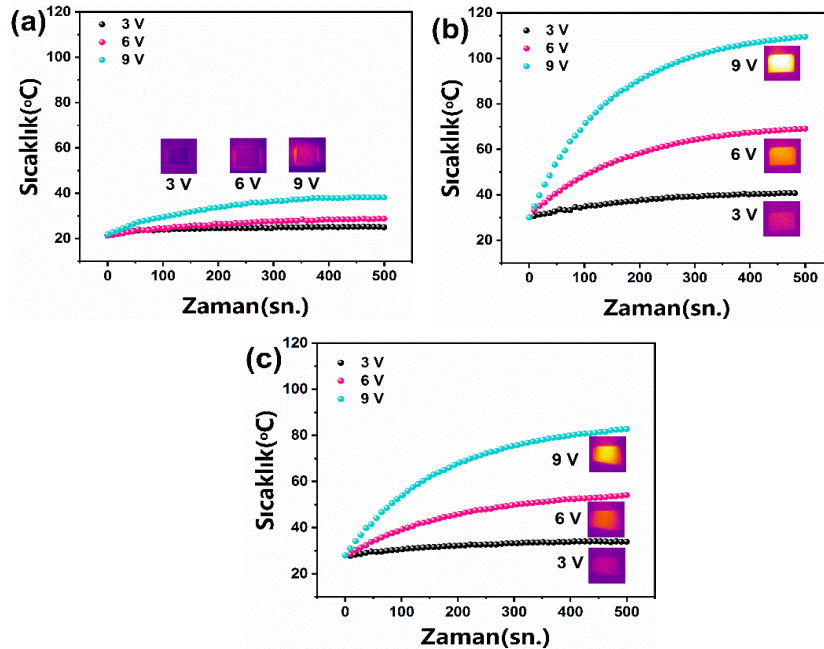
üzere, hava ortamında yüksek sıcaklığa maruz kalan FTO'da elektriksel özelliklerin kısmen kötüleştiğini ortaya koymaktadır.

FTO ince filmlerin saydam ısıtıcı özellikleri daha önce literatürde de çalışılmıştır. Kim ve ark. (2014) 600 nm kalınlığında FTO ince filmleri elektron siklotron rezonans-kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile cam altlıklar (25 mm x 25 mm) üzerinde biriktirmiş ve 12 V altında 45,3 °C'lik yüzey sıcaklığı ölçmüşlerdir (Kim ve ark., 2014). Aynı üretim metodu kullanılarak Hudaya ve ark. (2015) tarafından 35 mm x 25 mm cam altlıklar üzerinde 1 µm kalınlıkta hazırlanan FTO ince film ile, 12 V sabit voltaj altında 93 °C doyum sıcaklığına ulaşılabilmiştir (Hudaya ve ark., 2015). Polietilen teraftalat gibi esnek altlıklar üzerinde hazırlanan FTO-ince filmlerin ısıtma davranışının, katılan flor miktarına bağlı olarak değiştiği belirtilmiştir (Hudaya ve ark., 2013). 12 V besleme sonucunda en yüksek sıcaklık değeri ağırlık %0,91 F-katkılı numunede kaydedilmiş ve yüzey sıcaklığı 39 °C olarak ölçülmüştür. Kim ve ark. (2021) cam altlık üzerinde dalga desenli (Kim ve ark., 2021) ve düz tabaka (Kim ve ark., 2020) şeklinde ürettikleri FTO ince filmleri, sırası ile mikrodalga (300 MHz-300 GHz) ve radyo frekans (20 kHz-300 GHz) aralıklarında saydam davranabilen radom buz gidericisi olarak önermişlerdir. Filmler, USP yöntemi kullanılarak pek çok farklı düzlemsel direnç/kalınlık değerlerinde üretilerek maksimum geçirgenlik ve ısıtmanın sağlandığı kombinasyon yakalanmaya çalışılmıştır. 50 x 60 mm² alana sahip dalga desenli kaplama 6,38 Ω/□ düzlemsel dirence sahip olacak şekilde üretilmiş ve bu kaplama ile -20 C'lik ortamda 40 V potansiyel altında 75,9 °C'lik bir yüzey sıcaklığı elde edilebilir iken, 10 V uygulama durumunda -8.3 °C'lik bir sıcaklık elde edilebilmiştir (Kim ve ark., 2021). 50x50 mm² boyutlarında altlık üzerine düz tabaka şeklinde kaplanan FTO, 529 nm kalınlıkta ve 9 Ω/□ düzlemsel dirence sahip olacak şekilde üretilmiştir (Kim ve ark., 2020). Normal atmosfer koşullarında 20 V besleme ile kaplamanın yüzey sıcaklığı 90 °C'ye ulaşabilmiştir. Bu verilerden anlaşıldığı üzere, FTO ince filmlerin ısıtma davranışları numune boyutları, kalınlık, F-katkı miktarı, üretim yöntemi, altlık ve uygulanan voltaj ile uygulama koşullarına bağlı olarak farklılıklar göstermektedir.

FTO/AZO biriktirilmiş ya da kaplama sonrası tavllanmış saydam ısıtıcıların ısınma davranışları incelendiğinde, her iki durumda da numunelerin 3 V gerilime oldukça benzer tepkiler verdiği, fakat gerilimin 6 ya da 9 V'a çıkarılması ile FTO/AZO biriktirilmiş numunenin, her iki voltaj değerinde de tavllanmış numuneye göre daha yüksek doyum sıcaklıklarına ulaşabildiği görülebilir, Şekil 4.44. ((b) ve (c)).

Biriktirilmiş numune 3, 6 ve 9 V gerilim altında 500 sn. sonunda sırasıyla 34,5, 66,6 ve 111 °C doyum sıcaklıklarına ulaşırken, Şekil 4.44. (b), aynı şartlar altında, tavllanmış numune 33,9, 53,9 ve 82,6 °C sıcaklıklara kadar ulaşabilmiştir, Şekil 4.44. (c). Tabii ki bu durum elektriksel özellikler kısmında da belirtildiği üzere her iki numunenin de sahip olduğu farklı düzlemsel direnç ya da elektriksel iletkenlikten kaynaklanmaktadır.

Biriktirilmiş numunenin Şekil 4.44. (b)'de verilen ısınma davranışı ayrıntılı incelendiğinde, uygulanan voltaj ile birlikte yüzey sıcaklığının hızlı bir şekilde arttığı, daha sonrasında ise belirli bir üst sıcaklıkta doyuma ulaşarak sabitlendiği görülebilir. Buna göre, 3, 6 ve 9 V uygulama durumlarında tepki zamanları sırası ile 174, 168 ve 176 sn. olarak ölçülmüştür. Isıtıcının sergilediği ve pratikte eşit sayılabilecek tepki süreleri, maksimum sıcaklığın temelde uygulanan güç ile alakalı olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan bu sürenin, cam üzerinde üretilen AZO ısıtıcının tepki süresinden daha yüksek olması, çift tabakalı ısıtıcının daha fazla kalınlık ve ısıl kütleyle sahip olması ile açıklanabilir. Şekil 4.44.(b)'de verilen iç resimler uygulanan voltaja ve 500 sn. sonunda ulaşılan yüzey sıcaklığına bağlı olarak numunenin kızılötesi kamera ile kaydedilen resimlerini göstermektedir. Özellikle Şekil 4.44.(a)'da aynı voltaj değerleri ve zamanlar için verilen resimler ile karşılaştırıldığında, renk haritalarının çift tabakalı film için daha ışıltı ve homojen dağılımda olduğu görülebilir.



Şekil 4.44. a) 400 °C' de havada tavllanmış FTO-kaplı cam altlık, b) FTO/AZO çift tabakalı saydam ısıtıcının biriktirilmiş ve c) 400 °C' de Ar+%4 H₂ ortamında 90 dk. tavlama sonrası farklı sabit voltajlar altında ısınma davranışları, (her üç şekilde de verilen iç resimler ilgili sıcaklıkta numunenin termal kamera görüntüsünü vermektedir)

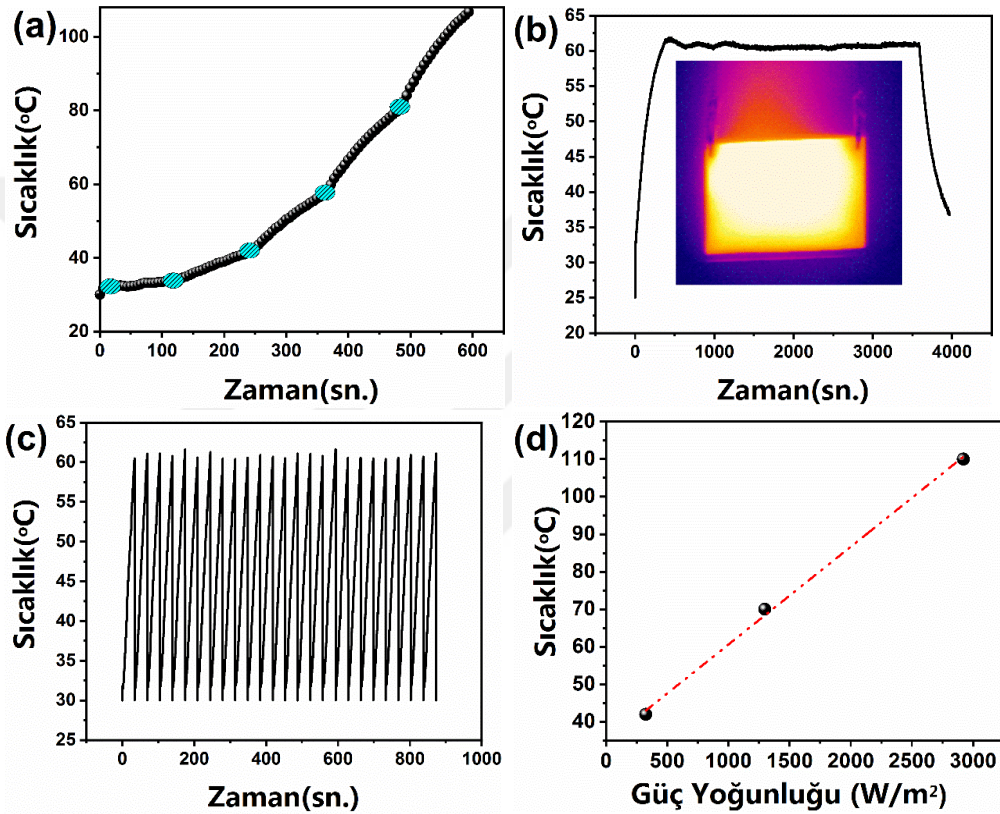
Çift tabaka kullanımı ile ısıtma davranışında benzer gelişme, nanonoktacık/FTO, FTO/AZO ve FTO/h-BN ısıtıcılar için de rapor edilmiştir (Kim ve ark., 2014; Hudaya ve ark., 2015; Hwang ve ark., 2020). Metal nanonoktacık ve h-BN ile tabakalandırılan FTO ısıtıcılar, tek FTO tabakasından üretilmiş ısıtıcıya göre daha yüksek doyum sıcaklığı, ısıl homojenlik ve daha kısa buz eritme zamanı sağlamışlardır (Hudaya ve ark., 2015; Hwang ve ark., 2020). Yine aynı şartlar kullanılarak üretilen FTO/AZO çift tabakalı ısıtıcı, tek FTO ya da AZO ısıtıcılara kıyasla, daha yüksek doyum sıcaklığı göstermiştir. Bu durum, çift tabakalı durumda daha büyük tane boyutu, yüksek yük hareketliliği ve elektriksel iletkenliğe bağlanmıştır (Kim ve ark., 2014).

Şekil 4.45. (a) FTO/AZO biriktirilmiş numunenin artırımlı şekilde voltaj uygulanması karşısında sergilediği ısınma performansını göstermektedir. 2V gerilimden başlanarak 10 V gerilim değerine kadar, numune her voltaj artırımına benzer şekilde tepki vermiş ve yüzey sıcaklığı artan bir eğim ile daha yüksek değerlere ulaşmıştır. 2, 4, 6 ve 8 V uygulama ardından yüzey sıcaklıkları 33, 41,1, 56,9 ve 79,9 °C olarak belirlenmiştir. Nihai 10 V gerilim uyguladıktan sonra, 120 sn. beklenilmesinin ardından da yüzey sıcaklığı 107 °C'ye ulaşmıştır.

Üretilen saydam ısıtıcının kararlılığının belirlenebilmesine yönelik olarak, sabit bir gerilim değeri altında yüzey sıcaklığının değişimi zamana bağlı olarak incelenmiştir, Şekil 4.45. (b). Burada numuneye 5,5 V sabit gerilim uygulanmış ve yüzey sıcaklığının 60 °C'ye çıkması sağlanmıştır. Isınma davranışı, tek tabaka AZO'da olduğu gibi, 3600 sn. boyunca gözlemlenmiştir. Isınma eğrisinden anlaşılacağı üzere, ilk ~ 10 dk.'lık süreçte doyum sıcaklığında 1-2 °C'lik dalgalanma meydana gelmiş, fakat ardından bu dalgalanmalar sönümlenmiş ve ısıtıcının yüzey sıcaklığı tüm bu süre boyunca $\pm 1,5$ °C limitlerinde, yani pratik olarak sabit kalmıştır. Bu şekilde içerde verilen resim, ısıtıcının sabit 60 °C sıcaklıktaki termal kamera görüntüsünü sergilemektedir. Bu resimden de anlaşılacağı üzere numune yüzeyindeki sıcaklık dağılımı oldukça homojendir. FTO/AZO saydam ısıtıcının sıcaklık homojenliği %11,42 olarak belirlenmiştir. Bu değer, tek tabakalı AZO ısıtıcının sıcaklık homojenliği olarak bulunan %17,7 değerinden daha üstündür.

FTO/AZO saydam ısıtıcının ısıl kararlılığı tekrarlı voltaj yüklemeleri ile de test edilmiştir. Bu test sırasında, ısıtıcı 12 V gerilime tabi tutulmuş ve termal kamera, ısıtıcı yüzeyinde 60 °C ortalama sıcaklık okuduğunda gerilim tekrar 0 V'a düşürülmüştür. Isıtıcının 30 °C sıcaklığa kadar soğumasına izin verilmiş ve sonra tekrar 12 V

uygulanmış ve bu süreç 25 kez tekrarlanmıştır. Sonuçlar Şekil 4.45. (c)'de verilmektedir. Şekilden görüleceği üzere, ısıtıcı hedef sıcaklık değerine, her gerilim uygulama sonrası ~34 sn.'de ulaşmaktadır. Bu da 12 V uygulama durumunda ısıtıcının 0,88 °C/sn.'lik bir ısıtma hızına sahip olduğunu göstermektedir. Bu değer cam üzerine biriktirilen AZO ısıtıcının sergilediği ısıtma hızının iki katına eşittir. Bu tespitler, FTO/AZO saydam ısıtıcının da aynı AZO ısıtıcı gibi ısınma davranışı açısından hem sabit voltaj hem tekrarlı kullanımlarda, tekrarlanabilir ve kararlı davrandığını göstermektedir.



Şekil 4.45. Optimum şartlarda üretilen FTO/AZO saydam ısıtıcının a) artırımlı voltaj uygulamasına gösterdiği tepki, b) uzun zamanlı (3600 sn.) kararlılık testi, c) ısıtıcının tekrarlı besleme performansı, d) güç yoğunluğuna karşılık yüzey doyum sıcaklığı ((a)'da görülen taralı ovaler voltaj artırım noktalarını, (b)'deki iç resim ilgili sıcaklıkta numunenin termal kamera görüntüsünü vermektedir)

Daha önceden de bahsedildiği üzere, alansal güç yoğunluğu (W) saydam ısıtıcı dizaynında önemli parametrelerden birisidir. Bu nedenle, FTO/AZO ısıtıcı için de uygulanan her bir voltaj değeri için alansal güç yoğunluğu değerleri hesaplanmış ve ulaşılan doyum sıcaklığına karşı çizdirilmiştir, Şekil 4.45. (d). Bu şekilden de görüldüğü üzere, doyum sıcaklıkları ile alansal güç yoğunluğu ilişkisi neredeyse doğrusaldır. Bu doğrusal fit kullanılarak FTO/AZO saydam ısıtıcının ısıl direnci $282,8 \text{ } ^\circ\text{Ccm}^2/\text{Watt}$ olarak hesaplanmıştır. Bu değer tek tabakalı AZO'nun değerinden daha düşüktür.

Isıtıcının 9 V gerilim altında güç yoğunluğu $0,299 \text{ W/cm}^2$ olarak hesaplanmıştır. Hatırlanacağı üzere bu değer cam üzerinde AZO için 18 V besleme ile bile ancak $0,21 \text{ W/cm}^2$ olarak belirlenmiştir. Ayrıca, daha küçük boyutlarda, örneğin $31,5 \text{ cm}^2$ yerine $4,15 \text{ cm}^2$ aktif alanda büyütülen FTO/AZO numunelerde 6 V uygulama durumunda ulaşılan doyum sıcaklığı $141 \text{ }^\circ\text{C}$ ve alansal güç yoğunluğu da $2,04 \text{ W/cm}^2$ olabilmektedir.

Isıtıcı tarafından Joule etkisi ile üretilen ısı, ısıtıcı ince filmin türüne, elektrot geometrisine, düzlemsel dirence ve uygulanan voltaja göre değişebilir. Ayrıca, ısıl direnç de ısıtıcının direncine ve kalınlığına göre farklılık sergileyebilmektedir. Dolayısı ile bu tez çalışmasında üretilen FTO/AZO saydam ısıtıcı, buhar ve buz giderme uygulamaları için gerekli $0,077\text{-}0,77 \text{ W/cm}^2$ aralığındaki güç yoğunluğu değerlerini sağlamak ve tek tabaka AZO'dan daha üstün elektrotermal özellikler göstermektedir.

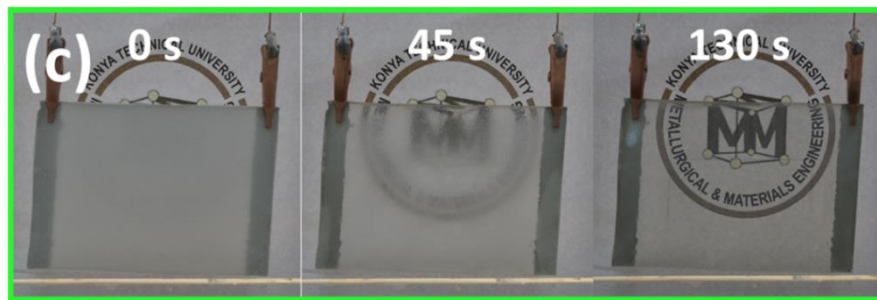
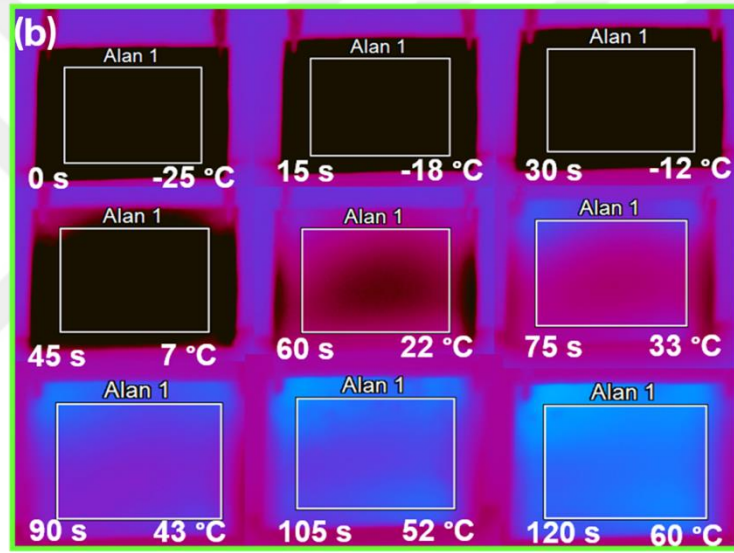
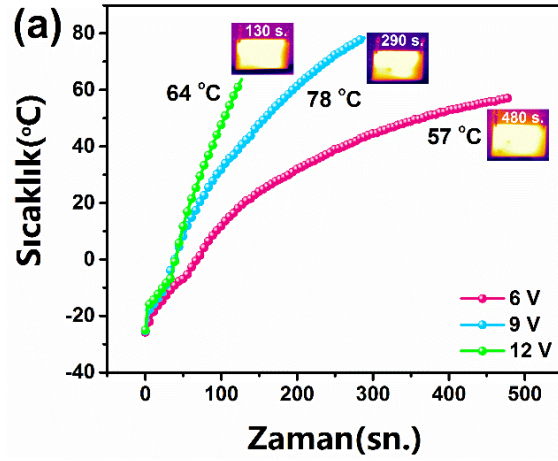
Deneysel veriler ve gümüş elektrodlar dışında kalan alan üzerinden yapılan hesaplama ile ısıtıcının güç tüketimi 9 V'luk bir gerilim için $9,39 \text{ W}$ olarak belirlenmiştir. Bu değer cam üzerinde biriktirilmiş ve oldukça benzer boyutlu AZO numune için, yine aynı gerilim miktarında, $1,89 \text{ W}$ olarak belirlenmiştir. Tabiki aradaki fark, FTO/AZO numunenin neredeyse iki katlık daha düşük bir dirence sahip olmasına karşın $3,7$ kat daha fazla akım çekmesinde kaynaklanmaktadır. Bu durumda, FTO/AZO kaplı numunenin benzer şartlar altında, daha çok güç tükettiği ve bu nedenle de birim zamanda daha fazla elektrik enerjisini ısıya dönüştürdüğü söylenebilir. FTO/AZO ısıtıcı, cam üzerinde biriktirilmiş AZO ısıtıcıya kıyasla, 6 V uygulama durumunda $22 \text{ }^\circ\text{C}$ ve 9 V uygulama durumunda ise $53 \text{ }^\circ\text{C}$ daha yüksek yüzey sıcaklıkları sağlamıştır.

Optimum şartlarda üretilen FTO/AZO saydam ısıtıcının buz giderme davranışının belirlenebilmesi için, soğutma sonrası ısıtıcı yüzeyinin ortam şartlarında $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığa ulaşması beklenmiş ve ardından bu sıcaklıkta numuneye her seferinde ayrı bir voltaj değeri uygulanarak, buz giderme davranışı 6, 9 ve 12 V uygulamaları ile takip edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.46. (a)'da verilmektedir. Verilen buz giderme eğrilerinden anlaşılacağı üzere, son su damlacığının buharlaştığı anda yüzey sıcaklıkları da uygulanan voltaja göre farklılık sergilemektedir. Aynı davranış daha öncesinde cam üzerinde üretilen AZO ısıtıcılarda da görülmüştür. Öyle ki, burada buz giderme sürecinde ısıtıcının yüzey sıcaklıkları 6 V için $57 \text{ }^\circ\text{C}$, 9 V için $78 \text{ }^\circ\text{C}$ ve 12 V için $64 \text{ }^\circ\text{C}$ olarak ölçülmüştür. Bu sıcaklık değerleri sırasıyla 480, 290 ve 130 sn. sonunda kaydedilmiştir. Benzer şartlarda test edilen numunelerde buz gidermenin, ayrı zamanlarda ve artan voltaj değeri ile daha kısa sürelerde tamamlanması, buz giderme

performansının da sisteme sağlanan güce bağlı olduğunu göstermektedir. Özellikle 12 V gerilim uygulanan numunede, diğer voltaj değerlerinden ve cam/AZO numuneden farklı olarak, sıcaklık artışı yüksek bir eğim ile gerçekleşmekte, ulaşılan final yüzey sıcaklığı 9 V uygulanan numune yüzey sıcaklığından bir miktar daha düşük olmasına rağmen, tüm buzun eriyip suyun da buharlaşması için gerekli süre oldukça kısalmaktadır. Tabiki burada ölçülen son sıcaklık, son damlacığın buharlaşmasına kadar geçen süre ile alakalı olduğundan ve bazı durumlarda buzun erimesinin ardından, su damlacıkları toplanıp örneğin ısıtıcının alt kenarında asılı kaldığından, fakat bu süreçte ısıtıcı yüzey sıcaklığı da artmaya devam ettiğinden, buradaki gibi daha düşük bir voltaj değerinde daha yüksek bir yüzey sıcaklığı oluşabilmektedir.

Şekil 4.46.(b), buz giderme sürecinde 12 V uygulama durumunda numunenin termal kamera ile çekilen resimlerini göstermektedir. Zamana bağlı olarak ortalama yüzey sıcaklığında meydana gelen değişim her resmin altında verilmektedir. Bu ortalama sıcaklık, resimlerde Alan 1 şeklinde ifade edilen bölgede ölçülen sıcaklık değeridir. Bu resimlerden görüldüğü üzere, voltajın uygulanmaya başlandığı andan itibaren sıcaklık hızlıca yükselmesine rağmen, gözlemlenebilir şekilde bir erime ancak 30-45 sn.'ler arasında (~ 34. sn.) başlamaktadır. Erime, önce üst köşelerden başlamakta, sonra alt köşelerde de farkedilir hale gelmekte ve ısıtıcının orta kısmına doğru yayılmaktadır. 60 sn. sonra üst köşeler ~25 °C'lik bir sıcaklığa ulaştığında, orta kısım hala 7 °C civarında bir sıcaklığa sahiptir. Zaman içerisinde bu kısım da ısınmakta (~ 40 °C, 105 sn.) ve yaklaşık iki dakika içinde tüm yüzeyde homojene yakın bir sıcaklık dağılımı elde edilebilmektedir. Şekil 4.46. (a)'da verilen 12 V'a ait ısıtma eğrisinin doğrusal kısmı kullanılarak, buz giderme sırasında ısıtma hızı yaklaşık 0,71 °C/sn. olarak belirlenebilir. Bu değer oda sıcaklığında yapılan ısıtma denemelerinde elde edilen 0,88 °C/sn. değerinden bir miktar daha düşüktür. Burada, gücün çok daha soğuk bir kütleyi ısıtma ve buzun eritilip suyun buharlaştırılmasına harcanmasından dolayı, ısıtma hızının oda sıcaklığındaki bir numunenin ısıtma hızına oranla düşmesi normaldir.

Şekil 4.46. (c), saydam ısıtıcının 12 V besleme ile buz giderme sırasında test başlangıcı, 45. sn.'de ve deney sonu dijital resimlerini göstermektedir. Buz ile kaplanan yüzey nedeni ile deney başlangıcında numune opak bir davranış sergilemektedir. 45. sn.'deki durumu gösteren resimden, bu süreçte faz dönüşümünün başladığı anlaşılabilir. 130. sn. için numunenin durumunu gösteren son resim ise tüm buzun eridiği, su damlacıklarının buharlaştığı ve alttaki logonun artık tamamen görülebildiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.46. Optimum şartlarda üretilen FTO/AZO saydam ısıtıcının kuru buz ile soğutulduktan sonra -25 °C'den başlayarak a) farklı sabit voltajlar altında buz giderme performansı, b) 12 V altında buz giderme ve yüzeydeki suyun buharlaşması (termal kamera görüntüleri), c) 12 V altında buz giderme ve yüzeydeki suyun buharlaşması (dijital resimler) ((a)'da verilen iç resimler son su damalasının da yüzeyden buharlaştığı anda ve ilgili sıcaklıkta numunenin termal kamera görüntüleridir)

Buz giderme zamanı açısından bir değerlendirme yapıldığında, AZO ısıtıcının buzunu ertirmek ve suyu buharlaştırmak için 250 sn.'ye ihtiyaç duyduğu hatırlanabilir. Tek tabaka AZO için Şekil 4.38. (b)' de verilen 125. sn. resmi ve burada FTO/AZO için

verilen 130. sn. resimleri karşılaştırıldığında, bu benzer zamanlarda AZO ısıtıcının yüzeyinin hala buğulu olduğu görülebilir. Dolayısı ile FTO/AZO saydam ısıtıcı buz giderme performansı açısından da AZO ısıtıcıdan daha iyi sonuçlar sağlamaktadır. Dahası, FTO-altlık kullanımı ile direk cam üzerinde oluşturulmuş AZO kaplamalarda kullanılan tavlama basamağına gerek duyulmadan, nispeten büyük alanlı saydam ısıtıcı üretilebileceği ortaya koyulmuştur. Bu karşılaştırmada, tabiki kullanılan cam altlığın kalınlığı ve ısıl iletim katsayısı gibi parametrelerin de dikkate alınması gerekir. Dolayısı ile bu noktada, AZO için kullanılan cam altlığın 2 mm ve FTO-kaplı cam altlığın da 2,2 mm et kalınlığına sahip oldukları ve cam kompozisyonlarının da birbirlerinden farklı olduğunu belirtmekte yarar vardır.



5.SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, USP yöntemi dahilinde, çözelti molaritesi (0,050-1,5 M), başlangıç bileşenleri ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$, $Zn(CH_3CO_2)_2$, $AlCl_3$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), çözücü türü (su, metanol, propanol veya karışımları), en uygun Al-aşılama miktarı (at. %1-5), altlık-nozül arası mesafe (5-30 cm), çözelti püskürtme hızı (1-10 mL/dk.), taşıyıcı gaz basıncı (0,3-2 bar), biriktirme sıcaklığı (350-450 °C) ve süresi (30-90 dk.) gibi parametreler optimize edilerek, 50x75 mm² boyutunda cam ve FTO-kaplı cam altlıklar üzerinde AZO ince filmler üretilmiştir. Optimizasyon sonucunda AZO filmler; çinko kaynağı olarak $Zn(CH_3CO_2)_2$, alüminyum kaynağı olarak $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ve çözücü olarak hacimce 1:3 oranında su:metanol ile, atomca %1,25 Al-katkılı, 0,075 M'lık çözeltilerden, 400 °C altlık sıcaklığında, 3 mL/dk. akış hızında, 0,5 bar taşıyıcı gaz basıncı ve 25 cm nozül altlık mesafesi kullanılarak üretilmişlerdir. AZO filmler sonrasında 400 °C sıcaklıkta 90 dk. boyunca Ar+%4 H₂ atmosferinde tavlarken, FTO/AZO çift tabakalı numuneler biriktirildikleri halleri ile kullanılmıştır.

Biriktirilmiş ve tavllanmış AZO ince filmler (002) yönünde tercihli büyüme sergilemiş ve polikristalin yapıda oluşmuşlardır. Film kalınlığı 750 nm olarak ölçülmüştür. Tavlama işlemi ile tane boyutunda artış (45 nm'den 55 nm'ye), yüzey püzlülüğünde düşüş (17,5 nm'den 13,8 nm'ye) ayrıca optik ve elektriksel özelliklerde iyileşme meydana gelmiştir. Optimum koşullarda biriktirilip ardından tavlanan AZO ince filmler, görünür bölgede %83 ışık geçirgenliği ve 38,7 Ω/\square düzlemsel direnç sergilemiştir. FOM değeri $0,49 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Diğer taraftan bu numune ile yakın infrared bölgede (2500 nm) istenilen minimum %30 reflektans değeri elde edilememiştir.

Yapılan ısıtma deneyleri, ulaşılabilir yüzey sıcaklığının besleme gücüne bağlı olarak değiştiğini göstermiştir. AZO saydam ısıtıcı, 12 V besleme voltajı ile 76 °C'lik doyum sıcaklığına ulaşmış ve ısıtma davranışının tekrarlanabilir ve kararlı olduğu ortaya koyulmuştur. Yine bu voltaj değerinde güç tüketiminin 3,30 W olduğu belirlenmiştir. AZO ısıtıcının, ısıl direnci 409 °C cm²/Watt ve alansal güç yoğunluğu 12 V besleme için 0,0939 Watt/cm² olarak bulunmuştur. Yüzey sıcaklık homojenitesi, 60 °C sabit sıcaklıkta yapılan uzun dönem kararlılık testinden yararlanılarak %17,7 olarak

belirlenmiştir. Buz giderme denemeleri, 12 V uygulama durumunda, -25 °C yüzey sıcaklığından başlayarak, 4 dk. 10 sn. sonunda tüm buzun giderilebildiği ve kalıntı suyun da buharlaştırılabildiğini göstermiştir.

Aynı optimum koşullarda biriktirilen FTO/AZO çift tabakalı filmlerde, AZO üst katman kalınlığı 655 nm olarak ölçülmüştür. Film büyük oranda tercihli yönlenmeden yoksun, polikristalin yapıda ve plaka benzeri tanelerden oluşan yüzey morfolojisinde oluşmuştur. Çift tabakalı filmin yüzey pürüzlülüğü 34,4 nm olarak ölçülmüştür. Optik ve elektriksel karakterizasyonlar sonucunda görünür bölgede ışık geçirgenliği %87, 2500 nm'de yansıtıcılık %55, düzlemsel direnci 14,85 Ω/\square ve FOM değeri de $1,67 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$ şeklinde belirlenmiştir. Bu numune, 9V besleme altında 111 °C doyum sıcaklığı göstermiştir. Güç tüketimi 9,39 W, ısıl direnci 282,8 °C cm²/Watt ve alansal güç yoğunluğu 12 V besleme için 0,299 Watt/cm² olarak bulunmuştur. Yüzey sıcaklık homojenitesi, 60 °C sabit sıcaklıkta yapılan uzun dönem kararlılık testinden yararlanılarak %11,42 olarak belirlenmiştir. Buz giderme denemeleri, 12 V besleme koşulunda -25 °C yüzey sıcaklığından başlayarak, 2 dk. 10 sn. sonunda tüm buzun giderilebildiği ve kalıntı suyun da buharlaştırılabildiğini göstermiştir.

Bu tespitler, FTO ile tabakalandırılmış AZO'nun, tek tabaka AZO'ya kıyasla daha üstün optik ve elektriksel özellikler sergilediğini göstermektedir. Bununla birlikte bu tez çalışması, uygun üretim şartlarının belirlenmesi koşulu ile, ultrasonik spreylere piroliz ince film kaplama yöntemi kullanılarak üretilmiş AZO kaplamaların, buhar/buz önleme/giderme ve ısı aynaları gibi pek çok saydam iletken oksit uygulamasında rahatlıkla kullanılabileceğini ortaya koymuştur.

5.2. Öneriler

Bu tez çalışması, çözelti esaslı bir yöntem olan ultrasonik spreylere piroliz kaplama metodunun, saydam ısıtıcı ya da ısı kalkanı gibi akıllı cam uygulamalarına yönelik malzeme üretiminde optimizasyonu üzerine kurgulanmıştır. Bu yöntem, vakum esaslı kaplama yöntemlerine kıyasla daha ucuz ve daha geniş alanlara kaplama yapılmasına olanak vermesi ile bilinmektedir. Diğer taraftan, tez boyunca defalarca belirtildiği üzere, aslında yöntemin başarısı tüm üretim koşullarının optimum şartlarda harfiyen yerine getirilmesine bağlıdır. Özellikle ışık geçirgenliği ve oldukça yüksek elektriksel iletkenlik istenen uygulamalarda herhangi bir koşuldan ufak sapmalar, nihai kaplamanın özelliklerini yüksek oranda etkileyebilmektedir. Bu nedenle, aslında bu yöntem

endüstriyel üretim için, çalışmada bahsi geçen malzemeler açısından bizce bir esneklik sağlamamaktadır. Maliyetlerin düşürülmesi için seri üretim şeklinde bir biriktirme süreci uygulanacaksa, biriktirme koşullarında tolerans muhakkak artırılmalıdır.

AZO gibi üstün elektriksel özelliklere ancak empürite-katkılama ile ulaşılan malzemelerde, biriktirme koşulları sıcak altlıkları zorunlu kılmakta yada biriktirme sonrası bir tavlama işlemi gerekmektedir. Bununla birlikte, zaten USP yöntemi de piroliz reaksiyonlarına dayalı bir kimyasal biriktirme yaklaşımı olduğundan, ince filmler sıcak altlıklar üzerinde oluşturulabilmektedir. Literatürde 300 °C altında üretime dair örnekler olsa da bu kaplamaların geniş alanlı saydam ısıtıcı uygulamalarına yönelik performansları üzerine bir bilgi bulunmamaktadır. Bu noktada, büyük alana sahip bir camda yüksek altlık sıcaklığı kullanımı, biriktirme sırasında cam altlıkta ısıl genleşme sebebi ile deformasyona ya da çözelti ile temasta termal şok nedeni ile çatlamalara neden olabilmektedir. Bu nedenle, böylesi bir uygulamanın camın üretimi sonrası tekrar ısıtılması ile değil, ama kalay banyosu ile tavlama fırını arasında uygun bir sıcaklıkta yapılması daha uygun olacaktır.

Bu tez çalışmasında, saydam ısıtıcı ve ya ısı kalkanı olarak önerilen AZO ve FTO esaslı bu kaplamaların pratik kullanımlarında, sürekli termal çevrim altında ortam koşullarına maruz kalmaları, zaman içerisinde yapısal ve kompozisyonel değişimler nedeni ile performanslarında bir düşüşü de meydana getirecektir. Bu noktada, malzemenin kararlılığının artırılabilmesine yönelik örneğin bir koruyucu tabaka ile kaplanması araştırılabilecek konulardan birisidir.

KAYNAKLAR

- Abdullahi, S., Moreh, A. U., Hamza, B., Sadiya, U., Abdullahi, Z., Wara, M. A., Kamaluddeen, H., Kebbe, M. A. ve Monsurat¹, U. F., 2014, Optical Characterization of Fluorine doped Tin Oxide (FTO) thin films deposited by spray pyrolysis technique and annealed under Nitrogen atmosphere, *International Journal of Innovation and Applied Studies*, 9, 947-955.
- Ahn, K., Jeong, Y. S., Lee, H. U., Jeong, S. Y., Ahn, H. S., Kim, H. S., Yoon, S. G. ve Cho, C. R., 2010, Physical properties of hydrogenated Al-doped ZnO thin layer treated by atmospheric plasma with oxygen gas, *Thin Solid Films*, 518 (14), 4066-4070.
- Aktaruzzaman, A. F., Sharma, G. L. ve Malhotra, L. K., 1991, Electrical, optical and annealing characteristics of ZnO:Al films prepared by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 198, 67-74.
- Alami, Z. Y., Salem, M. ve Gaidi, M., 2015, Effect of Zn Concentration On Structural and Optical Proprieties Of ZNO Thin Films Deposited By Spray Pyrolysis, *Advanced Energy: An International Journal*, 2 (4), 11-24.
- Aoun, Y., Benhaoua, B., Benramache, S. ve Gasmi, B., 2015, Effect of deposition rate on the structural, optical and electrical properties of Zinc oxide (ZnO) thin films prepared by spray pyrolysis technique, *Optik*, 126 (20), 2481-2484.
- Arnou, P., Bowers, J. W. ve Walls, J. M., 2014a, Aluminium-doped zinc oxide deposited by ultrasonic spray pyrolysis for thin film solar cell applications. 2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC): 0308-0313.
- Arnou, P., Bowers, J. W. ve Walls, J. M., 2014b, Aluminium-doped zinc oxide deposited by ultrasonic spray pyrolysis for thin film solar cell applications. 2014 40th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC). Denver, USA: 0308-0313.
- Arun Kumar, K. D., Ganesh, V., Valanarasu, S., Shkir, M., Kulandaisamy, I., Kathalingam, A. ve AlFaify, S., 2018, Effect of solvent on the key properties of Al doped ZnO films prepared by nebulized spray pyrolysis technique, *Materials Chemistry and Physics*, 212, 167-174.
- Athma, P. V., Devasia, S., Josey, A. ve Anila, E. I., 2017, Dependence of Spray Rate on the Transparent Electrode Properties of Aluminium Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis *Rational Discourse*, 23 (1), 19-31.
- Ayachi, B., Aviles, T., Vilcot, J.-P. ve Sion, C., 2016, Rapid thermal annealing effect on the spatial resistivity distribution of AZO thin films deposited by pulsed-direct-current sputtering for solar cells applications, *Applied Surface Science*, 366, 53-58.
- B. J. Babu, Maldonado, A. ve Velumani, S., 2009, Deposition and Characterization of ZnO:Al Thin Films by Ultrasonic Spray Pyrolysis. 2009 6th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control (CCE 2009) (Formerly known as ICEEE). Toluca, Mexico: 626-630.
- Babu, B. J., Maldonado, A., Velumani, S. ve Asomoza, R., 2010, Electrical and optical properties of ultrasonically sprayed Al-doped zinc oxide thin films, *Materials Science and Engineering: B*, 174 (1-3), 31-37.
- Babu, B. J., Velumani, S., Arenas-Alatorre, J., Kassiba, A., Chavez, J., Park, H., Hussain, S. Q., Yi, J. ve Asomoza, R., 2014, Structural Properties of Ultrasonically Sprayed Al-Doped ZnO (AZO) Thin Films: Effect of ZnO Buffer Layer on AZO, *Journal of Electronic Materials*, 44 (2), 699-705.
- Baetens, R., Jelle, B. P. ve Gustavsen, A., 2010, Properties, requirements and possibilities of smart windows for dynamic daylight and solar energy control in buildings: A state-of-the-art review, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94 (2), 87-105.
- Baldasseroni, C., Queen, D. R., Cooke, D. W., Maize, K., Shakouri, A. ve Hellman, F., 2011, Heat transfer simulation and thermal measurements of microfabricated x-ray transparent heater stages, *Rev Sci Instrum*, 82 (9), 093904.

- Barman, D. ve Sarma, B. K., 2020, Thin and flexible transparent conductors with superior bendability having Al-doped ZnO layers with embedded Ag nanoparticles prepared by magnetron sputtering, *Vacuum*, 177.
- Beckel, D., Dubach, A., Studart, A. R. ve Gauckler, L. J., 2006, Spray pyrolysis of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} thin film cathodes, *Journal of Electroceramics*, 16 (3), 221-228.
- Beckel, D., Bieberle-Hütter, A., Harvey, A., Infortuna, A., Muecke, U. P., Prestat, M., Rupp, J. L. M. ve Gauckler, L. J., 2007, Thin films for micro solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 173 (1), 325-345.
- Benhaliliba, M., Benouis, C. E., Aida, M. S., Yakuphanoglu, F. ve Sanchez Juarez, A., 2010, Indium and aluminium-doped ZnO thin films deposited onto FTO substrates: nanostructure, optical, photoluminescence and electrical properties, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 55 (3), 335-342.
- Benouis, C. E., Sanchez-Juarez, A. ve Aida, M. S., 2007, Physics Properties Comparison Between Undoped ZnO and AZO, IZO Doped Thin Films Prepared By Spray Pyrolysis, *Journal of Applied Sciences*, 7, 220-225.
- Berginski, M., Hüpkes, J., Reetz, W., Rech, B. ve Wuttig, M., 2008, Recent development on surface-textured ZnO:Al films prepared by sputtering for thin-film solar cell application, *Thin Solid Films*, 516 (17), 5836-5841.
- Besleaga, C., Ion, L. ve Antone, S., 2014, AZO thin films synthesized by rf-magnetron sputtering: the role of deposition power *Romanian Reports in Physics*, 66 (4), 993–1001.
- Bingöl, E., Bozali, F., Keskenler, E. F., Nevruzoğlu, V. ve Tomakin, M., 2016, Influence of Substrate Type on Morphology and Photoluminescence Properties of ZnO Thin Films Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis Method, *Turkish Journal of Materials*, 1 (1), 19-24.
- Brown, G. J., Manasreh, M. O., Gmachl, C., Biefeld, R. M. ve Unterrainer, K., 2004, Progress in Compound Semiconductor Materials IV-Electronic and Optoelectronic Applications, Boston, Massachusetts, U.S.A., B8.6.1.
- Burstein, E., 1954, Anomalous Optical Absorption Limit in InSb, *Physical Review*, 93 (3), 632-633.
- Caglar, M., Ilican, S., Caglar, Y. ve Yakuphanoglu, F., 2007, The effects of Al doping on the optical constants of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis method, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 19 (8-9), 704-708.
- Can, H. A., Tönbül, B., Pişkin, F., Öztürk, T. ve Akyıldız, H., 2021, Processing optimization of SiO₂-capped aluminum-doped ZnO thin films for transparent heater and near-infrared reflecting applications, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*.
- Castañeda, L., Silva-González, R., Gracia-Jiménez, J. M., Hernández-Torres, M. E., Avendaño-Alejo, M., Márquez-Beltrán, C., de la L. Olvera, M., Vega-Pérez, J. ve Maldonado, A., 2010, Influence of aluminum concentration and substrate temperature on the physical characteristics of chemically sprayed ZnO: Al thin solid films deposited from zinc pentanedionate and aluminum pentanedionate, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 13 (2), 80-85.
- Cebulla, R., Wendt, R. ve Ellmer, K., 1998, Al-doped zinc oxide films deposited by simultaneous rf and dc excitation of a magnetron plasma: Relationships between plasma parameters and structural and electrical film properties, *Journal of Applied Physics*, 83 (2), 1087-1095.
- Chantarat, N., Hsu, S.-H., Lin, C.-C., Chiang, M.-C. ve Chen, S.-Y., 2012, Mechanism of an AZO-coated FTO film in improving the hydrogen plasma durability of transparent conducting oxide thin films for amorphous-silicon based tandem solar cells, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (16).

- Chen, F.-K., Tsai, D.-C., Chang, Z.-C., Chen, E.-C. ve Shieu, F.-S., 2020, Influence of Al content and annealing atmosphere on optoelectronic characteristics of Al:ZnO thin films, *Applied Physics A*, 126 (9).
- Chen, J., Sun, Y., Lv, X., Li, D., Fang, L., Wang, H., Sun, X., Huang, C., Yu, H. ve Feng, P., 2014, Preparation and characterization of high-transmittance AZO films using RF magnetron sputtering at room temperature, *Applied Surface Science*, 317, 1000-1003.
- Chen, M., Pei, Z. L., Wang, X., Yu, Y. H., Liu, X. H., Sun, C. ve Wen, L. S., 2000, Intrinsic limit of electrical properties of transparent conductive oxide films, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33 (20), 2538-2548.
- Chew, C. K. T., Salcianu, C., Bishop, P., Carmalt, C. J. ve Parkin, I. P., 2015, Functional thin film coatings incorporating gold nanoparticles in a transparent conducting fluorine doped tin oxide matrix, *Journal of Materials Chemistry C*, 3 (5), 1118-1125.
- Chodos, A., 2009, This Month Physics History, December 1840: Joule's abstract on converting mechanical power into heat, <https://www.aps.org/publications/apsnews/200912/physicshistory.cfm>: [22 Mayıs 2021].
- Cojocar, L., Uchida, S., Jayaweera, P. V. V., Kaneko, S., Wang, H., Nakazaki, J., Kubo, T. ve Segawa, H., 2017, Effect of TiO₂ Surface Treatment on the Current-Voltage Hysteresis of Planar-Structure Perovskite Solar Cells Prepared on Rough and Flat Fluorine-Doped Tin Oxide Substrates, *Energy Technology*, 5 (10), 1762-1766.
- Collection, U. N. T., 1981, Chapter XI, Transport and Communications, B. Road Traffic, 16. 43 United Nations Regulation No. 43. Uniform provisions concerning the approval of safety glazing materials and their installation on vehicles, https://treaties.un.org/Pages/ViewDetails.aspx?src=TREATY&mtdsg_no=XI-B-16-43&chapter=11&clang=en:
- Crossay, A., Buecheler, S., Kranz, L., Perrenoud, J., Fella, C. M., Romanyuk, Y. E. ve Tiwari, A. N., 2012, Spray-deposited Al-doped ZnO transparent contacts for CdTe solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 101, 283-288.
- Das, R. ve Ray, S., 2003a, Zinc oxide—a transparent, conducting IR-reflector prepared by rf-magnetron sputtering, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36, 152-155.
- Das, R. ve Ray, S., 2003b, Zinc oxide—a transparent, conducting IR-reflector prepared by rf-magnetron sputtering, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36 (2), 152-155.
- De, S., Higgins, T. M., Lyons, P. E., Doherty, E. M., Nirmalraj, P. N., Blau, W. J., Boland, J. J. ve Coleman, J. N., 2009, Silver nanowire networks as flexible, transparent, conducting films: extremely high DC to optical conductivity ratios, *Acs Nano*, 3 (7), 1767-1774.
- Deva Arun Kumar, K., Mele, P., Ponraj, J. S., Haunsbhavi, K., Varadharajaperumal, S., Alagarasan, D., Algarni, H., Angadi, B., Murahari, P. ve Ramesh, K., 2020, Methanol solvent effect on photosensing performance of AZO thin films grown by nebulizer spray pyrolysis, *Semiconductor Science and Technology*, 35 (8).
- Djelloul, A., Bouzid, K. ve Guerrab, F., 2008, Role of Substrate Temperature on the Structural and Morphological Properties of ZnO Thin Films Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis, *Turk J Phys*, 32, 49-58.
- Dominguez, M. A., Luna-Lopez, J. A. ve Ceron, S., 2018, Low-temperature ultrasonic spray deposited aluminum doped zinc oxide film and its application in flexible Metal-Insulator-Semiconductor diodes, *Thin Solid Films*, 645, 278-281.
- Dong, B.-Z., Fang, G.-J., Wang, J.-F., Guan, W.-J. ve Zhao, X.-Z., 2007, Effect of thickness on structural, electrical, and optical properties of ZnO: Al films deposited by pulsed laser deposition, *Journal of Applied Physics*, 101 (3).
- Dontech, 2019, Dontech Innovating Optical Solutions, <https://dontech.com/transparent-heaters/>: [25 Mart 2021].

- Edinger, S., Bekacz, J., Richter, M., Hamid, R., Wibowo, R. A., Peić, A. ve Dimopoulos, T., 2015, Influence of the acetic acid concentration on the growth of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis of aqueous solutions, *Thin Solid Films*, 594, 238-244.
- Ergun, O., Coskun, S., Yusufoglu, Y. ve Unalan, H. E., 2016, High-performance, bare silver nanowire network transparent heaters, *Nanotechnology*, 27 (44), 445708.
- Fadzilah, A. R. N., Othman, R. N., Miskon, A., Sahdan, M. Z. ve Tawil, S. N. M., 2017, Gadolinium-doped zinc oxide thin films prepared on different substrates by sol-gel spin-coating. *Advanced Materials for Sustainability and Growth AIP Conf. Proc.* 1901, 020028-1–020028-6.
- Fan, P., Zheng, Z.-h., Li, Y.-z., Lin, Q.-y., Luo, J.-t., Liang, G.-x., Cai, X.-m., Zhang, D.-p. ve Ye, F., 2015, Low-cost flexible thin film thermoelectric generator on zinc based thermoelectric materials, *Applied Physics Letters*, 106 (7), 073901.
- Frank, F. C. ve Merwe, J. H. v. d., 1949, One-dimensional dislocations. I. Static theory, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 198 (1053), 205-216.
- Gabás, M., Barrett, N. T., Ramos-Barrado, J. R., Gota, S., Rojas, T. C. ve López-Escalante, M. C., 2009, Chemical and electronic interface structure of spray pyrolysis deposited undoped and Al-doped ZnO thin films on a commercial Cz-Si solar cell substrate, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93 (8), 1356-1365.
- Gahtar, A., Benramache, S., Benhaoua, B. ve Chabane, F., 2013, Preparation of transparent conducting ZnO:Al films on glass substrates by ultrasonic spray technique, *Journal of Semiconductors*, 34 (7).
- Gao, K. H., Lin, T., Liu, X. D., Zhang, X. H., Li, X. N., Wu, J., Liu, Y. F., Wang, X. F., Chen, Y. W., Ni, B., Dai, N. ve Chu, J. H., 2013, Low temperature electrical transport properties of F-doped SnO₂ films, *Solid State Communications*, 157, 49-53.
- Garcés, F. A., Budini, N., Arce, R. D. ve Schmidt, J. A., 2015, Thickness Dependence of Crystalline Structure of Al-doped ZnO Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis, *Procedia Materials Science*, 9, 221-229.
- Garcés, F. A., Budini, N., Schmidt, J. A. ve Arce, R. D., 2016, Highly doped ZnO films deposited by spray-pyrolysis. Design parameters for optoelectronic applications, *Thin Solid Films*, 605, 149-156.
- Ge, C. Y., Rahman, M. M., Zhang, W., Lopa, N. S., Jin, L., Yoon, S., Jang, H., Xu, G. R. ve Kim, W., 2020, An Electrochemical Immunosensor Based on a Self-Assembled Monolayer Modified Electrode for Label-Free Detection of alpha-Synuclein, *Sensors (Basel)*, 20 (3).
- Gençyılmaz, O., Atay, F. ve Akyüz, I., 2015, Deposition and Ellipsometric Characterization of Transparent Conductive Al-doped ZnO for Solar Cell Application, *Journal of Clean Energy Technologies*, 4 (2), 90-94.
- Geomatec, 2019, Geomatec Create Coating Solutions, <https://www.geomatec.com/products-and-solutions/heating/transparent-heaters/>: [29 Nisan 2021].
- Ghosh, S., Mallick, A., Dou, B., van Hest, M. F. A. M., Garner, S. M. ve Basak, D., 2018, A novel blanket annealing process to achieve highly transparent and conducting Al doped ZnO thin films: Its mechanism and application in perovskite solar cells, *Solar Energy*, 174, 815-825.
- Gong, L., Ye, Z., Lu, J., Zhu, L., Huang, J., Gu, X. ve Zhao, B., 2010, Highly transparent conductive and near-infrared reflective ZnO:Al thin films, *Vacuum*, 84 (7), 947-952.
- Gungor, E. ve Gungor, T., 2016, Optical properties of Al:ZnO thin film deposited by different Sol-gel techniques: ultrasonic spray pyrolysis and dip-coating, *Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry*, 3 (3).
- Gupta, R., Rao, K. D., Srivastava, K., Kumar, A., Kiruthika, S. ve Kulkarni, G. U., 2014, Spray coating of crack templates for the fabrication of transparent conductors and heaters on flat and curved surfaces, *ACS Appl Mater Interfaces*, 6 (16), 13688-13696.

- Gupta, R., Rao, K. D., Kiruthika, S. ve Kulkarni, G. U., 2016, Visibly Transparent Heaters, *ACS Appl Mater Interfaces*, 8 (20), 12559-12575.
- Güneri, E. ve Stadler, B., 2019, Effect of growth temperature on the key properties of aluminum-doped zinc oxide thin films prepared by atomic layer deposition, *MRS Communications*, 9 (3), 1105-1110.
- Hagendorfer, H., Lienau, K., Nishiwaki, S., Fella, C. M., Kranz, L., Uhl, A. R., Jaeger, D., Luo, L., Gretener, C., Buecheler, S., Romanyuk, Y. E. ve Tiwari, A. N., 2014, Highly transparent and conductive ZnO: Al thin films from a low temperature aqueous solution approach, *Adv Mater*, 26 (4), 632-636.
- Hamada, K., Ogawa, T., Okumura, H. ve Ishihara, K. N., 2019, The effect of substrate roughness on the properties of RF sputtered AZO thin film, *MRS Communications*, 9 (2), 697-701.
- Hayamizu, S., Tabata, H., Tanaka, H. ve Kawai, T., 1996, Preparation of crystallized zinc oxide films on amorphous glass substrates by pulsed laser deposition, *Journal of Applied Physics*, 80 (2), 787-791.
- Hu, L. B., Kim, H. S., Lee, J. Y., Peumans, P. ve Cui, Y., 2010, Scalable coating and properties of transparent, flexible, silver nanowire electrodes, *Acs Nano*, 4 (5), 2955-2963.
- Hudaya, C., Park, J. H. ve Lee, J. K., 2012, Effects of process parameters on sheet resistance uniformity of fluorine-doped tin oxide thin films, *Nanoscale Research Letters*, 7, 1-4.
- Hudaya, C., Park, J. H., Choi, W. C. ve Lee, J. K., 2013, Characteristics of Fluorine-Doped Tin Oxide as a Transparent Heater on PET Prepared by ECR-MOCVD, *ECS Transactions*, 53 (4), 161-166.
- Hudaya, C., Jeon, B. J. ve Lee, J. K., 2015, High thermal performance of SnO₂:F thin transparent heaters with scattered metal nanodots, *ACS Appl Mater Interfaces*, 7 (1), 57-61.
- Hung-Chun Lai, H., Basheer, T., Kuznetsov, V. L., Egdell, R. G., Jacobs, R. M. J., Pepper, M. ve Edwards, P. P., 2012a, Dopant-induced bandgap shift in Al-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, *Journal of Applied Physics*, 112 (8), 083708.
- Hung-Chun Lai, H., Basheer, T., Kuznetsov, V. L., Egdell, R. G., Jacobs, R. M. J., Pepper, M. ve Edwards, P. P., 2012b, Dopant-induced bandgap shift in Al-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, *Journal of Applied Physics*, 112 (8).
- Hwang, H., Ma, K. Y., Kim, J. W., Yuk, D., Hong, J., Jung, J. H., Yong, S. M., Choi, J., Kim, J. Y. ve Shin, H. S., 2020, Radio-frequency-transmitting hexagonal boron nitride-based anti- and de-icing heating system, *Nanoscale*, 12 (42), 21895-21900.
- Ikhmayies, S. J., Abu El-Haija, N. M. ve Ahmad-Bitar, R. N., 2010, Electrical and optical properties of ZnO:Al thin films prepared by the spray pyrolysis technique, *Physica Scripta*, 81 (1).
- Iskandar, F., Kim, S.-G., Nandiyanto, A. B. D., Kaihatsu, Y., Ogi, T. ve Okuyama, K., 2009, Direct synthesis of hBN/MWCNT composite particles using spray pyrolysis, *Journal of Alloys and Compounds*, 471 (1-2), 166-171.
- Islam, M. N., Ghosh, T. B., Chopra, K. L. ve Acharya, H. N., 1996, XPS and X-ray diffraction studies of aluminum-doped zinc oxide transparent conducting films *Thin Solid Films*, 280, 20-25.
- James, A. J., Vukasinovic, B., Smith, M. K. ve Glezer, A., 2003, Vibration-induced drop atomization and bursting, *Journal of Fluid Mechanics*, 476, 1-28.
- Jayathilake, D. S. Y., Sagu, J. S. ve Wijayantha, K. G. U., 2019, Transparent heater based on Al,Ga co-doped ZnO thin films, *Materials Letters*, 237, 249-252.
- Jose, F. P., Achary, S. R., Sukumaran, A. A. ve Jayaraj, M. K., 2020a, Effects of temperature and doping on aluminium doped ZnO thin film grown by spray pyrolysis, *Proceedings of the International Conference on Physics of Materials and Nanotechnology Icpn 2019*, 2244, 110005
- Jose, F. P., Achary, S. R., Sukumaran, A. A. ve Jayaraj, M. K., 2020b, Effects of temperature and doping on aluminium doped ZnO thin film grown by spray pyrolysis. *Proceedings of the International Conference on Physics of Materials and Nanotechnology Icpn 2019*.

- Joseph, B., Manoj, P. K. ve Vaidyan, V. K., 2006, Studies on the structural, electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films prepared by chemical spray deposition, *Ceramics International*, 32 (5), 487-493.
- Jung, D. S. ve Kang, Y. C., 2008, Droplet size control in the filter expansion aerosol generator, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (13), 2617-2623.
- Kaid, M. A. ve Ashour, A., 2007, Preparation of ZnO-doped Al films by spray pyrolysis technique, *Applied Surface Science*, 253 (6), 3029-3033.
- Kang, J., Kim, H., Kim, K. S., Lee, S. K., Bae, S., Ahn, J. H., Kim, Y. J., Choi, J. B. ve Hong, B. H., 2011a, High-performance graphene-based transparent flexible heaters, *Nano Lett*, 11 (12), 5154-5158.
- Kang, T. J., Kim, T., Seo, S. M., Park, Y. J. ve Kim, Y. H., 2011b, Thickness-dependent thermal resistance of a transparent glass heater with a single-walled carbon nanotube coating, *Carbon*, 49 (4), 1087-1093.
- Karimi Pk, M. F. K., 2015, Characterization of Aluminum Doped Zinc Oxide (Azo) Thin Films Prepared by Reactive Thermal Evaporation for Solar Cell Applications, *Journal of Fundamentals of Renewable Energy and Applications*, 05 (04).
- Karzazi, O., Soussi, L., Louardi, A., El Bachiri, A., Khaidar, M., Monkade, M., Erguig, H. ve Taleb, M., 2019, Transparent conducting properties of Mg and Al co-doped ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique, *Superlattices and Microstructures*, 127, 61-65.
- Kenanakis, G. ve Katsarakis, N., 2014, Ultrasonic spray pyrolysis growth of ZnO and ZnO:Al nanostructured films: Application to photocatalysis, *Materials Research Bulletin*, 60, 752-759.
- Kenanakis, G., Katsarakis, N. ve Koudoumas, E., 2014, Influence of precursor type, deposition time and doping concentration on the morphological, electrical and optical properties of ZnO and ZnO:Al thin films grown by ultrasonic spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 555, 62-67.
- Kim, A. Y., Lee, K., Park, J. H., Byun, D. ve Lee, J. K., 2014, Double-layer effect on electrothermal properties of transparent heaters, *physica status solidi (a)*, 211 (8), 1923-1927.
- Kim, D. H., Cho, K. S. ve Kim, H. K., 2017, Thermally evaporated indium-free, transparent, flexible SnO₂/AgPdCu/SnO₂ electrodes for flexible and transparent thin film heaters, *Sci Rep*, 7 (1), 2550.
- Kim, H., Piqué, A., Horwitz, J. S., Murata, H., Kafafi, Z. H., Gilmore, C. M. ve Chrisey, D. B., 2000, Effect of aluminum doping on zinc oxide thin films grown by pulsed laser deposition for organic light-emitting devices, *Thin Solid Films*, 377-378, 798-802.
- Kim, Y.-R., Park, J.-W., Park, S.-H. ve Lee, S.-J., 2020, Radio-frequency and optically transparent radome de-icing materials: fluorine-doped tin oxide, *RSC Advances*, 10 (59), 35979-35987.
- Kim, Y., Lee, W., Jung, D.-R., Kim, J., Nam, S., Kim, H. ve Park, B., 2010, Optical and electronic properties of post-annealed ZnO:Al thin films, *Applied Physics Letters*, 96 (17).
- Kim, Y. R., Jung, J. H., Yong, S. M., Hong, J. W., Lee, S. J. ve Park, J. W., 2021, Design of patterned fluorine-doped tin oxide for radome de-icing heater, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 54 (10), 105301.
- Kriisa, M., Kärber, E., Krunks, M., Mikli, V., Unt, T., Kukk, M. ve Mere, A., 2014, Growth and properties of ZnO films on polymeric substrate by spray pyrolysis method, *Thin Solid Films*, 555, 87-92.
- Krunks, M., Mere, A., Katerski, A. ve Eensalu, J. S., 2018, Gas sensing capability of spray deposited Al-doped ZnO thin films, *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, 67 (2).
- Kumar, N., Chowdhury, A. H., Bahrami, B., Khan, M. R., Qiao, Q. ve Kumar, M., 2020, Origin of enhanced carrier mobility and electrical conductivity in seed-layer assisted sputtered grown Al doped ZnO thin films, *Thin Solid Films*, 700.

- Kurtaran, S., Aldag, S., Ofoglu, G., Akyuz, I. ve Atay, F., 2017, On the role of Al in ultrasonically sprayed ZnO films, *Materials Chemistry and Physics*, 185, 137-142.
- Lee, C., Dwivedi, R. P., Lee, W., Hong, C., Lee, W. I. ve Kim, H. W., 2007, IZO/Al/GZO multilayer films to replace ITO films, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 19 (10), 981-985.
- Lee, J. Y., Connor, S. T., Cui, Y. ve Peumans, P., 2008, Solution-processed metal nanowire mesh transparent electrodes, *Nano Letters*, 8 (2), 689-692.
- Lennon, C., Tapia, R. B., Kodama, R., Chang, Y., Sivananthan, S. ve Deshpande, M., 2009, Effects of Annealing in a Partially Reducing Atmosphere on Sputtered Al-Doped ZnO Thin Films, *Journal of Electronic Materials*, 38 (8), 1568-1573.
- Li, Y., Liu, X., Wen, D., Lv, K., Zhou, G., Zhao, Y., Xu, C. ve Wang, J., 2020, Growth of c-plane and m-plane aluminium-doped zinc oxide thin films: epitaxy on flexible substrates with cubic-structure seeds, *Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater*, 76 (Pt 2), 233-240.
- Lim, J. H., Leem, J. W. ve Yu, J. S., 2015, Solar power generation enhancement of dye-sensitized solar cells using hydrophobic and antireflective polymers with nanoholes, *RSC Advances*, 5 (75), 61284-61289.
- Liu, H. F. ve Chua, S. J., 2009, Effects of low-temperature-buffer, rf-power, and annealing on structural and optical properties of ZnO/Al₂O₃(0001) thin films grown by rf-magnetron sputtering, *Journal of Applied Physics*, 106 (2).
- Liu, Z., Ji, J., Jiang, J. ve Wang, J., 2018, Experimental analysis for electromagnetic scattering characteristics of aluminum-doped zinc oxide (AZO) coated glass, *Optik*, 155, 133-138.
- Logu, T., Soundarrajan, P., Naveena, D., Sankarasubramanian, K., Senthil Kumar, S. M. ve Sethuraman, K., 2019, Specific Al mole ratio doping aided flake-like ZnO surface morphology nanostructures film for efficient window layer in CuInS₂ photovoltaic cells, *Solar Energy*, 177, 108-117.
- Look, D. C., Reynolds, D. C., Litton, C. W., Jones, R. L., Eason, D. B. ve Cantwell, G., 2002, Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy, *Applied Physics Letters*, 81 (10), 1830-1832.
- Look, D. C. ve Clafflin, B., 2004, P-type doping and devices based on ZnO, *physica status solidi (b)*, 241 (3), 624-630.
- Lordan, D., Burke, M., Manning, M., Martin, A., Amann, A., O'Connell, D., Murphy, R., Lyons, C. ve Quinn, A. J., 2017, Asymmetric Pentagonal Metal Meshes for Flexible Transparent Electrodes and Heaters, *ACS Appl Mater Interfaces*, 9 (5), 4932-4940.
- Lu, Y. C. ve Chou, K. S., 2010, Tailoring of silver wires and their performance as transparent conductive coatings, *Nanotechnology*, 21 (21), 215707.
- Luangchaisri, C., Dumrongrattana, S. ve Rakkwamsuk, P., 2012, Effect of heat treatment on electrical properties of fluorine doped tin dioxide films prepared by ultrasonic spray pyrolysis technique, *Procedia Engineering*, 32, 663-669.
- Luo, J.-T., Quan, A.-J., Zheng, Z.-H., Liang, G.-X., Li, F., Zhong, A.-H., Ma, H.-L., Zhang, X.-H. ve Fan, P., 2018, Study on the growth of Al-doped ZnO thin films with (1120) and (0002) preferential orientations and their thermoelectric characteristics, *RSC Advances*, 8 (11), 6063-6068.
- Lupan, O., Emelchenko, G. A., Ursaki, V. V., Chai, G., Redkin, A. N., Gruzintsev, A. N., Tiginyanu, I. M., Chow, L., Ono, L. K., Roldan Cuenya, B., Heinrich, H. ve Yakimov, E. E., 2010, Synthesis and characterization of ZnO nanowires for nanosensor applications, *Materials Research Bulletin*, 45 (8), 1026-1032.
- Ma, T. Y., Kim, S. H., Moon, H. Y., Park, G. C., Kim, Y. J. ve Kim, K. W., 1996, Substrate Temperature Dependence of ZnO Films Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis, *Japanese Journal of Applied Physics*, 35, 6208-6211.
- Ma, T. Y. ve Lee, S. C., 2000a, Effects of aluminum content and substrate temperature on the structural and electrical properties of aluminum-doped ZnO films prepared by

- ultrasonic spray pyrolysis, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 11, 305-309.
- Ma, T. Y. ve Lee, S. C., 2000b, Effects of aluminum content and substrate temperature on the structural and electrical properties of aluminum-doped ZnO films prepared by ultrasonic spray pyrolysis, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 11, 305-309.
- Mädler, L., 2004, Liquid-fed Aerosol Reactors for One-step Synthesis of Nano-structured Particles, *KONA Powder and Particle Journal*, 22, 107-120.
- Mahadik, M. A., Hunge, Y. M., Shinde, S. S., Rajpure, K. Y. ve Bhosale, C. H., 2015, Semiconducting properties of aluminum-doped ZnO thin films grown by spray pyrolysis technique, *Journal of Semiconductors*, 36 (3).
- Mallick, A., Ghosh, S. ve Basak, D., 2020a, Highly conducting and transparent low-E window films with high figure of merit values based on RF sputtered Al and In co-doped ZnO, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 119.
- Mallick, A., Ghosh, S. ve Basak, D., 2020b, Highly conducting and transparent low-E window films with high figure of merit values based on RF sputtered Al and In co-doped ZnO, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 119, 105240.
- Manoharan, C., Pavithra, G., Bououdina, M., Dhanapandian, S. ve Dhamodharan, P., 2015, Characterization and study of antibacterial activity of spray pyrolysed ZnO:Al thin films, *Applied Nanoscience*, 6 (6), 815-825.
- Manouni, A. E., Manjón, F. J., Mollar, M., Marí, B., Gómez, R., López, M. C. ve Ramos-Barrado, J. R., 2006, Effect of aluminium doping on zinc oxide thin films grown by spray pyrolysis, *Superlattices and Microstructures*, 39 (1-4), 185-192.
- Marouf, S., Beniaiche, A., Kardarian, K., Mendes, M. J., Sanchez-Sobrado, O., Águas, H., Fortunato, E. ve Martins, R., 2017, Low-temperature spray-coating of high-performing ZnO:Al films for transparent electronics, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 127, 299-308.
- Mcmaster, H. A., 1947, Conductive coating for glass and method of application 2,429,420
- Messing, G. L., Zhang, S. C. ve Jayanthi, G. V., 1993, Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis, *Journal of the American Ceramic Society*, 76 (11), 2707-2726.
- Miao, D., Jiang, S., Shang, S. ve Chen, Z., 2014a, Highly transparent and infrared reflective AZO/Ag/AZO multilayer film prepared on PET substrate by RF magnetron sputtering, *Vacuum*, 106, 1-4.
- Miao, D., Jiang, S., Shang, S. ve Chen, Z., 2014b, Infrared reflective properties of AZO/Ag/AZO trilayers prepared by RF magnetron sputtering, *Ceramics International*, 40 (8), 12847-12853.
- Miao, D., Jiang, S., Shang, S. ve Chen, Z., 2014c, Effect of heat treatment on infrared reflection property of Al-doped ZnO films, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 127, 163-168.
- Miao, D., Zhao, H., Peng, Q., Shang, S. ve Jiang, S., 2015, Fabrication of high infrared reflective ceramic films on polyester fabrics by RF magnetron sputtering, *Ceramics International*, 41 (1), 1595-1601.
- Miao, D. G., Jiang, S. X., Shang, S. M., Chen, Z. M. ve Liu, J., 2014d, Infrared reflective property of AZO films prepared by RF magnetron sputtering, *Materials Technology*, 29 (6), 321-325.
- Minami, T., 2008, Substitution of transparent conducting oxide thin films for indium tin oxide transparent electrode applications, *Thin Solid Films*, 516 (7), 1314-1321.
- Minegishi, K., Koiwai, Y., Kikuchi, Y., Yano, K., Kasuga, M. ve Shimizu, A., 1997, Growth of p-type Zinc Oxide Films by Chemical Vapor Deposition, *Japanese Journal of Applied Physics*, 36, L1453-1455.
- Monemdjou, A., Ghodsi, F. E. ve Mazloom, J., 2014, The effects of surface morphology on optical and electrical properties of nanostructured AZO thin films: Fractal and phase imaging analysis, *Superlattices and Microstructures*, 74, 19-33.

- Muiva, C. M., Sathiaraj, T. S. ve Maabong, K., 2011, Effect of doping concentration on the properties of aluminium doped zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis for transparent electrode applications, *Ceramics International*, 37 (2), 555-560.
- Neves, N., 2015, AZO – The replacement for ITO?, *Ceramic applications*, 3, 62-66.
- Ni, J., Zhao, Q. ve Zhao, X., 2009, Transparent and high infrared reflection film having sandwich structure of SiO₂/Al:ZnO/SiO₂, *Progress in Organic Coatings*, 64 (2-3), 317-321.
- Nissha, 1929, NISSHA connect.nissha.com, https://connect.nissha.com/filmdevice/en/transparent_film_heater/: [25 Mart 2021].
- Ogi, T., Kaihatsu, Y., Iskandar, F., Tanabe, E. ve Okuyama, K., 2009, Synthesis of nanocrystalline GaN from Ga₂O₃ nanoparticles derived from salt-assisted spray pyrolysis, *Advanced Powder Technology*, 20 (1), 29-34.
- Otieno, F., Airo, M., Ganetsos, T., Erasmus, R. M., Billing, D. G., Quandt, A. ve Wamwangi, D., 2019, Role of oxygen concentrations on structural and optical properties of RF magnetron sputtered ZnO thin films, *Optical and Quantum Electronics*, 51 (11).
- Ozório, M. S., Nascimento, M. R., Vieira, D. H., Nogueira, G. L., Martin, C. S., Lima, S. A. M. ve Alves, N., 2019, AZO transparent electrodes grown in situ during the deposition of zinc acetate dihydrate onto aluminum thin film by spray pyrolysis, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30 (14), 13454-13461.
- Pandey, R., Yuldashev, S., Nguyen, H. D., Jeon, H. C. ve Kang, T. W., 2012, Fabrication of aluminium doped zinc oxide (AZO) transparent conductive oxide by ultrasonic spray pyrolysis, *Current Applied Physics*, 12, S56-S58.
- Papanastasiou, D. T., Schultheiss, A., Muñoz-Rojas, D., Celle, C., Carella, A., Simonato, J. P. ve Bellet, D., 2020, Transparent Heaters: A Review, *Advanced Functional Materials*, 30, 1910225.
- Perednis, D., 2003, Thin film deposition by spray pyrolysis and the application in solid oxide fuel cells, *ETH Zürich, Zürich*.
- Perednis, D. ve Gauckler, L. J., 2005, Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis, *Journal of Electroceramics*, 14, 103–111.
- Piegari, A. ve Flory, F., 2013a, *Optical Thin Films and Coatings : From Materials to Applications*, Cambridge : Woodhead Publishing Ltd, p. 753.
- Piegari, A. ve Flory, F., 2013b, *Optical Thin Films and Coatings: From Materials to Applications, Sawston, Cambridge*, Woodhead Publishing, p. 753-754.
- Polyanskiy, M., 2008, RefractiveIndex.INFO, <https://refractiveindex.info/>: [24 Mart 2021].
- Potter, D. B., Parkin, I. P. ve Carmalt, C. J., 2018, The effect of solvent on Al-doped ZnO thin films deposited via aerosol assisted CVD, *RSC Advances*, 8 (58), 33164-33173.
- Proost, J., Henry, F., Tuyraerts, R. ve Michotte, S., 2016, Effect of internal stress on the electro-optical behaviour of Al-doped ZnO transparent conductive thin films, *Journal of Applied Physics*, 120 (7).
- Ravichandran, K., Jabena Begum, N., Swaminathan, K. ve Sakthivel, B., 2013, Fabrication of a double layered FTO/AZO film structure having enhanced thermal, electrical and optical properties, as a substitute for ITO films, *Superlattices and Microstructures*, 64, 185-195.
- Ravichandran, K., Jabena Begum, N., Snega, S. ve Sakthivel, B., 2014, Properties of sprayed aluminum-doped zinc oxide films—a review, *Materials and Manufacturing Processes*, 31 (11), 1411-1423.
- Ravikumar, P., Ravichandran, K. ve Sakthivel, B., 2012, Effect of thickness of SnO₂:F over layer on certain physical properties of ZnO:Al thin films for opto-electronic applications, *Journal of Materials Science & Technology*, 28 (11), 999-1003.
- Rivera, M. J., Ramírez, E. B., Juárez, B., González, J., García-León, J. M., Escobar-Alarcón, L. ve Alonso, J. C., 2016, Low temperature-pyrosol-deposition of aluminum-doped zinc oxide thin films for transparent conducting contacts, *Thin Solid Films*, 605, 108-115.

- Romero, R., Leinen, D., Dalchiale, E. A., Ramos-Barrado, J. R. ve Martín, F., 2006, The effects of zinc acetate and zinc chloride precursors on the preferred crystalline orientation of ZnO and Al-doped ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 515 (4), 1942-1949.
- Rozati, S. M. ve Akesteh, S., 2007, Characterization of ZnO:Al thin films obtained by spray pyrolysis technique, *Materials Characterization*, 58 (4), 319-322.
- Sakr, G. B., Yahia, I. S., Fadel, M., Fouad, S. S. ve Romčević, N., 2010, Optical spectroscopy, optical conductivity, dielectric properties and new methods for determining the gap states of CuSe thin films, *Journal of Alloys and Compounds*, 507 (2), 557-562.
- Salam, S., Islam, M. ve Akram, A., 2013, Sol-gel synthesis of intrinsic and aluminum-doped zinc oxide thin films as transparent conducting oxides for thin film solar cells, *Thin Solid Films*, 529, 242-247.
- Sears, W. M. ve Gee, M. A., 1988, Mechanics of film formation during the spray pyrolysis of tin oxide, *Thin Solid Films*, 165, 265-277
- Sengupta, D., Mondal, B. ve Mukherjee, K., 2017, Genesis of flake-like morphology and dye-sensitized solar cell performance of Al-doped ZnO particles: a study, *Journal of Nanoparticle Research*, 19 (3), 100
- Seo, S.-W., Won, S. H., Chae, H. ve Cho, S. M., 2012, Low-temperature growth of highly conductive and transparent aluminum-doped ZnO film by ultrasonic-mist deposition, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29 (4), 525-528.
- Shokri, A. ve Dejam, L., 2018, Experimental and theoretical investigations on temperature and voltage dependence of an Au/AZO thin-film Schottky diode, *International Nano Letters*, 9 (2), 161-168.
- Siepert, W., 1984, Corona spray pyrolysis: A new coating technique with an extremely enhanced deposition efficiency *Thin Solid Films*, 120, 261-214.
- Stenzel, O., 2005, The Physics of Thin Film Optical Spectra, *Springer, Cham*, p.
- Sui, D., Huang, Y., Huang, L., Liang, J., Ma, Y. ve Chen, Y., 2011, Flexible and transparent electrothermal film heaters based on graphene materials, *Small*, 7 (22), 3186-3192.
- Sun, L., Grant, J. T., Jones, J. G. ve Murphy, N. R., 2018, Tailoring electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films grown at room temperature by reactive magnetron co-sputtering: From band gap to near infrared, *Optical Materials*, 84, 146-157.
- Swapna, R., Ashok, M., Muralidharan, G. ve Kumar, M. C. S., 2013, Microstructural, electrical and optical properties of ZnO:Mo thin films with various thickness by spray pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 102, 68-75.
- Tang, K., Gu, S., Liu, J., Ye, J., Zhu, S. ve Zheng, Y., 2015, Effects of indium doping on the crystallographic, morphological, electrical, and optical properties of highly crystalline ZnO films, *Journal of Alloys and Compounds*, 653, 643-648.
- Tang, W. ve Cameron, D. C., 1994, Aluminum-doped zinc oxide transparent conductors deposited by the sol-gel process, *Thin Solid Films*, 238, 83-87.
- Tao, A., Kim, F., Hess, C., Goldberger, J., He, R. R., Sun, Y. G., Xia, Y. N. ve Yang, P. D., 2003, Langmuir-Blodgett silver nanowire monolayers for molecular sensing using surface-enhanced Raman spectroscopy, *Nano Letters*, 3 (9), 1229-1233.
- Tönbul, B., Can, H. A., Öztürk, T. ve Akyıldız, H., 2021, Solution processed aluminum-doped ZnO thin films for transparent heater applications, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 127, 105735.
- Tuyaerts, R., Raskin, J.-P. ve Proost, J., 2020, Opto-electrical properties and internal stress in Al:ZnO thin films deposited by direct current reactive sputtering, *Thin Solid Films*, 695.
- Viguie, J. C. ve Spitz, J., 1975, Chemical Vapor Deposition at Low Temperatures *J. Electrochem. Soc.: SOLID-STATE SCIENCE AND TECHNOLOGY*, 122, 585-588.

- Volman, V., Tour, J. M., Zhu, Y. ve Raji, A.-R. O., 2013, Conductive graphene nanoribbon thin film as heat circuit for antennas and radomes. 2013 IEEE International Symposium on Phased Array Systems and Technology. Waltham, MA, USA, IEEE.
- Volmer, M. ve Weber, A., 1926, Keimbildung in übersättigten gebilden, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, p.
- Wang, Z., Li, J., Xu, J., Huang, J., Yang, Y., Tan, R., Chen, G., Fang, X., Zhao, Y. ve Song, W., 2020, Robust ultrathin and transparent AZO/Ag-SnO /AZO on polyimide substrate for flexible thin film heater with temperature over 400 °C, *Journal of Materials Science & Technology*, 48, 156-162.
- Winkler, N., Wibowo, R. A., Kautek, W. ve Dimopoulos, T., 2019, Influence of the aqueous solution composition on the morphology of Zn_{1-x}Mg_xO films deposited by spray pyrolysis, *Journal of Materials Chemistry C*, 7 (13), 3889-3900.
- Xie, S., Li, T., Xu, Z., Wang, Y., Liu, X. ve Guo, W., 2018, A high-response transparent heater based on a CuS nanosheet film with superior mechanical flexibility and chemical stability, *Nanoscale*, 10 (14), 6531-6538.
- Xu, J., Wang, H., Yang, L., Jiang, M., Wei, S. ve Zhang, T., 2010, Low temperature growth of highly crystallized ZnO:Al films by ultrasonic spray pyrolysis from acetylacetone salt, *Materials Science and Engineering: B*, 167 (3), 182-186.
- Yahia, I. S., Zahran, H. Y., El-sadek, M. S. A., Fatehmulla, A., Farooq, W. A., Aslam, M., Ali, S. M., Atif, M. ve Yakuphanoglu, F., 2013, Optical properties of nano-structured Pt/FTO counter electrode for QDSSCs Fira, Greece, IEEE-2013 Saudi International Electronics, Communications and Photonics Conference.
- Yan, Y., Zhang, S. B. ve Pantelides, S. T., 2001, Control of doping by impurity Cchemical potentials: predictions for p-type ZnO, *Phys Rev Lett*, 86 (25), 5723-5726.
- Yanfeng, S., Liu, W., Zhidan, H., Shaolin, L., Zhao Yi, Z. ve Du, G., 2006, Novel properties of AZO film sputtered in Ar+H₂ ambient at high temperature, *Vacuum*, 80 (9), 981-985.
- Yang, W., Wu, Z., Liu, Z., Pang, A., Tu, Y.-L. ve Feng, Z. C., 2010, Room temperature deposition of Al-doped ZnO films on quartz substrates by radio-frequency magnetron sputtering and effects of thermal annealing, *Thin Solid Films*, 519 (1), 31-36.
- You, Q., Cai, H., Gao, K., Hu, Z., Guo, S., Liang, P., Sun, J., Xu, N. ve Wu, J., 2015, Highly transparent and conductive Al-doped ZnO films synthesized by pulsed laser co-ablation of Zn and Al targets assisted by oxygen plasma, *Journal of Alloys and Compounds*, 626, 415-420.
- Yu, J., Gao, Y., Wang, L., Wang, L., Niu, X., Yang, J. ve Zhao, H., 2018, Anti-reductive properties of AZO/FTO bilayered transparent conducting films, *Surface Engineering*, 36 (1), 1-5.
- Yuan, L., Konstantinov, K., Wang, G. X., Liu, H. K. ve Dou, S. X., 2005, Nano-structured SnO₂-carbon composites obtained by in situ spray pyrolysis method as anodes in lithium batteries, *Journal of Power Sources*, 146 (1-2), 180-184.
- Zhu, B. L., Wang, J., Zhu, S. J., Wu, J., Wu, R., Zeng, D. W. ve Xie, C. S., 2011, Influence of hydrogen introduction on structure and properties of ZnO thin films during sputtering and post-annealing, *Thin Solid Films*, 519 (11), 3809-3815.
- Zhu, M., Huang, H., Gong, J., Sun, C. ve Jiang, X., 2007, Role of oxygen desorption during vacuum annealing in the improvement of electrical properties of aluminum doped zinc oxide films synthesized by sol gel method, *Journal of Applied Physics*, 102 (4).