

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ

**GEÇİRGEN VE İLETKEN ELEKTROT OLARAK KARBON NANOTÜP
KATKILI İNDİYUM KALAY OKSİT İNCE FİMLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gökçen GÖKÇELİ

Enerji Bilim ve Teknoloji Anabilim Dalı

Enerji Bilim ve Teknoloji Programı

HAZİRAN 2018

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ

**GEÇİRGEN VE İLETKEN ELEKTROT OLARAK KARBON NANOTÜP
KATKILI İNDİYUM KALAY OKSİT İNCE FİMLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Gökçen GÖKÇELİ
(301151009)**

Enerji Bilim ve Teknoloji Anabilim Dalı

Enerji Bilim ve Teknoloji Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ

HAZİRAN 2018

İTÜ, Enerji Enstitüsü'nün 301151009 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Gökçen GÖKÇELİ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “GEÇİRGEN VE İLETKEN ELEKTROT OLARAK KARBON NANOTÜP KATKILI İNDİYUM KALAY OKSİT İNCE FİLMLERİN GELİŞTİRİLMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Esra ÖZKAN ZAYİM**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Emine TEKİN
TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi

Teslim Tarihi : **04 Mayıs 2018**
Savunma Tarihi : **06 Haziran 2018**

Aileme,

ÖNSÖZ

Çalışmalarım boyunca verdiği akademik destek, tez yazım sürecindeki yönlendirme ve cesaretlendirmesi için çok değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

XRD analizlerini çok hızlı bir şekilde gerçekleştiren ve değerli zamanını ayıran Araş. Gör. Fatma ÜNAL ve Sayın Prof. Dr. Kürşat KAZMANLI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Sayın Prof. Dr. Esra ZAYİM ÖZKAN'a, UV-Vis ölçümlerindeki desteği için teşekkür ederim.

Tez yazım sürecinde yanımda olan tüm arkadaşlarıma, desteğini ve anlayışını esirgemeyen Uğur Berkay KAHVECİ'ye sonsuz teşekkür ederim.

Son olarak, hayatım boyunca tarif edilemeyen destek ve sevgilerini her daim bana hissettiren, çalışmalarım sırasında sabır ve anlayış gösteren canım aileme sonsuz teşekkür ve sevgilerimi sunarım.

Haziran 2018

Gökçen GÖKÇELİ
(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. İNDİYUM KALAY OKSİT (ITO) İNCE FİMLER	5
2.1 ITO İnce Film Özellikleri	5
2.1.1 Yapısal özellikler	5
2.1.2 Elektriksel özellikler	6
2.1.2.1 Serbest taşıyıcı yoğunluğu	7
2.1.2.2 Mobilite	8
2.1.3 Optik özellikler	9
2.2 ITO İnce Film Hazırlama Yöntemleri	10
2.2.1 Fiziksel buhar biriktirme	10
2.2.2 Kimyasal buhar biriktirme	13
2.2.3 Çözelti bazlı teknikler	14
2.2.3.1 Daldırma ile kaplama	14
2.2.3.2 Sprey kaplama	15
2.2.3.3 Ink-jet	16
2.2.3.4 Dönel kaplama	17
2.3 İnce Film Karakterizasyon Yöntemleri	18
2.3.1 X-ışını difraktometresi (XRD)	18
2.3.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	20
2.3.3 Yüzey direnci ölçümü	21
2.3.4 Optik geçirgenlik ölçümü	22
3. KARBON NANOTÜP-İNDİYUM KALAY OKSİT (CNT-ITO) HİBRİT FİMLERİN GELİŞTİRİLMESİ	23
3.1 Karbon Nanotüplerin Genel Özellikleri	23
3.2 CNT ve CNT-ITO Hibrit Elektrotlar	25
3.2.1 CNT elektrot	26
3.2.2 CNT-ITO hibrit elektrot	30
3.2.3 CNT'lerin karakterizasyonu	32
3.2.3.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	32
3.2.3.2 Raman spektroskopisi	32
3.2.3.3 Termogravimetrik analiz (TGA)	33
4. DENEYSEL TASARIM	35
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	37

5.1 Kullanılan Malzemeler	37
5.2 CNT Üretimi.....	38
5.3 CNT Saflaştırma / Fonksiyonelleştirme	38
5.4 Çözelti Hazırlama.....	38
5.5 İnce Film Üretimi	39
5.6 CNT'lerin ve İnce Filmlerin Karakterizasyonu.....	40
6. ARAŞTIRMA BULGULARI VE YORUMLANMASI	43
6.1 CNT'lerin Karakterizasyonu	43
6.2 İnce Filmlerin Karakterizasyonu	47
6.2.1 ITO ince filmler.....	47
6.2.2 MWCNT-ITO hibrit ince filmler	50
6.2.3 SWCNT-ITO hibrit ince filmler.....	53
6.2.4 LSWCNT-ITO hibrit ince filmler	55
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	61
7.1 Genel Sonuçlar	61
7.2 Çalışmanın Önemi	63
KAYNAKLAR.....	65
EKLER	71
ÖZGEÇMİŞ.....	73

KISALTMALAR

CNT	: Karbon nanotüp
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
DOD	: İsteğe bağlı damlatma (drop-on-demand)
DSC	: Diferansiyel taramalı analiz
DSSC	: Boya duyarlı güneş pilleri
DTA	: Diferansiyel termal analiz
DTG	: Türevsel termogravimetrik
F-LSWCNT	: Fonksiyonelleştirilmiş laboratuvar tipi tek duvarlı karbon nanotüp
F-MWCNT	: Fonksiyonelleştirilmiş çok duvarlı karbon nanotüp
F-SWCNT	: Fonksiyonelleştirilmiş tek duvarlı karbon nanotüp
IR	: Kızılötesi
ITO	: İndiyum kalay oksit
Li-iyon	: Lityum-iyon
LSWCNT	: Laboratuvarı üretilmiş tek duvarlı karbon nanotüp
MWCNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
OSC	: Organik güneş pilleri
P3HT:PCBM	: Poli(3-hekziltiyofen):fenil C61 bütirik asit metil ester
PEDOT:PSS	: Poli(3,4-etilenedioksitiofen):poli(stirensülfonat)
PLD	: Darbeli lazerle biriktirme
PVD	: Fiziksel buhar biriktirme
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SH	: Standart hata
SS	: Standart sapma
SWCNT	: Tek duvarlı karbon nanotüp
TCF	: Geçirgen iletken filmler
TCO	: Geçirgen iletken oksitler
TG	: Termogravimetrik
TGA	: Termogravimetrik analiz
XRD	: X-ışını difraktometresi

SEMBOLLER

c	: Konsantrasyon
d	: Atomik düzlemler arası mesafe
D	: Ortalama kristal boyutu
d_n	: Nanotüp çapı
e	: Elektron yükü
E_c	: İletim bandı enerji seviyesi
E_F	: Fermi seviyesi
E_g	: Bant aralığı
eV	: Elektron volt
h_{1/2}	: Maksimum pikin yarı uzunluk genişliği
I	: Akım
I₀	: Gelen ışık
I₁	: Örnek içerisinden geçen ışık
m_{eff}	: Efektif elektron kütlesi
n	: Kırınım katsayısı
N	: Ölçüm sayısı
N_e	: Serbest taşıyıcı yoğunluğu
nm	: Nanometre
T	: Sıcaklık
t	: Süre
T'	: Optik geçirgenlik
V	: Gerilim
$\bar{x}$	: Ölçümlerin ortalama değeri
θ	: Gelen ışın ile numune yüzeyi arasındaki açı
λ	: Dalga boyu
μ	: Mobilite
ρ	: Direnç
ρ_s	: Yüzey direnci
σ	: Elektriksel iletkenlik
τ	: Ortalama çarpışma zamanı
Ω/kare	: ohm/kare (birim alandaki yüzey direnci)

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 : 2^3 tam faktöriyel deney tasarımı.....	36
Çizelge 5.1 : Deneysel çalışmalarda kullanılan ticari ve laboratuvar tipi CNT'ler...	38
Çizelge 5.2 : 7 defa kaplanmış çeşitli ince filmlere uygulanan ısıtım işlem koşulları...	39
Çizelge 6.1 : ITO ve MWCNT-ITO filmlere uygulanan ısıtım işlem koşulları.	51
Çizelge 6.2 : ITO ve SWCNT-ITO filmlere uygulanan ısıtım işlem koşulları.....	54

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1	: Geçirgen iletken elektrotların küresel pazar tahmini.	2
Şekil 2.1	: In_2O_3 'ün kristal yapısı.....	6
Şekil 2.2	: Sn konsantrasyonuna bağlı serbest taşıyıcı yoğunluğunun değişimi.	8
Şekil 2.3	: Sn katkılandırmanın In_2O_3 bant aralığına etkisi	10
Şekil 2.4	: Termal evaporatör (sol) ve elektron ışını evaporatör (sağ).....	11
Şekil 2.5	: Darbeli lazer biriktirme prosesi	12
Şekil 2.6	: Sıçratma yöntemi ile ince film üretimi	12
Şekil 2.7	: Çözelti bazlı film biriktirme işlemi.....	14
Şekil 2.8	: Daldırma ile kaplama işlemi.	15
Şekil 2.9	: Sprey kaplama ile ince film oluşumu.....	16
Şekil 2.10	: Dönel kaplama işlemi	17
Şekil 2.11	: X-ışınlarının kristal tarafından kırınıma uğraması.....	19
Şekil 2.12	: 600 °C'de ısıtma işlemi görmüş ITO ince filmin XRD deseni.	20
Şekil 2.13	: 550 °C'de ısıtma işlemi görmüş ITO ince filmin SEM görüntüsü.....	21
Şekil 2.14	: Dört noktalı prop ile yüzey direnci ölçümü	21
Şekil 3.1	: Grafenden farklı SWCNT'lerin oluşumu ve çok tabakalı grafenden MWCNT eldesi.	24
Şekil 3.2	: CNT fiber kullanılarak hazırlanmış esnek süperkapasitör.....	29
Şekil 3.3	: ITO üzerinde CVD yöntemiyle dikey olarak büyütülen karbon nanotüplerin SEM görüntüsü	30
Şekil 3.4	: SWCNT, MWCNT-10 ve MWCNT-60 ile katkılandırılmış ITO ince filmler.....	31
Şekil 5.1	: ITO ve CNT-ITO hibrit elektrot üretimi akış şeması.	37
Şekil 5.2	: Isıtma işlemi öncesi ve sonrası ITO ve CNT-ITO ince filmlerin görünümü.	40
Şekil 6.1	: CNT'lerin SEM görüntüleri: (a) MWCNT, (b) SWCNT, (c) LSWCNT.	43
Şekil 6.2	: MWCNT'lerin termogravimetrik analizi.	44
Şekil 6.3	: F-MWCNT'lerin termogravimetrik analizi.	44
Şekil 6.4	: SWCNT'lerin termogravimetrik analizi.	45
Şekil 6.5	: F-SWCNT'lerin termogravimetrik analizi.....	46
Şekil 6.6	: LSWCNT'lerin termogravimetrik analizi.	46
Şekil 6.7	: F-LSWCNT'lerin termogravimetrik analizi.	47
Şekil 6.8	: Farklı kaplama sayılarındaki ITO filmlerin kalınlıkları (SEM, kesit görüntüleri, 100.000x büyütme): (a) 1, (b) 3, (c) 5 ve (d) 7 kaplama.	48
Şekil 6.9	: ITO filmlerin kalınlık ve yüzey direnci değişimi.	49
Şekil 6.10	: ITO filmlerin 200.000x (sol) ve 100.000x (sağ) büyütmede SEM görüntüsü.....	49
Şekil 6.11	: ITO ince filmin XRD deseni.....	50

Şekil 6.12 : MWCNT-ITO filmlerin 100.000x (sol) ve 50.000x (sağ) büyütmede SEM görüntüsü.....	50
Şekil 6.13 : MWCNT-ITO ince filmin XRD deseni.	52
Şekil 6.14 : SWCNT-ITO filmlerin 100.000x (sol) ve 50.000x (sağ) büyütmede SEM görüntüleri.	53
Şekil 6.15 : SWCNT-ITO ince filmin XRD deseni.....	55
Şekil 6.16 : LSWCNT-ITO filmlerin 100.000x (sol) ve 50.000x (sağ) büyütmede SEM görüntüsü.....	56
Şekil 6.17 : ITO, SWCNT-ITO ve LSWCNT-ITO ince filmlerin sıcaklığa bağlı yüzey direnci değişimi.....	56
Şekil 6.18 : Hidrojen ortamında muamele sonrası yüzey direnci değişimleri.....	57
Şekil 6.19 : LSWCNT-ITO ince filmin XRD deseni.	58
Şekil 6.20 : ITO ve hibrit ince filmlerin optik geçirgenliği.....	59
Şekil A.1 : MWCNT-ITO ince filmlerin çoklu regresyon analizi.	71
Şekil A.2 : SWCNT-ITO ince filmlerin çoklu regresyon analizi.....	72

GEÇİRGEN VE İLETKEN ELEKTROT OLARAK KARBON NANOTÜP KATKILI İNDİYUM KALAY OKSİT İNCE FİLMLERİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

In_2O_3 kristal yapısının içerisine Sn^{4+} iyonlarının yerleşmesi ile meydana gelen indiyum kalay oksit (ITO) geçirgen iletken filmler, düşük yüzey direnci ($<200 \Omega/\text{kare}$) ve görünür bölgede %80 üzeri geçirgenlik sergilemelerinden dolayı en çok tercih edilen elektrot malzemesi olarak karşımıza çıkmaktadır. Ancak, ITO'nun kırılkan yapıda olması film içerisinde mikro boyutta çatlaklar meydana getirerek cihazın performansını etkileyebilmektedir. Ayrıca, indiyum kaynaklarının sınırlı olması uzun vadede ITO kullanımında bir engel olarak görülmekte ve alternatiflere yönelinmesi gerektiğini düşündürmektedir. Geçirgen iletken elektrotların küresel pazar paylarına dair tahminler ise ITO'nun 2016-2020 döneminde %5,96 yıllık büyüme oranı ile hala önemli ölçüde kullanılmaya devam edeceğini öngörmektedir. Bu nedenle, ITO'nun çözelti bazlı, düşük maliyetli ve kolay uygulanabilir yöntemler kullanılarak üretilmesi önem taşımaktadır.

Tez kapsamında, elektriksel iletkenliği ve mekanik dayanımı yüksek karbon nanotüplerin (CNT) ITO çözeltisi içerisine katkılanmasıyla ITO filmin yapısındaki mikroçatlakların giderilerek mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi ve yüzey direncinin düşürülmesi üzerinde çalışılmıştır. Ayrıca, sağlanan iyileşmelerle birlikte, ITO filmlerin çalışma ömrünün artırılması ve maliyetinin düşürülmesi hedeflenmiştir. ITO filmlerin oluşturulmasında dönel kaplama yöntemi kullanılmıştır. CNT'lerin ısı dayanımı termogravimetrik analiz (TGA) ile tespit edilmiştir. İnce filmlerin yüzey özellikleri ve kalınlıkları taramalı elektron mikroskobu (SEM), kristal yapısı ve ortalama partikül boyutu X-ışını kırınımı (XRD), yüzey direnci 4 nokta temaslı iletkenlik ölçüm sistemi ve optik geçirgenlikleri UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak belirlenmiştir.

Literatürdeki kısıtlı bilgilerden yola çıkılarak yürütülen bu çalışmada; ticari çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT), tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) ve laboratuvar da kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi kullanılarak üretilen tek duvarlı karbon nanotüp (LSWCNT) olmak üzere üç farklı CNT, 3:1 oranındaki $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ asit karışımı ile muamele edilerek fonksiyonelleştirilmiş ve ITO içerisine çözelti bazlı olarak katkılanmıştır. Fonksiyonelleştirme sonrasında tüm CNT'lerin ısı dayanımında artış gözlenmekle birlikte; ısı dayanımı en yüksek numune 630°C değeri ile LSWCNT olmuştur. Tüm filmler için uygun kaplama sayısı 7 olarak belirlenmiştir. MWCNT-ITO ve SWCNT-ITO ince filmlerin yüzey direnci üzerinde katkılanılan CNT miktarı, ısı işlem sıcaklık ve süresi gibi parametrelerden hangisinin daha etkili olduğu 2^3 faktöriyel tasarım yöntemiyle incelenmiştir. Yüzey direncini, sıcaklık ve süre artışının önemli ölçüde azalttığı belirlenmiştir. MWCNT'lerin dispersiyonu ITO çözeltisi içerisinde daha zor olduğundan, 0,1 g/L derişime sahip SWCNT ile katkılanılmış filmler homojenizasyon ve yüzey direnci açısından daha iyi sonuç vermiştir. En düşük yüzey

direnci, 625 °C'de 1 saat süre ile ısıtıl işlem gören LSWCNT-ITO hibrit elektrot ile elde edilmiştir. Sonrasında yüzey direnci düşük olan filmler H₂/Ar ortamında muamele edilerek yapıdaki oksijen boşluklarının ve dolayısıyla elektriksel iletkenliğin artırılması sağlanmıştır. İndirgen ortamda uygulanan işlem sonrasında LSWCNT-ITO filmlerin yüzey direnci 590 Ω/kare olarak ölçülmüştür. ITO içerisine katkılanırılan tüm CNT'ler kristal yapıyı iyileştirmiştir. Ortalama partikül boyutu MWCNT içeren numunelerde artarken SWCNT ve LSWCNT numunelerinde azalmıştır. ITO filmler görünür bölgede 550 nm'de %83,58 optik geçirgenlik sergilemişlerdir. Ayrıca, optik geçirgenliğin nanotüplerin çeşidinden çok katkılanırma miktarına bağılı olarak değişim gösterdiği belirlenmiştir.

DEVELOPMENT OF CARBON NANOTUBE DOPED INDIUM TIN OXIDE TRANSPARENT CONDUCTIVE ELECTRODE

SUMMARY

Transparent conductive oxides (TCOs) are essential components of optoelectronic devices such as electrochromics, touchscreen panels, liquid crystal displays and solar cells. TCOs come into prominence owing to their outstanding properties of more than 80% optical transmittance in the visible region of the solar spectrum and sheet resistance lower than 200 Ω/sq . Various compounds including SnO_2 , In_2O_3 , ZnO , TiO_2 , CdO and their combinations; indium tin oxide (ITO), aluminum-doped zinc oxide (AZO), fluorine-doped tin oxide (FTO) and gallium-doped zinc oxide (GZO) are used as transparent conductive films in industrial and laboratory scale applications. Among them, ITO films are the most commonly used thin films due to their high transmittance ($\sim 90\%$) at 550 nm and low sheet resistance (20-100 Ω/sq). Using vacuum based physical vapor deposition (PVD) techniques can be very efficient to obtain low sheet resistance, however, this leads to a dramatic increase in the production cost. Since ITO is the most extensively used transparent conductive electrode, it is very obvious that ITO films should be produced by simple and cost-effective solution-based techniques with enhanced optical and electrical properties. On the other hand, ITO films when prepared with solution-based techniques require several depositions which can cause micro-cracks on the ITO surface. Also, the scarcity of indium sources limits the applications of ITO electrodes in recent years. For this reason, alternative transparent conductive electrodes such as polymers, metal-polymer composites, metal oxide thin films and carbon based materials (CNT or graphene) have been widely studied. CNT is the featured alternative to ITO electrode since it is used for both energy storage and conversion in various devices such as supercapacitors, fuel cells, solar cells, and lithium-ion batteries because of its high chemical stability, electrical conductivity, mechanical strength and high optical transmittance in the visible region and near IR. Unfortunately, different from the individual CNT, the conductivity of the CNT film is affected by the high contact resistance in the junction points of the tubes. The new generation of optoelectronic devices require that the transparent conductive electrodes should be suitable for light and flexible device construction, compatible with the cheap and large-scale production methods. The use of ITO or CNT as the transparent conductive electrode brings about different advantages and disadvantages. For this reason, it is possible to produce highly efficient electrode material for next generation optoelectronics by CNT doping into ITO structure instead of using separately.

In this thesis, it was expected that when CNTs doped into the ITO structure they will act as a nano-bridge which increases conductivity and stability. Because of that it was aimed to improve the mechanical properties of ITO by doping with single-walled and multi-walled carbon nanotubes (SWCNT and MWCNT) into ITO structure to reduce the micro-crack formation and increasing the electrical conductivity due to the high mobility of CNTs. Therefore, the service life of ITO

electrode will be increased and correspondingly the cost will be reduced. In addition, the single-walled carbon nanotube produced in our laboratory (LSWCNT) by chemical vapor deposition (CVD) technique was doped into the ITO structure to examine the differences between laboratory and commercial type SWCNTs. The thermal resistance of CNTs was investigated by thermogravimetric analysis (TGA). The prepared thin films were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), four-point probe measurement system and UV-Vis spectrophotometer.

ITO solution was prepared by using anhydrous indium (III) chloride (InCl_3) and tin (II) chloride dihydrate ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) precursors with acetylacetone and ethanol solvents, respectively. The In:Sn ratio was selected as 9:1 in the solution. CNTs were doped in ITO solution in two different concentration including 0.05 and 0.1 g/L by mixing in the ultrasonic homogenizer. Cleaned bare glasses (1.25x1.25 cm) were coated with the solutions by spin coating method. The coating process was realized in 3 steps; firstly the solution was spread out throughout the glass at 500 rpm, secondly the solution form thin film at 3000 rpm spinning for 30 seconds, and finally the film was dried at 4000 rpm. Different number of coatings such as 1, 3, 5 and 7 were investigated to find out the optimum film thickness. Number of coating was fixed to 7 due to its low sheet resistance compared to other samples. Thickness was measured as 165 nm for this sample by SEM. Before using as the dopant, all types of CNTs were functionalized with acid treatment in the mixture of $\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{SO}_4$ (3:1) for 1 hour at 120°C and they were characterized by TGA. As a consequence of functionalization, the thermal resistance of MWCNTs increased with the increase in temperature from 550 to 600 °C. SWCNTs showed lower thermal resistance (450 °C) compared to MWCNTs. After acid treatment, thermal resistance enhanced to 560 °C. Among CNTs, LSWCNT was the preferable one in terms of its high thermal resistance before (620 °C) and after (630 °C) functionalization.

Thereafter, effects of process parameters were investigated for ITO, MWCNT-ITO, and SWCNT-ITO films by utilizing 2^3 factorial design. Three factors including CNT concentration (high:0.1 g/L, low:0.05 g/L), annealing time (high:60 min, low:30 min) and annealing temperature (high:550 °C, low: 500 °C) were considered. Sheet resistance measurements of the films were performed by 4-point probe system. For MWCNT-ITO films, although concentration effect was less important, lower concentration value was better in terms of sheet resistance. On the other hand, higher CNT concentration decreased the sheet resistance when SWCNT-ITO films considered. For both SWCNT-ITO and MWCNT-ITO samples, the most effective factor was temperature to decrease sheet resistance of ITO. Also, increasing annealing time had a positive effect on electrical conductivity. Since the LWCNTs can thermally resist up to 630 °C, LSWCNT-ITO films annealed for 60 min at 500, 550, 600 and 625 °C. Lower sheet resistance obtained at 625 °C with the value of 2.19 k Ω /sq among all samples. Before using transparent conductive films as electrode it is important to reduce the sheet resistance. For this reason, the best sample was post-treated at 300 °C for 3 hours in H_2 /Ar medium with 10% H_2 . After post-treatment sheet resistance decreased to 590 Ω /sq from 2.19 k Ω /sq. Surface morphology of the thin films was analyzed by SEM. It was observed that the MWCNTs could not be dispersed properly in ITO solution and caused clustering of ITO particles at the different parts of the film. Besides, SWCNT and LSWCNTs dispersed in the surface homogeneously with a reticular appearance differently from ITO films.

Crystalline structure and mean crystalline size were determined by XRD. All CNT dopants provided an enhancement in the crystalline structure. It was observed from the increased peak intensity. Also, when commercial type nanotubes doped into the ITO structure (211) and (431) planes became distinct. Mean crystalline size of ITO thin film was found as 30.86 nm using the Debye-Scherrer equation. While MWCNT dopants increased mean crystalline size probably because of clustering, SWCNT and LSWCNT decreased this value to nearly 21-23 nm due to their small diameter.

UV-Vis measurements demonstrated that the transmittance of ITO films were 83.58% at 550 nm. Transmittance was decreased depending on the concentration of CNT dopant (0.05 or 0.1 g/L).

The study carried out within the scope of this thesis is unique in the point that high temperature resistant nanotubes produced in our laboratory are added to ITO by solution-based methods. In this study, which was conducted by means of limited information in the literature, the surface properties, crystal structure and sheet resistance of ITO with LSWCNTs have been successfully improved. Implementation of the work with easy and low cost solution-based methods is important in terms of applicability to large scale. When produced films are used especially in organic solar cells, it is expected that indium loss caused by corrosion of acidic PEDOT:PSS towards ITO can be prevented.

1. GİRİŞ

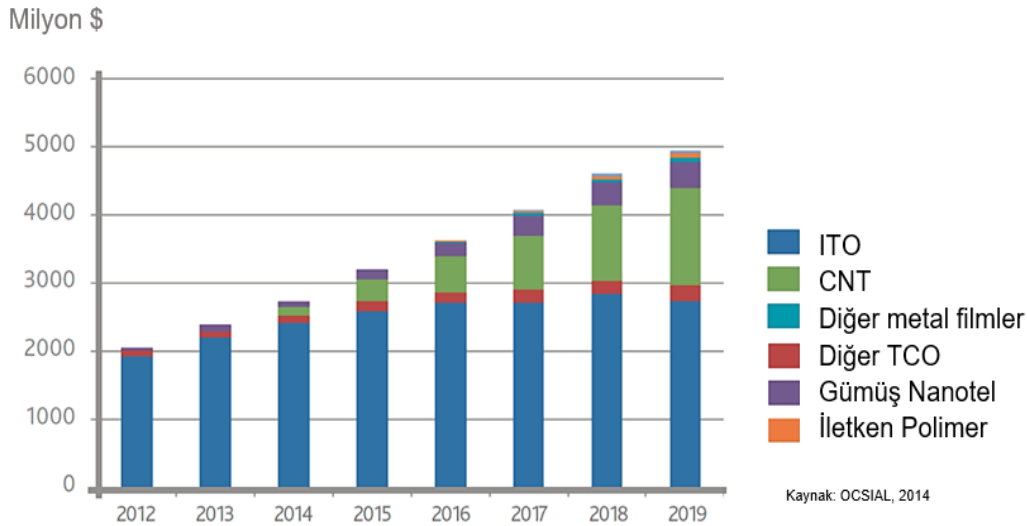
Elektriksel iletkenliği ve ışık geçirgenliği yüksek filmler, geçirgen iletken filmler (TCF) olarak bilinmektedir. Günlük hayatımızda sıklıkla kullandığımız dokunmatik ekranlar ve LED'lerde; organik, inorganik ve ince film gibi farklı tipteki güneş pillerinin elektrodunda olmak üzere birçok optoelektronik cihazda, geçirgen iletken oksit formundaki ince film teknolojilerinden yararlanılmaktadır. SnO_2 , In_2O_3 , ZnO , TiO_2 ve CdO gibi bileşikler ve bunların birlikte kullanıldığı indiyum katkılı kalay oksit (ITO), alüminyum katkılı çinko oksit (AZO), flor katkılı kalay oksit (FTO) ve galyum katkılı çinko oksit (GZO) şeklindeki çeşitli kombinasyonlar, geçirgen iletken film olarak endüstriyel ve laboratuvar ölçekli uygulamalarda karşımıza çıkmaktadır [1, 2].

Geçirgen iletken oksitler (TCO) arasında elektriksel ve optik özelliklerine bağlı olarak en çok tercih edilen elektrot malzemesi ITO'dur [3]. ITO ince filmler, düşük yüzey direnci ($<200 \Omega/\text{kare}$) ve görünür bölgede %80 üzeri geçirgenlik sergilerler [4]. Ancak, ITO filmlerin bazı dezavantajları bulunmaktadır. Bunlardan ilki doğada indiyum kaynaklarının sınırlı olması ve bu durumun maliyeti arttırmasıdır [5]. Nadir istisnalar dışında, indiyum ana ürün olarak değil, temel metallerin rafine edilmesiyle elde edilen bir yan ürün olarak çıkarılmaktadır. Hemen hemen üretilen tüm indiyum, çinko arıtımından elde edilmektedir. Ayrıca, gümüş, bakır, kurşun ve kalay yataklarında da indiyuma rastlanmaktadır fakat konsantrasyonu çok az olduğundan çıkarılıp işlenmesi ekonomik açıdan sorun teşkil etmektedir. ABD Jeoloji Araştırmaları Kurumu (USGS), 2013 yılında primer indiyum rafineri üretiminin 770 ton olduğunu belirtmiştir. Çinko üretiminde lider konumda olan Çin, 410 ton ile bu oranın en büyük kısmını oluşturmaktadır [6]. Bir diğer dezavantajı ise ITO'nun kırılgen yapısıdır. ITO elektrodun kırılgenliğine bağlı olarak, ince film içerisinde mikro boyutta çatlaklar meydana gelmekte ve kullanıldığı cihazın performansını önemli ölçüde etkilemektedir [7]. Bu nedenlerden dolayı ITO elektroda alternatif olarak polimerler, metal-polimer kompozitleri, metal oksit ince filmler, metal nanoteller, CNT (karbon nanotüp) ve grafen gibi malzemeler kullanılabilmekte veya

ITO'nun yapısına ikinci bir iletken bileşen katkılanılabilmektedir. Katkılandırma işleminde, iletken polimerlerin kullanılması, termal dayanımlarının düşük olması nedeniyle çok fazla uygulamaya alınmazken, grafen ve CNT gibi karbon bazlı malzemelerle özellikle mekanik dayanım ve iletkenlik açısından daha iyi sonuçlar elde edilebilmektedir [8, 9].

CNT'ler yüksek düzeyde kimyasal kararlılık, elektriksel iletkenlik, mekanik dayanım ve hem görünür bölge hem de yakın IR'de yüksek optik geçirgenlik sergilemesinden dolayı enerji depolama ve dönüşümünde kullanılan; süperkapasitör, yakıt hücresi, güneş pili ve li-iyon pil gibi birçok cihazın elektrot uygulamalarında geniş bir yelpazeye sahiptir. Bu nedenle CNT'ler, ITO elektrotlara başlıca alternatif olarak gösterilmektedir [10-12].

Geçirgen iletken elektrotların küresel pazar paylarına dair tahminler (Şekil 1.1), ITO'nun 2019 yılında yaklaşık 3 milyar \$'lık pay ve 2016-2020 döneminde %5,96 yıllık büyüme oranı ile hala önemli ölçüde kullanılmaya devam edeceğini, CNT'lerin de bu sıralamada 1 milyar \$'dan fazla bir pay ile ITO'yu takip edeceğini öngörmektedir [13, 14].



Şekil 1.1 : Geçirgen iletken elektrotların küresel pazar tahmini [13].

ITO elektrotlar kırılgenlik ve maliyet gibi dezavantajlarına rağmen, gelecekte de hala büyük bir oranda kullanılmaya devam edeceğinden geniş ölçekli üretilmeye uygun hale getirilmelidir. ITO üretiminde fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) gibi yöntemlerin kullanılması yüksek maliyetli ekipmanlar gerektirmekte veya sağlık açısından risk oluşturabilmektedir. Bu nedenle, ITO'nun

çözelti bazlı düşük maliyetli ve kolay uygulanabilir yöntemler kullanılarak üretilmesi önem taşımaktadır. Ancak, çözelti bazlı yöntemlerle kaplanmış ITO filmlerin yüzey direnci vakum bazlı yöntemlerle üretilen filmlere oranla daha yüksek olmaktadır [15]. CNT'lerin ise tek başına iken iletkenlikleri yüksektir ancak, kesişim noktalarında nanotüpler arasındaki yüksek direnç iletkenliği sınırlamaktadır. Araştırmacılar; asit ile muamele, yüzey aktif madde kullanımı gibi yöntemler ile bu direnci düşürerek iletkenliğin artırılması üzerine çalışmalar gerçekleştirmektedir. CNT'ler geniş yüzeyler üzerine çeşitli kalınlıklarda kolaylıkla kaplanabilmektedir ve ITO'ya oranla daha ucuzdur. Bununla birlikte, performansları hala ITO filmlerin gerisindedir. Örneğin, 10 Ω /kare'lik bir yüzey direnci elde etmek için, CNT filmlerin kalınlığı 100 nm'den fazla olmalıdır ve bu durum optik geçirgenliği düşürmektedir. CNT filmlerin elektrot olarak ticarileşmesinin önündeki temel zorluklar bu nedenlere dayandırılmaktadır [7, 16].

Yeni nesil optoelektronik cihazlar, kullanılacak geçirgen iletken elektrotların hafif ve esnek cihaz yapısına uygun, ucuz ve büyük ölçekli üretim yöntemleriyle uyumlu olmasını gerektirmektedir. Geçirgen iletken elektrot olarak ITO veya CNT kullanımı farklı avantaj ve dezavantajları beraberinde getirmektedir [16]. Bu nedenle ayrı ayrı kullanmak yerine, ITO yapı içerisine CNT katkılanarak yeni nesil optoelektronikler için oldukça verimli bir elektrot malzemesi üretmek mümkündür.

Bu tez kapsamında, tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüplerin (SWCNT ve MWCNT) ITO içerisine katkılanması ile, ITO'nun yapısındaki mikroçatlakların giderilmesi ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesi, CNT'lerin yüksek mobilitesine bağlı olarak elektriksel iletkenliğin artırılması hedeflenmektedir. Aynı zamanda, laboratuvarımızda CVD yöntemi ile üretilen SWCNT'lerin (LSWCNT) de ITO içerisine katkılanması ile laboratuvar tipi ve ticari nanotüpler arasındaki farklılıklar incelenecektir. Sağlanan iyileşmelerle birlikte, ITO ince filmlerin çalışma ömrünün artırılması ve maliyetinin düşürülmesi beklenmektedir.

2. İNDİYUM KALAY OKSİT (ITO) İNCE FİLMLER

Bu bölüm ITO'nun yapısal, optik ve elektriksel özelliklerini ve ince film üretim yöntemlerini detaylı olarak tanıtmayı amaçlamaktadır. Ayrıca, üretilen ITO'nun özelliklerinin belirlenmesi için kullanılacak ince film karakterizasyon teknikleri ayrıntılı olarak sunulmuştur.

2.1 ITO İnce Film Özellikleri

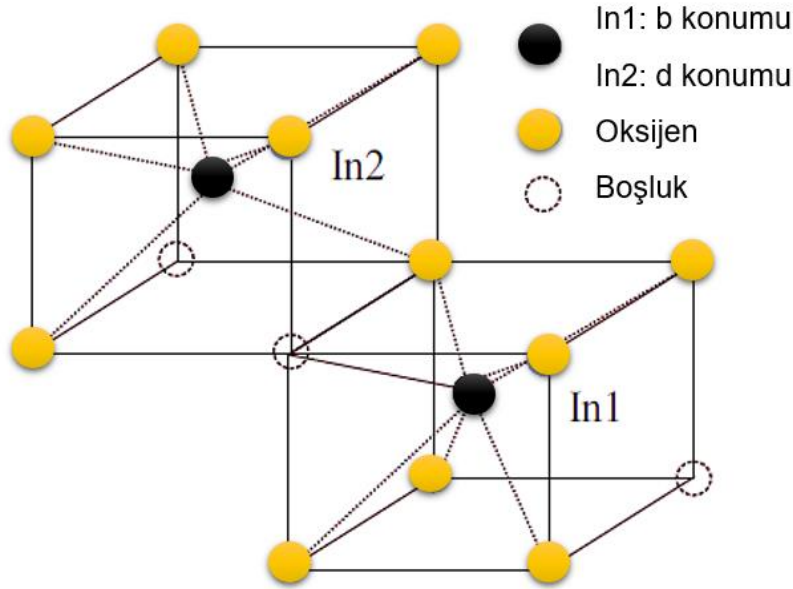
Geçirgen iletken elektrotlarda performansı etkileyen en önemli parametreler filmin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri olarak sınıflandırılabilir.

2.1.1 Yapısal özellikler

In_2O_3 normal koşullarda, modifiye edilmiş kübik kristal fazın bir formu olan biksbit yapıda (C-tipi nadir toprak oksit yapısı olarak da bilinir) bulunmaktadır. Birim kafesinde 16 adet In_2O_3 'ün bir araya gelmesi sonucu 80 adet atom bulunmaktadır. İdeal bir In_2O_3 kafes içerisinde, $\langle 111 \rangle$ doğrultusundaki her dört oksijen anyonundan bir tanesi kayıptır. Şekil 2.1'de görüldüğü gibi iki adet indiyum katyonu denge dışı konumlarda bulunmaktadır. In_1 konumunda, 8 tane In^{3+} iyonu üçgen şeklinde çarpılmış oksijen oktahedronlarının merkezinde (b konumu) iken, In_2 konumunda kalan 24 tane In^{3+} iyonu daha fazla çarpılmış oktahedronların merkezinde (d konumu) bulunmaktadır. In_2O_3 'ün latis parametresi 1,0117 nm ve yoğunluğu ise 7,12 g/cm³ olarak belirlenmiştir [17-19].

In_2O_3 kristali yapısal özelliklerine bağlı olarak metal katkılandırma işlemine uygun bir yapıdadır. Kristal yapının korunması için, dopant atomun çapının katkılancılacak kristaldeki atomun çapından daha küçük olması gerekmektedir [20]. Ancak bu durumda verimli bir katkılandırılma işlemi gerçekleştirilebilmektedir. Mo, Mn, Ti, Zn, Sn, Zr, W ve Fe gibi birçok metal In_2O_3 kristal yapısına yerleştirilebilmektedir [21, 22]. Bu metaller arasında Sn atomlarının katkılancılması, en çok karşımıza çıkan yöntemdir. Sn^{4+} iyonunun çapı 0,07 nm iken, In^{3+} iyonunun çapı 0,09 nm'dir böylece dopant atomlar In atomlarının yerine

geçebilmektedir. Çapı daha küçük olmasına rağmen %5-6'ya kadar katkılandırma işlemi, latis sabitini yaklaşık %0,05 oranında arttırabilmektedir [18]. Yapılan çalışmalarda, Sn atomlarının In_1 olarak gösterilen daha az deforme olmuş b konumuna seçici olarak yerleştiği görülmüştür. Kalay katkılandırılmış indiyum oksit; $In_{2-x}Sn_xO_{3-x}$ olarak formülize edilmektedir [23].



Şekil 2.1 : In_2O_3 'ün kristal yapısı [17].

2.1.2 Elektriksel özellikler

Metal oksitlerin elektriksel iletkenliği, büyük oranda metal bileşenin oksidasyon durumuna, örneğin oksitin stokiyometrisine ve kafes içine katılan impüritelerin miktarına bağlıdır. Mükemmel bir stokiyometrik orana sahip olan metal oksit bir yalıtkan görevi görürken, In_2O_3 genellikle oksijen boşlukları nedeniyle tam stokiyometriye sahip değildir. Yapıdaki oksijen boşlukları iyonize donörler gibi davranarak iletkenliği artırır. Oksijen boşluklarının konsantrasyonu yüksek olduğunda, impüritelere bağlı bir bant oluşur ve iletim bandının tabanında E_c (minimum iletken bant enerjisi) ile çakışır, bunun sonucunda ise dejenere yarı iletken meydana gelir. Çok fazla dopant eklendiğinde de benzer bir durumla karşılaşmaktadır; dopant atomlar birbirine yaklaşır ve atomik seviyeler banda dönüşür. Bu durum kristal yapı ve fiziksel özelliklerde önemli değişimlere neden olur. Dopant miktarının çok artmasına bağlı olarak bant aralığı daralır ve yarı iletken malzeme metalik karakteristik göstermeye başlar [17].

Hem metal katkılandırma hem de oksijen boşlukları ile yüksek elektron konsantrasyonları (10^{17} - 10^{20} cm⁻³) elde edilebilir. Ancak, metal katkılandırma söz konusu ise Sn iyonunun değeri dikkate alınmalıdır. Kalay dopant ile yapıda bulunan oksijen arasında atomlar arası bağ olduğu için Sn, kafese SnO veya SnO₂ olarak katılır. Sn²⁺ iyonları, kafes içerisinde oluşturduğu boşluk ile toplam taşıyıcı konsantrasyonunu azaltan bir tuzak gibi davranarak ITO filmin iletkenliğinde azalmaya neden olur. In₂O₃'e dört valans elektronu içeren Sn⁴⁺ katkılandırıldığında, Sn iyonları In₂O₃ kafesinde katyonik katkı maddesi olarak görev yapar ve iletim bandına bir elektron vererek n-tipi yarıiletken meydana getirir. Bu nedenle tercih edilen yapı, elektrik iletkenliği bakımından In₂O₃ ve SnO₂ karışımıdır. ITO'nun bant aralığı literatürde çoğunlukla ~3,75 eV olarak verilmektedir [17, 24].

Serbest taşıyıcı yoğunluğu (N_e) ve taşıyıcı mobilitesi (μ), ITO filmlerin elektriksel iletkenliğini (σ) belirleyen temel parametrelerdir. Aynı zamanda iletkenlik elektron yükü (e) ile de bağlantılıdır. Direnç (ρ) ise elektriksel iletkenlik ile ters orantılıdır. Bu terimler arasındaki korelasyon Denklem 2.1 ve 2.2'de verilmiştir [25, 26].

$$\sigma = N_e * \mu * e \quad (2.1)$$

$$\sigma = 1/\rho \quad (2.2)$$

2.1.2.1 Serbest taşıyıcı yoğunluğu

Frank ve Köstlin'e göre, ITO filmlerinin serbest taşıyıcı yoğunluğunu etkileyen dört temel kafes hatası vardır:

i. İmpürite iyonları: Sn katyonik bir dopant olarak davrandığından, $\text{Sn}_{\text{In}} \rightarrow \text{Sn}^* + 1e^-$ reaksiyonunda olduğu gibi bir elektron iletim bandına sağlanır ve n-tipi katkılama meydana gelir (* işareti pozitif yükü temsil etmektedir).

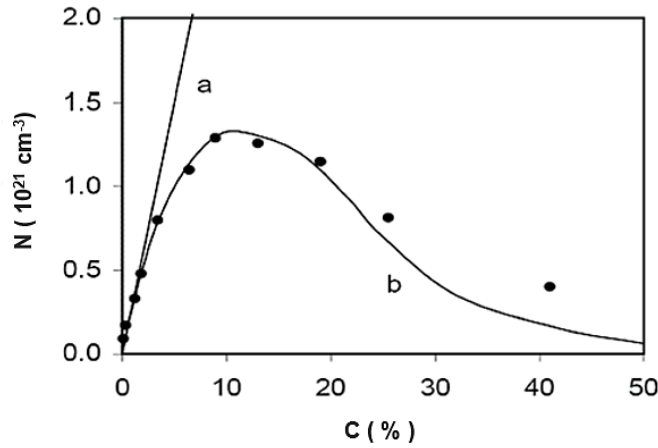
ii. Nötral kusurlar: İki çeşit nötral kusur vardır. Bunlardan ilki, Sn⁴⁺ iyonlarının en yakın komşu atom yerine bir arayer oksijen anyonu ile bağlanması sonucu Sn₂⁺O_i” yüksüz bileşiğinin oluşumudur (” iki eksi yükü temsil etmektedir). Bu arayer kusur, indirgen atmosferde yapılan ısı işlemi ile O_i'nin ayrışarak gaz forma dönüşmesi ile giderilebilmektedir. Diğer nötral kusur ise, yüksek oranda Sn katkılandırıldığında meydana gelir. İki en yakın konumdaki komşu Sn⁴⁺ iyonu en yakın üç komşu anyona ek olarak bir arayer oksijen atomuna bağlandığında (Sn₂O₄)^x oluşur. Bu durumda Sn

ve O arasında güçlü bir bağ oluşumu gerçekleştiği için ısı işlem ile bu bağların ayrılması mümkün olmamaktadır.

iii. Bileşik nötral kusur: Yukarıda açıklanan iki nötral kusur zayıf veya güçlü bağlarla bir araya gelerek bileşik nötral kusurlara neden olabilmektedir. Bu durumla özellikle çok yoğun oranda Sn katkılılandırıldığında karşılaşılmaktadır.

iv. Oksijen boşlukları: Oksijen boşlukları, iki yüklü donörler olarak davranır ve daha önce de belirtildiği gibi iletkenliği artırır. Eğer oksijen bakımından çok zengin bir atmosferde biriktirme işlemi yapılırsa, arayer oksijeni ITO kafesinde difüzyon yoluyla hareket ederek tane sınırlarına ulaşabilir ve böylece oksijene doymuş ve elektriksel iletkenliği düşük filmler meydana gelir [27].

Şekil 2.2'de görüldüğü gibi, dopant konsantrasyonunda %10'luk kritik bir sınırın ötesinde önemli bir artışın ITO filmlerde beklenenden daha düşük taşıyıcı konsantrasyonuna neden olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle, dopant konsantrasyonu için özellikle elektriksel iletkenlik açısından optimum bir değer olduğu bilinmektedir [28].



Şekil 2.2 : Sn konsantrasyonuna bağlı serbest taşıyıcı yoğunluğunun değişimi [28].

2.1.2.2 Mobilité

Serbest taşıyıcı mobilitesi (μ); elektronların ortalama çarpışma zamanının (τ) iletim bandındaki etkin elektron kütlelerine (m_{eff}) oranı olarak tanımlanmaktadır (Denklem 2.3).

$$\mu = e \tau / m_{eff} \quad (2.3)$$

Mobilite, aşağıda listelenen elektron saçılımlarından etkilenir;

- İyonize impürite saçılması
- Nötr impürite saçılması
- Tane sınırı ve dış yüzey saçılımı
- Akustik fonon saçılması
- Kusurlu kafes saçılması

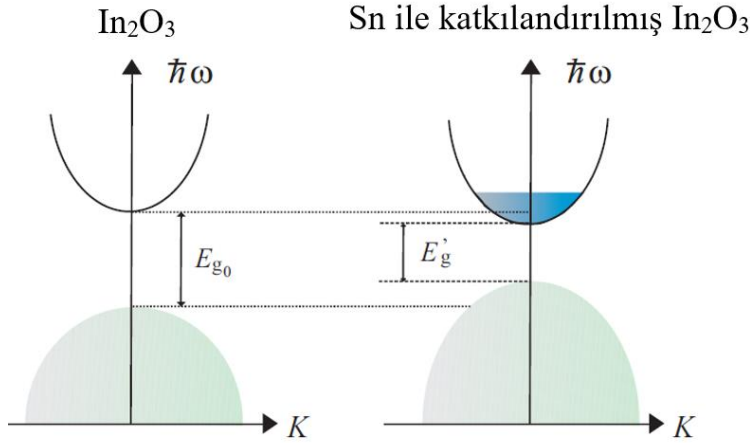
Bu saçılmalara bağlı olarak hareketliliğin artması, ITO ince filminin yüzey direncinde bir azalma sağlar [18].

2.1.3 Optik özellikler

ITO'nun geçirgenliği yüzey pürüzlülüğü ve normal doğrultusundaki optik homojensizliklere bağlı olarak değişim gösterir. Eğer kaplama sırasında, reaksiyon ortamında yeterli oksijen yoksa Sn atomları düzgün bir şekilde okside olamaz ve kalan metal tanecikleri optik geçirgenliğin azalmasına neden olur [29]. In_2O_3 'ün refraktif indeksi 1,84 ve 1,94 arasındadır. Farklı oranlarda metal katkılandırma ile kırınım indeksi 1,74'e kadar düşürülebilmektedir. %10'luk bir orana kadar katkılandırılan metal, kırınım indeksini düşürür ve optik geçirgenliği artırır [30]. Optik geçirgenliği etkileyen en önemli faktörlerden biri de ısı işlem sıcaklığıdır. Alam ve Cameron tarafından yapılan bir çalışmada; 400, 500 ve 600 °C sıcaklıklarda tavlama sonrası ITO filmlerde geçirgenliğin sırasıyla %80, %88 ve %93 olarak artış gösterdiği belirlenmiştir [31].

Yarı iletkenlerde absorpsiyon, değerlik ve iletim bantları olmak üzere iki seviye arasındaki enerji farkına eşit veya bundan daha büyük radyasyon vasıtasıyla uyarılma sonucu meydana gelir. In_2O_3 'ün varsayılan parabolik bant yapısı doğrudan geçiş modeli için, Şekil 2.3'te gösterilmektedir. Katkılandırılmamış In_2O_3 'ün Fermi seviyesi (E_F) bant aralığının ortasında bulunurken, Sn katkılandırılması sonucu E_F iletim bandı seviyesine (E_C) doğru uzanır. Katkılandırma ile taşıyıcı konsantrasyonunun artırılması, dejenerasyona neden olur. Bunun sonucunda, ultraviyole bölgedeki absorpsiyon sınırları yüksek enerji seviyelerine doğru geçiş yapar yani bant aralığında bir genişleme meydana gelir. Bu durum aynı zamanda Moss-Burstein kayması olarak da bilinmektedir. Dejenerasyonun bir diğer etkisi; karşılıklı değiş tokuş ve Colomb etkileşimlerine bağlı olarak iletim bandını aşağı, değerlik bandını yukarı doğru kaydırarak, bant aralığını E_{g0} 'dan E_g 'değerine doğru

daraltmasıdır. Bu daralma kısmi olarak Moss-Burstein kaymasını kompanse edebilmektedir. Optik geçirgenlik, bant aralığının artması ile doğru orantılı olarak artarken elektriksel iletkenlik için ise elektronların uyarılması zorlaştığından tam tersi bir durum söz konusudur. Bu nedenle her zaman, geçirgenlik ve iletkenlik arasında bir optimizasyon ihtiyacı oluşmaktadır [17, 18, 32].



Şekil 2.3 : Sn katkılandırmanın In₂O₃ bant aralığına etkisi [17].

2.2 ITO İnce Film Hazırlama Yöntemleri

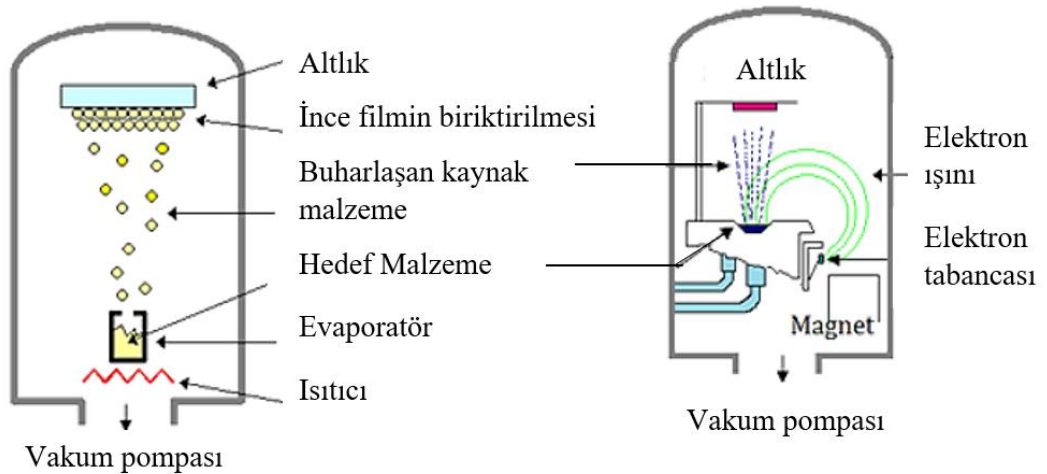
ITO ince filmlerin üretimi, fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve çözelti bazlı prosesler olmak üzere üç ana gruba ayrılabilir. Her metodolojinin homojenlik, kristal yapı, optik geçirgenlik ve iletkenlik gibi film özelliklerini etkileyen farklı avantaj ve dezavantajları vardır.

2.2.1 Fiziksel buhar biriktirme

PVD yöntemi ile kaplama; hedef malzemenin buharlaştırılması, gaz fazında taşınması ve altlık üzerine atomların birikmesi şeklinde üç basamakta gerçekleşir. Katı haldeki hedef malzemenin yüzeyden ayrılarak buhar fazına geçmesi için gerekli olan enerji; ısı verilerek buharlaştırma yoluyla veya bombardıman iyonlarının çarpma enerjisi transferiyle yani sıçratma ile sağlanabilmektedir. PVD yöntemlerinin sınıflandırılmasında dikkate alınan temel özellik, hedef malzemenin buhar haline geçirilmesinde hangi yöntemlerin kullanıldığıdır. Elektron ışını (e-beam), termal evaporasyon, sıçratma (sputtering) ve darbeli lazer (pulsed laser), buharlaştırmayı sağlayan farklı PVD teknikleri olup ITO ince film üretiminde sıklıkla kullanılırlar [33, 34].

PVD prosesleri yüksek vakum altında gerçekleştirilmektedir. Yüksek vakumlu ortam oluşturulması, kaplama malzemesinin buharlaştıktan sonra kaplanacağı yüzeye ulaşana kadar ortamda bulunan diğer moleküllerle çarpışma ihtimalinin en aza indirgenmesini sağlamaktır. Yani, moleküllerin ortalama serbest yollarının uzatılması amaçlanmaktadır. Buna ek olarak, vakum ortamı kontaminasyonun önlenmesini de sağlamaktadır. PVD teknikleri diğer yöntemler ile karşılaştırıldıklarında nispeten çevre dostu tekniklerdir [35].

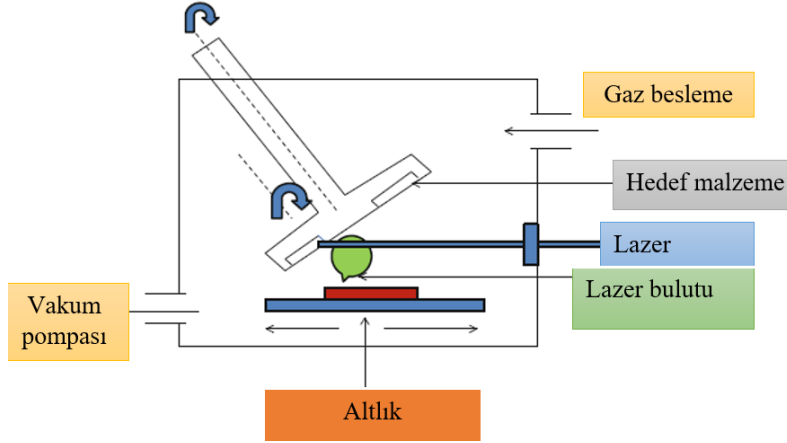
Termal evaporasyon, PVD teknikleri arasında en eski ve en temel yöntemdir. Hedef malzeme, elektriksel olarak yüksek akım verilmesi ile ısıtılır ve buharlaştırılır. Bu yöntemin dezavantajları; kroze, pota veya ısıtıcılardan kaynaklanabilecek kontaminasyon ve istenilen stokiometrinin elde edilmesindeki zorluklardır. Elektron ışını ile buharlaştırma, termal evaporatör ile karşılaştırıldığında daha yüksek erime sıcaklığına sahip metallerin kullanılmasına izin verir. Bu yöntemde genellikle W filamentler elektron kaynağı olarak kullanılır. Elektronlar bir manyetik alan üzerinden taşınır ve hedefe çarparak hedef atomlarının buharlaşmasını sağlar. Elektron ışını ile buharlaştırma daha iyi kalınlık kontrolü, daha yoğun kaplamalar ve yüksek biriktirme oranları gibi çeşitli avantajlar sağlamakla birlikte, yaklaşık 10^{-5} Torr'luk yüksek bir vakum değeri gerektirmektedir. Şekil 2.4'te termal ve elektron ışını evaporatörlerin çalışma prensibi gösterilmiştir [36].



Şekil 2.4 : Termal evaporatör (sol) ve elektron ışını evaporatör (sağ) [37].

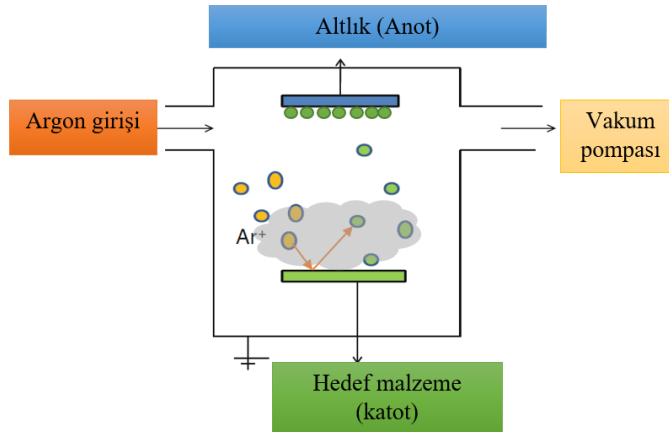
Darbeli lazerle biriktirme (PLD) tekniğinde, lazer yüksek yoğunluklu bir foton üretir ve bu radyasyon katı yüzey üzerinde anlık bir ısı yükselme yaratarak, tüm hedef malzemenin aynı anda buharlaşmasına neden olur (Şekil 2.5). Altlık, buharlaşan parçacıkları toplamak için diğer PVD teknikleriyle karşılaştırıldığında hedefe daha

yakın yerleştirilir. Darbeli lazerle biriktirmenin avantajları; hızlı proses, altlık üzerinde biriken ince filmlerin kaynak ile aynı stokiometriyi taşıması ve herhangi bir malzemenin buharlaştırılması için uygun bir yöntem olmasıdır. Ayrıca, çok bileşenli malzemeler için istenen film stokiometrisinin elde edilmesi PLD ile diğer biriktirme teknolojilerinden daha kolaydır [36, 38].



Şekil 2.5 : Darbeli lazer biriktirme prosesi [38].

ITO film üretiminde manyetik alanda veya radyo frekansında sıçratma teknikleri (magnetron veya RF sputtering) sıklıkla kullanılmaktadır. Aralarındaki temel fark kullanılan elektrik kaynağıdır. Sıçratma yöntemlerinde, hedef malzeme ile altlık arasındaki elektriksel potansiyel farka bağlı olarak bir plazma oluşumu vardır. Plazmanın içindeki yüksek enerjili iyonlar ve gaz fazındaki iyon bombardımanı, hedef yüzeydeki katıdan gaza faz geçişini indükler. Serbest atomların veya moleküllerin altlık üzerinde birikmesi mekanik kuvvetlerle gerçekleştirilir. Şekil 2.6, sıçratma sistemini ve film oluşumunun mekanizmasını göstermektedir [38].



Şekil 2.6 : Sıçratma yöntemi ile ince film üretimi [38].

En verimli momentum transferini elde etmek için, gaz kaynağının iyonları ve hedef malzemedeki atomlar mümkün olduğunca aynı atomik kütleyle sahip olacak şekilde seçilmelidir. Bu biriktirme işlemi genellikle ince film üretimi, aşındırma ve yüzey iyileştirme işlemleri için kullanılır. Sıçratma tekniğinin avantajlarından biri, stokiyometrisini koruyarak kompleks bileşiklerin film haline getirilebilmesidir. Diğer yandan, yüksek maliyetli ekipman kullanımı gerektirir ve dolayısıyla maliyet açısından uygun değildir [36, 38].

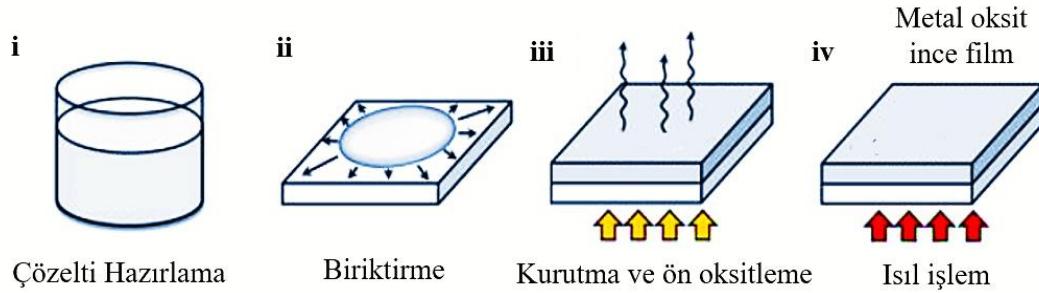
2.2.2 Kimyasal buhar biriktirme

CVD tekniğinde, PVD'den farklı olarak kimyasal reaksiyonlar gerçekleşir. CVD tekniği, gaz halindeki başlangıç malzemelerinin sıcak bir altlık yüzeyinde birikerek yeni bir katı malzemeye dönüştürülmesi olarak açıklanabilir. Başlangıç malzemesinin ayrışması; yüksek sıcaklık, plazma veya ışık ile indüklenebilir ve çalışma basıncı birkaç torr'dan atmosfer basıncının üstündeki değerlere kadar değiştirilebilir. CVD işlemi, başlangıç malzemesinin türüne ve sözü edilen aktivasyon yöntemlerine veya çalışma basıncına bağlı olarak farklı şekillerde adlandırılmaktadır. Atmosfer basıncında CVD (APCVD), düşük basınçlı CVD (LPCVD), plazma destekli CVD (PECVD), foto-CVD ve metalorganik CVD (MOCVD) farklı CVD proseslerinin örnekleridir [39].

CVD prosesleri genellikle 300 °C ve 900 °C arasında, PVD proseslerinden daha yüksek sıcaklıklarda yürütülür. Reaktör içerisinde sağlanan ısı, altlığın fazla ısınmasına ve bazı altlık malzemelerinin bu sıcaklık seviyelerine dayanamamasına neden olur. Bunun gibi durumlarda PVD'nin tercih edilmesi gerekmektedir. Öte yandan, örneğin soğuk duvarlı reaktörlerde birikim, yalnızca ısıtılmış yüzeylerde gerçekleşir ve başlangıç malzemesinin israfını ve reaktörün içindeki diğer yüzeylerin kirletilmesini azaltarak etkili kaplama sağlar [40]. CVD tekniğinde başlangıç malzemesi gaz fazda sisteme beslendiği için atomlar ya da moleküller yüzeye istenen şekilde biriktirilebilir. Bu nedenle, düzensiz yüzeylerin kaplanması diğer proseslere göre daha kolaydır. İki bileşenli TCO'lar (SnO_2 , In_2O_3 , ZnO , CdO) bu teknikle üretilir, ancak sıcaklık, başlangıç malzemesi miktarı, hangi altlığın kullanılacağı ve gaz akış hızı gibi bir çok parametrenin dikkate alınması gerekmektedir. Ayrıca, bazı başlangıç malzemelerinin ve proses sırasında çıkan yan ürünlerin zehirli veya aşındırıcı olması nedeniyle, güvenlik açısından sorun teşkil edebilmektedir [39, 40].

2.2.3 Çözelti bazlı teknikler

Çözelti bazlı teknikler, işlem kolaylığı, özel ekipman gerektirmeme ve ortam sıcaklığında film oluşturulabilmesi özelliklerinden dolayı PVD veya CVD tekniklerine göre büyük ölçekli uygulamalar için daha uygundur. Ayrıca, kaplanacak yüzeyin geniş olması, ince filmlerin üretim verimi ve özelliklerini de iyileştirebilmektedir. Çözelti bazlı kaplamalarda ilk adım, metal tuzu başlangıç malzemelerinin uygun bir çözücüde çözülmesidir. İkinci adım, temizlenmiş cam veya plastik gibi bir altlığa bu çözeltinin biriktirilmesi. Biriktirme işlemleri daldırma, sprej, ink-jet veya dönel kaplama ile gerçekleştirilebilir. Kaplama sonrasında, genellikle 100-200 °C'de bir kurutma ve ön oksitleme işlemi uygulanır. Son adım ise, metal oksit kristal yapısının oluşturulması için çok kritik olan ısıtma işlemidir (Şekil 2.7) [41]. Genellikle ısıtma işlem sıcaklığı 450-600 °C aralığındadır ve daha fazla sıcaklık uygulanması, oksit yapıda bozunmalara yol açmaktadır [20, 42]. ITO ince filmler için tavlama ortamı, argon ve azot gibi inert bir atmosfer veya hava ortamıdır [43].



Şekil 2.7 : Çözelti bazlı film biriktirme işlemi.

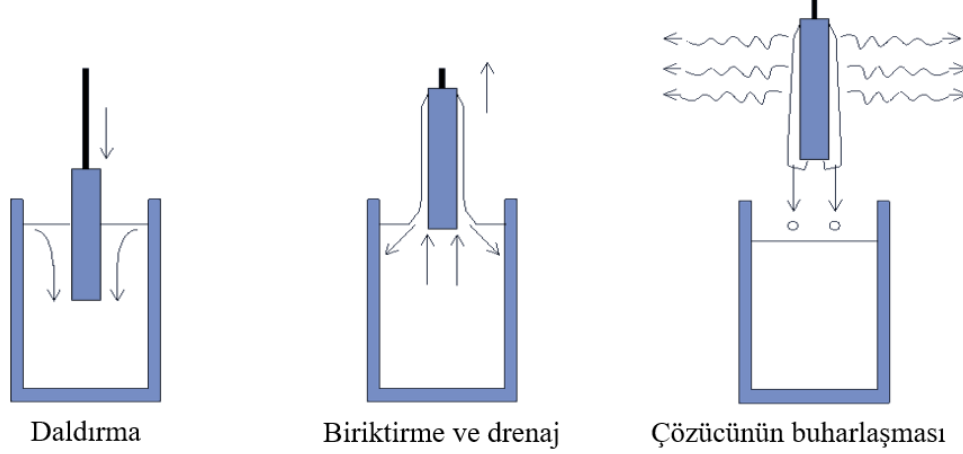
2.2.3.1 Daldırma ile kaplama

Daldırma ile kaplama, bir altlığın çözelti içerisine daldırılması ve çözeltiden çekilirken başlangıç solüsyonunun altlık üzerinde birikmesinden meydana gelen çok basit bir tekniktir. Daldırma ile kaplama işlemi üç ana aşamaya ayrılabilir (Şekil 2.8);

i. Daldırma ve bekletme: Altlık, başlangıç çözeltisi içine sabit bir hızla daldırıldıktan sonra, yüzey ve çözelti arasındaki etkileşimlerin gerçekleşmesi ve kaplanacak yüzeyin ıslanabilmesi için belirli bir süre bekletilir.

ii. Biriktirme ve drenaj: Altlığın sabit hızda yukarı çekilmesi ile birlikte yüzeyinde ince bir film tabakası birikir ve çözeltinin fazlası aşağı doğru süzülür.

iii. Buharlaşma: Başlangıç çözeltisi ile kaplanan altlığın üzerindeki fazla çözücü buharlaşarak yüzeyden uzaklaşır, fakat filmin tam olarak kurutulması için etüv ya da ısıtıcı gerekmektedir [44].



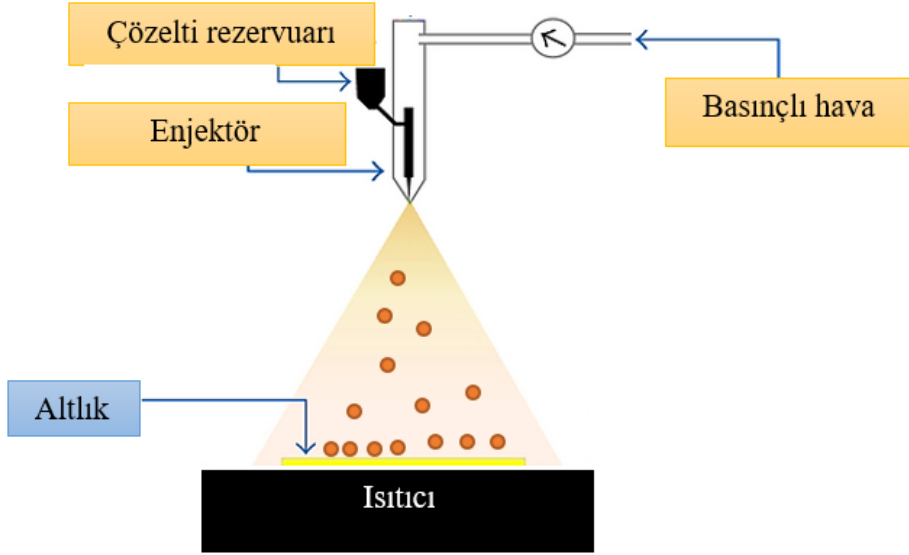
Şekil 2.8 : Daldırma ile kaplama işlemi.

Daldırma ile kaplama tekniği, altlık ve çözelti arasında zayıf bir yapışma olmadığı sürece herhangi bir çözeltinin kaplanması için uygun ve ucuzdur. Film kalınlığını kontrol etmek kolaydır, ancak bu teknikte kalınlık film boyunca homojen olmamaktadır, çünkü genellikle alt kısım çözeltinin akıtılmasına bağlı olarak daha kalın kaplanmaktadır. Film oluşumu sırasında, altlığın her iki tarafı da başlangıç çözeltisi ile kaplanacağından yalnızca tek yüzeyin kaplanması gerektiği durumlarda önlem alınması gerekmektedir. Ayrıca, bu teknikte filmin kaplanması sırasında çözeltiyi diğer çözelti bazlı tekniklere kıyasla kontaminasyondan korumak daha zordur ve çözücünün buharlaşması çözelti konsantrasyonunda değişikliğe neden olabilmektedir [45, 46].

2.2.3.2 Sprey kaplama

Sprey kaplama çoğunlukla seri üretime uygunluğundan dolayı tercih edilir. Hazırlanan çözelti ultrasonik veya pnömatik olarak taşıyıcı gaz yardımı ile altlık üzerine püskürtülür. Bu teknikte, enjektör ve altlık arasındaki mesafe doğru bir şekilde ayarlanmalıdır, çünkü damlacıklar altlık yüzeyine ulaşmadan önce kurursa, düzgün bir şekilde yayılamaz ve oldukça gözenekli bir film oluşur. Homojen film oluşturabilmek için çözeltiye göre değişkenlik gösterse de, viskozitenin 10 cP'den düşük veya eşit olması gerekmektedir. Enjektörün hareketli olması, bu tekniğin sağladığı avantajlardan bir tanesidir. Ayrıca, sıcak bir plaka üzerinde işlem

yapılması, ilave ekipman gerektirmeksizin, ısıtılmış yüzey üzerine kaplamayı ve aynı anda kurumayı sağlar. Ancak spreyci kaplamada, püskürtme oranının ayarlanmasının zorluğu kaplama kalınlığının istenilenden daha fazla olmasına yol açabilmektedir [44, 46]. Şekil 2.9, spreyci kaplama ile ince film oluşumunun şekilsel gösterimidir.



Şekil 2.9 : Spreyci kaplama ile ince film oluşumu.

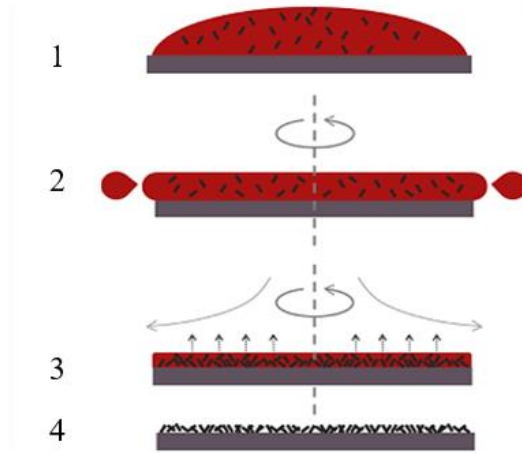
2.2.3.3 Ink-jet

Mürekkep püskürtmeli baskının ince filmlerin hazırlanmasında kullanılması diğer çözelti bazlı kaplama yöntemlerine göre nispeten yeni bir tekniktir. Bu teknikte, çözeltinin viskozitesi genellikle 1-10 cP aralığında ayarlanır. Baskı sonrasında çözeltinin buharlaştırılmasından kaynaklanan yeniden kristalleşme nedeniyle faz ayrılmasını önlemek için az miktarda zayıf asidik bir çözelti kullanılır. Bu nedenle, buharlaşmayı en aza indirmek için 100 °C'nin üstünde kaynama noktasına sahip bir çözücü kullanmak daha verimli sonuç vermektedir. Bu teknikte ince film, bilgisayar kontrollü olarak çözeltinin damlacık şeklinde altlık yüzeyine damlatılması ve kaplanması ile meydana gelmektedir. Mürekkep püskürtmeli baskı teknikleri, sürekli ve isteğe bağlı damlatma (drop-on-demand, DOD) olmak üzere iki türe ayrılmıştır. Her iki baskı türüyle de karmaşık formlar doğrudan ve maliyet-etkin bir şekilde filme dönüştürülebilmektedir. Ancak, DOD damlacıkları doğrudan belirli bir noktaya yerleştirilerek minimum malzeme kullanımı sağladığı için ön plana çıkmaktadır. Ink-jet ile kaplamada düzgün bir baskı elde etmek için; viskozite, yüzey gerilimi ve parçacık büyüklüğü optimize edilmelidir [44, 47-49].

2.2.3.4 Dönel kaplama

Çözelti bazlı kaplama yöntemleri arasında dönel kaplama, film boyunca homojen partikül dağılımı elde etmek için çok uygun bir tekniktir. Kaplama işlemi için ilk olarak altlık cihaz içerisine yerleştirilir ve vakum uygulanarak cihaz üzerine sabitlenir. Bunun için sisteme bağlı vakum pompası ve hava girişi mevcuttur. Çözelti altlık üzerine damlatılır ve altlık döndürülür. Kaplama işlemi iki veya üç aşamada gerçekleşir. Şekil 2.10, dönel kaplama işlemini kademeli olarak göstermektedir.

1. Düşük hız: 500 devir/dakika gibi düşük hızlarda çözeltinin altlık üzerinde yayılması sağlanır.
2. Yüksek hız: Çözelti özelliklerine bağlı olarak uygulanan yüksek hızda fazla çözelti merkezkaç kuvvetlerine bağlı olarak altlık üzerinden uzaklaşır ve filmin kaplanması bu aşamada gerçekleşir.
3. Kurutma: Film kaplandıktan sonraki aşama olup film yüzeyindeki çözücünün uzaklaştırılmasıdır. Bu nedenle, buharlaşmayı hızlandırmak için ince filme daha yüksek bir hız isteğe bağlı olarak uygulanabilir [42, 44, 46, 50-52].



Şekil 2.10 : Dönel kaplama işlemi [50].

Dönel kaplama tekniğindeki nihai filmin özelliklerini etkileyen faktörler üç ana gruba ayrılabilir. Bunlar; çözelti özellikleri (viskozite, kuruma hızı, konsantrasyon, yüzey gerilimi), ivme ve döndürme hızıdır. Çözeltideki dopant miktarı veya başka bir deyişle konsantrasyon arttırıldığında film kalınlığı artar. Ancak, film kalınlığı için daima bir üst sınır vardır, çünkü yüksek oranda biriktirme mikroçatlak oluşumuna neden olur. Viskozite ve yüzey gerilimi, altlık üzerinde çözeltinin yayılmasını

etkileyen parametrelerdir. Yüksek kuruma hızı ise, homojen olmayan parçacık dağılımına neden olur. İnce filmin kalınlığı, dönme hızı ile ters orantılıdır. Ancak filmin kalınlığı yalnızca dönme hızı ile ilişkili değildir ve çözeltinin özelliklerine bağlı olarak değişkenlik gösterir. Dönel kaplama tekniğinde, kalınlık için yüksek hızda filmin kaplanması kademesinin belirleyici olduğu söylenebilir. İvmenin yüksek olması çözücü kayıplarına yol açar. Yüksek hız kademesinde zaten bir çözelti kaybı olacağı için, ivme, özellikle düşük hızda filmin yayılması basamağında daha düşük seviyelere ayarlanmalıdır. Dönel kaplamanın dezavantajı, özellikle pahalı ve toksik çözeltiler için film yüzeyinden uzaklaşan çözeltilerdir ve bu durum büyük ölçekli uygulamaları kısıtlandırmaktadır. Küçük ölçekli çalışmalar için ise bu teknoloji, diğer çözelti bazlı tekniklerle karşılaştırıldığında hızlı ve homojen film üretiminde ön plana çıkmaktadır [44, 50, 51].

2.3 İnce Film Karakterizasyon Yöntemleri

Tez kapsamında üretilen ince filmlerin yüzey morfolojisi, kalınlığı, kristal yapısı, ortalama kristal boyutu, optik ve elektriksel özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan karakterizasyon teknikleri bu bölümde detaylı olarak anlatılmıştır.

2.3.1 X-ışını difraktometresi (XRD)

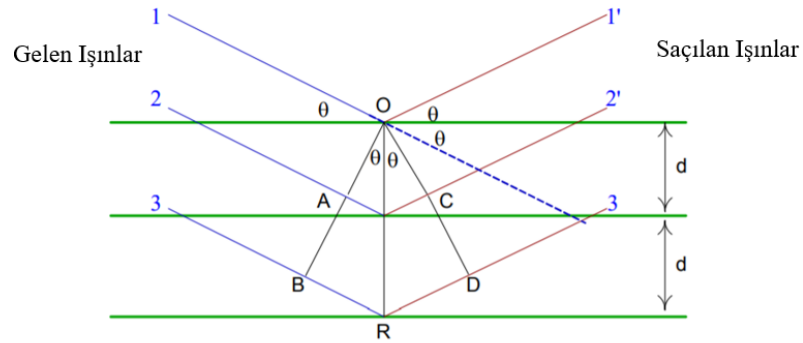
X-ışınları, 0.01-10 nm dalga boyuna (λ) ve 125 eV-125 keV enerjiye sahip fotonlardır. X-ışınına maruz kalan bir kristal yapı, kafes içerisindeki düzlemler arası boşluklara bağlı olarak üç boyutlu bir kırınım ızgarası görevi görür. X ışınları, malzemedeki elektron ile etkileştiğinde elastik (Thompson) ya da elastik olmayan (Compton) saçılmalar meydana gelir. X-ışınlarının kırınımı elastik saçılmalara bağlı olarak gerçekleşir ve malzemelerin analizi için bu saçılmalar kullanılır [53].

XRD her biri kendine özgü atomik dizilişlere sahip kristal fazların, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması temeline dayanır. Her bir kristal faz için bu kırınım profilleri parmak izi gibi o kristali tanımlar. Ayrıca, XRD ile ortalama kristal boyutu ve atomlar arası mesafe de belirlenebilmektedir. XRD cihazının temel bileşenleri, X-ışını kaynağı, numune yerleştirme alanı ve X-ışını dedektörü olarak üç kısma ayrılabilir. X-ışını radyasyonu Cu, Cr, Mo veya Ag kaynaklarından elde edilebilir. Bunlar arasında en çok kullanılan, 0.15418 nm dalga boyundaki özel bir elektronik geçiş olan CuK- α radyasyonudur. Katodun ısıtılması ile birlikte oluşan

elektronlar potansiyel fark uygulanması ile ivmelenerek hedef anota doğru ilerler ve çarpma sonrası X-ışınları meydana gelir. Numunenin kristal yapısı içerisinde oluşan kırınımalar dedektör ile kaydedilir ve sinyal işleme sonrası nihai data elde edilir. Ancak, cihazdan alınan pikler yalnızca Bragg kırınım yasası (Denklem 2.4) doğrulandığında meydana gelirler. Eşitlikte kırınım katsayısı n , dalga boyu λ , atomik düzlemler arası mesafe d ve gelen ışın ile numune film yüzeyi arasındaki açı θ olarak tanımlanmıştır [53].

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (2.4)$$

Bragg yasasına göre, kristal yüzeyine θ açısı ile gelen X-ışını demetinin bir kısmı yüzeydeki atomlar tarafından saçılır. Demetteki saçılmayan ışınlar, atomların ikinci tabakasına geçer ve burada da bir kısmı saçılmaya uğrar. Kalan X-ışınları üçüncü tabakaya geçer. X-ışınlarının kristal tarafından kırılması Şekil 2.11’de gösterilmiştir. Kırılmanın gerçekleşebilmesi için, atom tabakaları arasındaki mesafenin, ışının dalga boyuyla aynı büyüklükte olması ve ışını saçan merkezlerin çok düzgün yapılı olması gerekir [54].

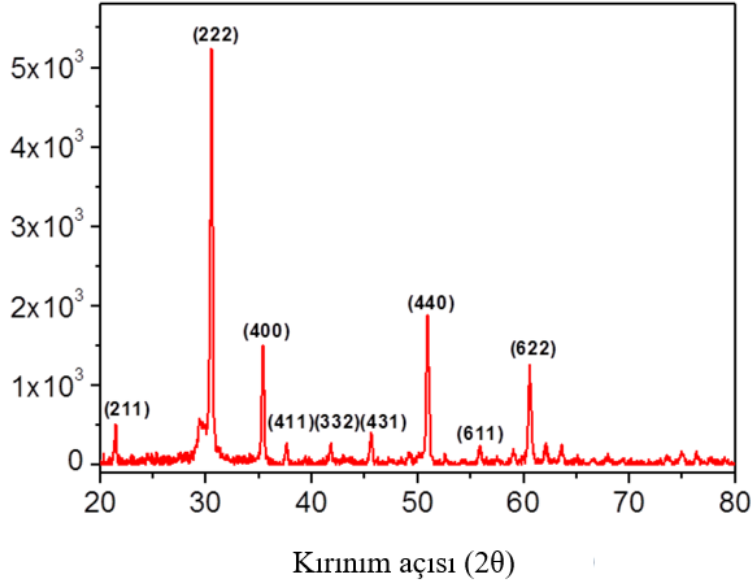


Şekil 2.11 : X-ışınlarının kristal tarafından kırınımına uğraması.

XRD sonuçlarına göre kristal boyutu (D) hesabı Denklem 2.5’te verilen Debye–Scherrer bağıntısı ile yapılmaktadır. Söz konusu formülde, K sabiti 0,9 değerindedir. λ kullanılan radyasyon kaynağına bağlı olarak değişim göstermektedir. Grafik üzerindeki maksimum pikin yarı uzunluk genişliği (FWHM) ise eşitlikte $h_{1/2}$ olarak verilmiştir. θ , XRD desenindeki maksimum pikin 2θ değerinden elde edilen Bragg açısı değeridir [55].

$$D = K \lambda / h_{1/2} \cos \theta \quad (2.5)$$

600 °C’de ısıtıl işlem görmüş ITO ince filme ait XRD grafiği Şekil 2.12’de verilmiştir. En yüksek pik değerleri sırasıyla (222), (400), (440) ve (622) yönelimleri için 30,5°, 35,5°, 50,9° ve 60,7° kırınım açılarında gözlenmiştir. Bu model, kübik kristalin difraksiyon deseni ile uyushmaktadır [56].

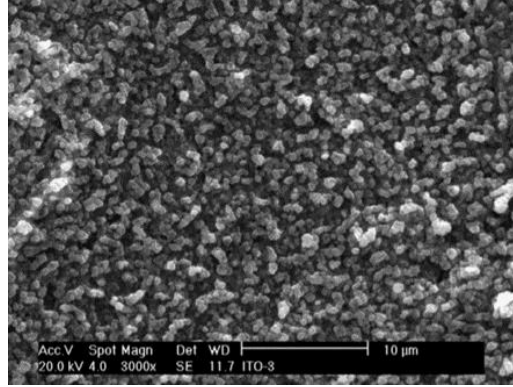


Şekil 2.12 : 600 °C’de ısıtıl işlem görmüş ITO ince filmin XRD deseni [56].

2.3.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

SEM, yüzey morfolojisinin, kalınlığın, kristal yapının ve malzemelerin yöneliminin saptanması gibi çok çeşitli amaçlar için kullanılabilir. Bu özelliklerin belirlenmesi, ince filmlerin kalitesinin anlaşılmasında temel parametrelerdir. SEM ile numune yüzeyinde 10 ila 300000 kat arası büyütme uygulanabilir. Böylece, numunelerin mikro ve nano ölçekteki özellikleri belirlenebilir. Elektron kaynağı, elektron mercekleri, numune kademesi, dedektörler ve ekran, SEM'in ana bileşenleridir. Bunlara ek olarak, güç kaynağı, soğutma ve vakum gibi ek sistemlerin kullanımı da gerekmektedir. SEM'de elektron kaynağı elektronları hızlandırır ve onları yüksek bir kinetik enerji ile yükler. Elektronlar numune yüzeyi ile etkileşime girdiğinde, yüzey atomları tarafından yavaşlatılır ve enerji çeşitli sinyaller şeklinde yayılır. Bu sinyaller; enerjisi düşük ikincil (secondary), geri saçılan (backscattered) ve kırılıp geri saçılan (diffracted backscattered) elektronları, fotonları, görünür ışık ve ısıyı içerir. Geri saçılan elektronlar bileşimdeki kontrastları gösterirken, ikincil elektronlar topografyayı ve numunenin morfolojisini saptamak için kullanılır. SEM görüntüsünün büyük bir kısmını ikincil elektronlar oluşturmaktadır. Kırılıp geri

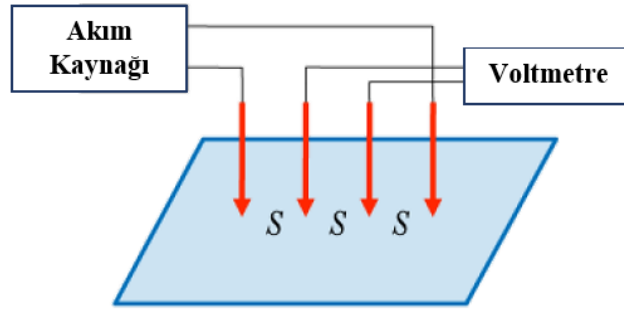
saçılan elektronlar, kristal yapısının belirlenmesinde büyük önem taşımaktadır [57, 58]. Şekil 2.13, CVD tekniği ile hazırlanan ve 550 °C'de ısıtılmış ITO ince filmin SEM görüntüsünü göstermektedir [59].



Şekil 2.13 : 550 °C'de ısıtılmış ITO ince filmin SEM görüntüsü [59].

2.3.3 Yüzey direnci ölçümü

İnce filmlerin yüzey direnci, dört nokta temaslı ölçüm sistemi ile belirlenebilmektedir. Tüm yarı iletken ince filmler için, düşük yüzey direnci, yüksek iletkenlik elde etmek için önemlidir. Dört nokta temaslı ölçümün çalışma prensibi Şekil 2.14'te gösterilmiştir. S, iğneler arasındaki boşluğu temsil etmektedir.



Şekil 2.14 : Dört noktalı prop ile yüzey direnci ölçümü [60].

Filme, akım kaynağı seri, voltmetre paralel olacak şekilde bağlantı yapılır. Sabit bir akım (I) iki dış telden uygulanır ve iki iç bağlantı arasındaki potansiyel fark (V) ölçülür. Bu yöntemin avantajı; akım çizgilerinin düzgünleştiği noktada gerilim ölçümü alınmasıdır. Yüzey direnci (ρ_s), filmin yüzeyi sonsuz kabul edilerek Denklem 2.6'ya göre hesaplanmaktadır [60].

$$\rho_s = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} = 4.5324 \frac{V}{I} \quad (2.6)$$

2.3.4 Optik geçirgenlik ölçümü

Optik geçirgenlik (T'), gelen ışığın (I_0) yüzde kaçının örnek içerisinden geçtiğinin ölçütüdür. Örnek içerisinden geçen ışığın yoğunluğu (I_1), filme gelen ışığa oranlanarak, optik geçirgenlik Denklem 2.7'ye göre hesaplanmaktadır [53].

$$T' = \frac{I_1}{I_0} \times 100 \quad (2.7)$$

Optik geçirgenlik ölçümü için piyasada, sınırlı spektral aralığı olan tek ışınlı modeller ve daha geniş bir spektrum aralığına sahip, farklı tipteki numuneler için çeşitli ölçümleri destekleyen çift ışınlı modeller bulunmaktadır. En yaygın kullanılan çift ışınlı model UV-Vis spektrofotometreler, döteryum ve tungsten lambalar gibi ışın kaynakları, monokromatör, numune yerleştirme alanı, bir veya daha fazla dedektörden oluşur. Döteryum lambalar 190-800 nm aralığında görünür bölgede, tungsten lambalar ise 370-1100 nm aralığında yakın IR'de ışın yayınlamaya cihazın geniş bir dalga boyunda geçirgenlik ölçümü yapabilmesini sağlarlar [53, 61].

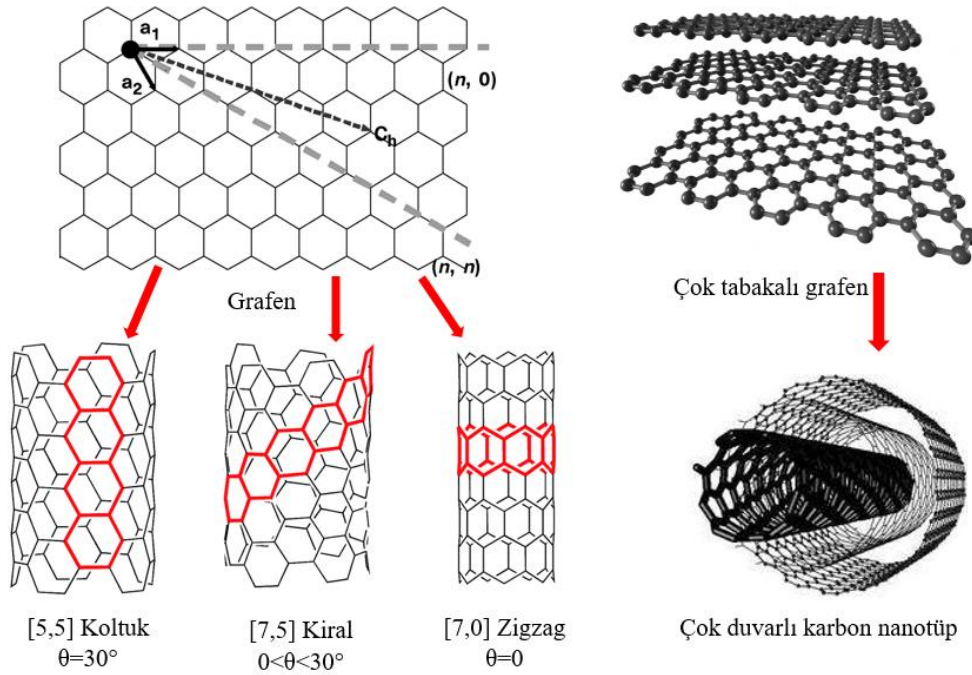
3. KARBON NANOTÜP-İNDİYUM KALAY OKSİT (CNT-ITO) HİBRİT FİLMLERİN GELİŞTİRİLMESİ

3.1 Karbon Nanotüplerin Genel Özellikleri

Karbon nanotüpler (CNT), sp^2 karbon örgülerine sahip grafen tabakasının sarılması ile meydana gelen silindirik nanoyapılardır. Çapları nano boyutta iken, birkaç mikrondan birkaç santimetreye kadar değişen uzunluğa sahip olabilirler. Uzunluk/çap oranı çok büyük olduğundan bir boyutlu (1D) kabul edilirler. Sarılan grafen tabakasının sayısına göre tek duvarlı (SWCNT), çift duvarlı (DWCNT) ve çok duvarlı (MWCNT) olmak üzere üç tip CNT vardır. Aralarında ilk olarak keşfi gerçekleştirilen, Sumio Iijima'nın 1991 yılında ark boşalım yöntemi ile fulleren üretirken tesadüfen bulduğu MWCNT olmuştur. Sonrasında, 1993 yılında hem Iijima ve Ichihashi hem de Bethune ve çalışma arkadaşları tarafından SWCNT üretilmiştir. MWCNT'lerde tabakalar arası boşluk neredeyse grafit düzlemleri ile aynı olan 0,34 nm'dir. İç çapları 0,4 nm'den birkaç nm'ye; dış çapları ise içerdiği grafen katmanlarının sayısına bağlı olarak 2 nm'den 20-30 nm'ye kadar değişim göstermektedir. SWCNT'lerin çapları da benzer şekilde 0,4 ila 2-3 nm civarındadır. SWCNT'lerin (n,m), metalik ya da yarı-iletken özellik sergilemesi grafenin C kiral vektörü ($C=n_1a_1+m_2a_2$) boyunca sarılmasına ve sarım açısına göre değişim göstermektedir. Çap uzunluğu ile kiral açıdan yararlanılarak kristal yapının karakterizasyonu yapılabilmektedir. $m=n$ olduğu durumlarda koltuk tipi yapı, $m=0$ olduğu durumlarda zigzag ve geri kalan tüm durumlarda ise kiral yapıli SWCNT'ler gözlenmektedir. Şekil 3.1'de farklı tipteki SWCNT'lerin oluşumu ve çok tabakalı grafenden MWCNT eldesi gösterilmektedir. Şekil 3.1'deki latis vektörü a_1 ile kiral vektör C arasındaki açı $\theta=30^\circ$ olduğunda koltuk tipi, $\theta=0$ ise zigzag ve $0<\theta<30^\circ$ ise kiral nanotüpler oluşur.

İnce film teknolojilerinde en çok dikkate alınan parametreler CNT'lerin optik ve elektriksel özellikleridir. MWCNT'ler yapısal özelliklerinden bağımsız olarak metalik özellik sergilerken, bu özellikler SWCNT'lerde ise kiraliteye bağlıdır. Özellikle kusur içermeyen SWCNT'ler optik ve optoelektronik uygulamalar için

oldukça uygundur çünkü bu tip uygulamalarda ideal olarak bilinen doğrudan bant aralığı, iyi sınırlanmış bir bant ve alt bant yapıları vardır. Koltuk tipi nanotüpler $n-m=3k$; $k=0$ değeri ile metalik karakter sergiler. $n-m=3k$; $k \in \mathbb{Z}$, $k \neq 0$ ise dar bant aralıklı yarı metal nanotüpler meydana gelir ve oda sıcaklığında metalik karakter gösterebilirler. Son olarak, $n - m = 3k \pm 1$; $k \in \mathbb{Z}$, $k \neq 0$ durumunda geniş bant aralıklı yarı iletken nanotüpler elde edilir [38, 62-65]. Bunlara bağlı olarak CNT'ler yüksek elektriksel iletkenlik ($3 \times 10^6 \text{ Scm}^{-1}$) ve yüksek elektron mobilitesi ($10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) sergilerler [66].



Şekil 3.1 : Grafenden farklı SWCNT'lerin oluşumu ve çok tabakalı grafenden MWCNT eldesi.

Hem deneysel hem de teorik araştırmalar MWCNT'lerin 1 TPa üzerinde Young modülü ve 10-200 GPa arasında bir gerilme mukavemeti ile ağırlıkları yalnızca altıda biri olmasına rağmen çelikten birkaç yüz kat daha fazla olağanüstü mekanik özellikler gösterdiğini doğrulamıştır. CNT'ler son derece yüksek mekanik dayanımları nedeniyle kırılmadan bükülebilirler [65].

CNT'lerin üretiminde en çok ön plana çıkan yöntemler; ark boşalım, lazer buharlaştırma ve CVD'dir. Ark boşalım yöntemi iki grafit elektrot arasında elektriksel ark oluşturur ve yüksek sıcaklıktan dolayı buharlaşan karbon, metal katalizör etkisi ile nanotüp olarak grafit katot üzerinde birikir. Ark boşalım

yönteminde üretilen CNT miktarı fazladır, fakat amorf karbon yapıları, karbon kaplı metal grupları ve fulleren gibi safsızlıklar fazla olduğundan verimleri düşüktür. Lazer buharlaştırma yönteminde, inert gaz ile doldurulmuş vakum ortamında bulunan grafit üzerine yüksek enerjili lazer ışınları gönderilerek grafitin karbon atomları ve metal katalizör uyarılır. Yaklaşık 1200 °C’de gerçekleşen proseste hızla buharlaşan karbon ve metal atomları argon gazı ile taşınarak kollektör üzerinde CNT oluştururlar. Bu yöntemin en önemli avantajı, yüksek derecede saflık ve %70-90 değerlerine varan verimliliğidir. Ancak, ark boşalım ve lazer buharlaştırma yöntemleri yüksek reaksiyon sıcaklığı, vakum ihtiyacı ve ekipman tasarımı nedeni ile pahalı olmakla birlikte ticarileşmesi de zor olan tekniklerdir. Bu nedenle CNT üretiminde, CVD tekniği ön plana çıkmaktadır. İlk olarak sisteme metan, asetilen, propan, etanol, metanol veya karbon monoksit gibi bir karbon kaynağı gaz ile taşıyıcı inert gaz beslenir. Taşıyıcı gaz olarak helyum ya da argon kullanılabilir. SiO₂, Al₂O₃, MgO en çok tercih edilen destek malzemeleridir. Destek üzerine tutunan Fe, Co, Ni, Cu, Cr ve Mo gibi metal katalizörler veya bunların alaşımları üzerinde 600-1000 °C sıcaklıkta bozulan karbon kaynağı gaz çekirdekleyerek nanotüp formuna dönüşür. Bu yöntemde, oluşan safsızlık miktarı yüksektir. Ancak, nispeten düşük sıcaklıklar nedeni ile CVD büyük ölçekli üretimde tercih edilmektedir. Numunenin safsızlıklardan arındırılması için ilk olarak metal katalizör üzerinde kaplanan amorf karbon ve karbon nanoparçacıkları termal veya asit oksidasyonu ile giderilmelidir. Sonrasında ise kalan metal oksit parçacıkları reflüks ile asitte çözülüp filtrasyon ya da santrifüj ile giderilmelidir. Böylece yüksek saflıkta CNT’ler elde edilebilmektedir [64, 67]. CNT’lerin uygulamalardaki en büyük kısıtlaması çözünürlüğünün düşük olmasıdır. Tüm organik çözücüler arasında dimetil formamid (DMF) ve N-metil-2-pirolidin (NMP), saf CNT’lerin dispersiyonu için kabul gören iki çözücüdür. Safsızlık giderilmesi için yapılan asit modifikasyonları ile CNT’lerin çözünürlüğü diğer çözücüler için bir miktar da olsa arttırılabilmektedir [67].

3.2 CNT ve CNT-ITO Hibrit Elektrotlar

Bir önceki bölümde açıklandığı gibi CNT’ler üstün mekanik, elektriksel ve optik özellikler sergilemektedirler. Tez kapsamında, CNT’lerin In₂O₃ kristal yapı içerisine yerleştirilmesi ile ITO’nun kırılgen yapısının giderilmesi ve yüksek mobilitateye bağlı olarak elektriksel iletkenliğinin iyileştirilmesi üzerinde çalışılmıştır. Literatürde

CNT'lerin doğrudan ITO çözeltisi içerisine katkılanılması ile ilgili çalışmalar oldukça sınırlıdır, ancak üst üste kaplanması konusunda nispeten daha fazla çalışma mevcuttur. Bu bölümde, CNT elektrotlar ve CNT ile ITO'nun birlikte elektrot olarak kullanıldığı çalışmalar hakkında bilgi verilecektir.

3.2.1 CNT elektrot

Enerji depolama ve dönüşümünde kullanılan; süperkapasitör, li-iyon pil, yakıt hücresi ve güneş pili gibi birçok cihazın elektrot uygulamalarında geniş bir yelpazeye sahip CNT'ler kimyasal kararlılıkları, elektriksel iletkenlikleri, mekanik dayanımları ve görünür bölgedeki ışık absorpsiyonlarının düşük olması nedeniyle ince film elektrotlarda sıklıkla tercih edilmektedir [7, 10].

CNT bazlı ince film elektrotlar, rastgele dolanmış ve çapraz bağlı nanotüplerden oluşur. Silindirik yapıların arasında kalan boşluk, geniş bir yüzey alanı sunan gözenekli yapıyı oluşturur. Bu yapılar oldukça iletken bir ağ ve mekanik dayanım sağlar. Böylece çevrim kararlılığı, enerji ve güç yoğunluğu artar. Li-iyon bataryalarda veya süperkapasitörlerde daha çok CNT içeren kompozitlerin kullanımı yaygındır. Bu kompozit malzeme ile iletken polimer ve metal oksitlerin birikmesi için aynı CNT ince filmlerdeki gibi yüksek yüzey alanlı bir tabaka oluşturulur. Malzeme içerisindeki CNT'ler ise etkili yük taşıma ve verimli iyon yayılımını kolaylaştıran üç boyutlu bir iletken ağ olarak işlev görür [68]. Son yıllarda yapılan çalışmalar incelendiğinde, karbon nanotüplerin özellikle karşıt elektrot olarak kullanımının boya duyarlı güneş pillerinde ve organik güneş pillerinde kullanımına dair çalışmaların daha fazla olduğu görülmektedir. CNT, boya duyarlı güneş pillerinde Pt elektroda iyi bir alternatif olarak görülmekte ve geniş spesifik yüzey alanı sayesinde katalitik reaksiyonlar için uygun bir ortam oluştururken, elektriksel iletkenliği de arttırmaktadır. Organik güneş pillerinde ise CNT'ler poli(3,4-etilenedioksitiofen):poli(stirensülfonat) (PEDOT:PSS) boşluk taşıyıcı tabakanın asidik yapısından dolayı ITO elektrodu aşındırmasını önlemek ve ITO mekanik dayanımını artırmak amacıyla tercih edilmektedir [69].

Boya duyarlı güneş pilleri

Boya duyarlı güneş pillerinde (DSSC) karşıt elektrot fotoanottan elektronların toplanmasını ve I_3^- iyonlarının karşıt elektrot-elektrolit arayüzünde I^- iyonlarına indirgenmesini sağlar. DSSC'de geleneksel olarak kullanılan Pt elektrot bu

reaksiyondaki elektrokatalitik aktivitesi ve kimyasal dayanıklılığı için tercih edilmektedir. Yapılan son çalışmalarda, maliyeti düşürmek için yüksek iletkenlik ve elektrokatalitik aktivite gösteren, düşük maliyetli karbon bazlı malzemelerin karşıt elektrotlara uygulanması Pt elektroda iyi bir alternatif olarak düşünülmektedir. Ancak, karbon bazlı malzemelerin verimi yapıdaki kuvvetli sp^2 bağlarında aktif kısımların az olması nedeni ile henüz geleneksel elektrodun verimliliğini geçememiştir. Yeh ve çalışma arkadaşları CNT'lere bor katkılanarak serbest π elektronlarını ve dolayısı ile elektrokatalitik aktiviteyi arttırmayı amaçlamışlardır. Yapılan ölçümlere göre sırasıyla Pt, CNT ve bor katkılanmış CNT elektrotlar kullanarak %7,98, %5,98 ve %7,17 güç dönüşüm verimlerine sahip DSSC üretmişlerdir [70]. Luo ve çalışma arkadaşları MWCNT'leri dönel kaplama yöntemi ile FTO üzerine kaplayarak boya duyarlı güneş pillerinde kullanmış, geleneksel Pt elektrot ile hemen hemen aynı güç dönüşüm verimine ulaşmışlardır. Pil verimlilikleri sırasıyla %4,41 ve %4,69 olarak ölçülmüştür. Karşıt elektrotta kullanılan MWCNT katalitik bir ortam oluşturulması amacıyla tercih edilmiş ve I_3^- indirgenme reaksiyonunu hızlandırmıştır. Akım yoğunluğu ise geleneksel Pt elektrotta 9,58 mA/cm^2 iken, oluşan katalitik ortama bağlı olarak 10,97 mA/cm^2 olarak ölçülmüştür [71]. Arbab ve grubu tarafından, Pt/FTO yerine karbon fiber ve MWCNT'lerin birlikte kullanıldığı bir elektrot malzemesi geliştirilmiştir. Üretilen bu malzemeyi, yarı katı formda bir membran elektrolit ile birlikte kullanarak, boya duyarlı güneş pillerinde %8,9 güç dönüşüm verimine ulaşmışlardır. MWCNT-karbon fiber elektrodun yüksek elektrokatalitik aktivite ve düşük yük taşınım direnci ($2,12\Omega$) ile maliyeti fazla Pt elektroda iyi bir alternatif olduğu ortaya koyulmuştur [72].

Organik güneş pilleri

Organik güneş pilleri (OSC) hafifliği, esnekliği, bol ve kolay bulunabilir bileşenlerden düşük maliyetle üretilebilmesi nedeni ile yeni nesil güç kaynakları arasında gelecek vaadeden bir optoelektronik cihaz olarak görülmektedir. Bu nedenle geçirgen iletken film olarak yüksek mobilite, akım yoğunluğu ve elektriksel iletkenliğe sahip CNT'lerin geniş ölçekte esnek altlıklar üzerinde biriktirilmesi büyük önem taşımaktadır [66]. OSC'de CNT elektrotların kullanılması özellikle PEDOT:PSS tabakasının ITO üzerinde aşındırıcı bir etkiye sahip olması ve indiyumun aktif tabakaya geçerek cihazda bozunmaya yol açması nedeni ile ön plana çıkmıştır. Birçok çalışma arasında, 2010 yılında Barnes ve grubu tarafından

geliştirilen bir organik güneş pili konu ile ilgili önemli bir gelişme niteliği taşımıştır [73]. Bu çalışmada, SWCNT'lerin geleneksel ITO elektrot yerine OSC'de kullanımını incelemiş ve SWCNT'lerin hem anot hem de boşluk taşıyıcı tabaka görevi gördüğü bir cihaz geliştirilmiştir. Yalnızca SWCNT kullanıldığı durumda %2,65 güç dönüşüm verimi elde edilirken, ITO'da bu oran %1,44 ile sınırlı kalmıştır. Ayrıca, ITO'ya kıyasla yüksek dalga boylarında SWCNT'lerin geçirgenliğinin daha fazla olduğu tespit edilmiştir [74]. Jeon ve çalışma arkadaşları, aerosol CVD tekniği ile ürettikleri SWCNT'leri elektron geçişini engelleyen MoO_x ile katkılandırılmış ve elektrot olarak kullanmışlardır. Bu filmler hem cam hem de poliimid (PI) ve polietilen tereftalat (PET) gibi esnek yüzeyler üzerinde biriktirilerek PTB7:PC₇₁BM aktif tabakası ile birleştirilmiş ve pil performansları incelenmiştir. Üretilen organik güneş pillerinde, cam, PI ve PET altlıklarda sırasıyla %5,27, %3,43 ve %3,91 güç dönüşüm verimleri elde edilmiştir [75]. Balashangar ve diğerleri, metalik MWCNT'leri TiO₂ içerisine yerleştirerek organik güneş pilindeki verimliliği arttırmayı amaçlamışlardır. Farklı miktardaki MWCNT'ler (kütlece %0,01-0,04) çözelti bazlı yöntemler ile TiO₂ ile karıştırılarak süspansiyon oluşturulduktan sonra elektrot olarak P3HT aktif tabakalı güneş pilinde kullanılmış ve maksimum güç dönüşüm verimi, %0,02 MWCNT konsantrasyonunda, yaklaşık %1,3 olarak ölçülmüştür. Bu değer, çalışmada kullanılan referans güneş pili verimliliğinin 2 katı kadar bir verimliliği temsil etmektedir. Bu iyileşmenin, MWCNT'ler ile P3HT zinciri arasındaki π - π etkileşimlerine bağlı olarak geri elektron transferinin azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [76].

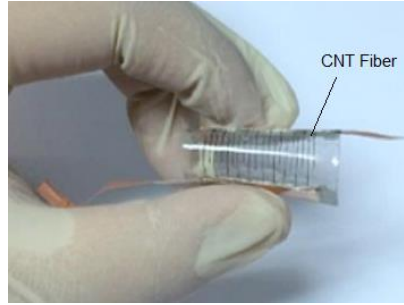
Li-iyon bataryalar

Li-iyon bataryalarda CNT kullanımı spesifik yüzey alanının çok geniş olmasından dolayı oldukça avantajlıdır. Chen ve grubu, azot ile katkılandırılmış CNT ve karbon nanofiber (CNF) kompozit elektrot malzemesi geliştirmişlerdir. 1840 m²/g değer ile çok geniş spesifik yüzey alanı ve 1.21 m³/g toplam gözenek hacmine sahip N-CNT-CNf malzeme 70 çevrim sonrasında 1150 mAh/g tersinir kapasite sergilemiş ve 3500 çevrim sonrasında kapasite kaybı %20'den daha az olmuştur [77]. Yehezkel ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada; nispeten ağır ve pahalı bakır folyoya göre CNT kullanımının cihazı hafiflettiği ve enerji yoğunluğunu arttırdığı kanıtlanmıştır [78]. Bulusheva ve çalışma arkadaşları tarafından hazırlanan MWCNT'lerin düzenli bir dağılımda olmadığı karbon bazlı elektrot, 50 çevrim sonrasında 197 mAh/g spesifik

kapasiteye sahipken, dikey yönlendirilmiş MWCNT kullanımının spesifik kapasite değerini 350 mAh/g'a çıkardığını kanıtlamıştır. Bunun sonucunda ise CNT'lerin düzenli yerleşimi ve homojenizasyonunun önemini vurgulamışlardır [79].

Süperkapasitörler

Son yıllarda yapılan çalışmalar incelendiğinde CNT fiber ve ince filmler; esneklik, hafiflik, kararlılık ve elektriksel iletkenlik gibi önemli özellikleri nedeniyle süperkapasitörlerde tercih edilmektedir [80]. Xi ve çalışma arkadaşları, CNT fiberleri polimer tabaka üzerine kaplayarak süperkapasitörlerde elektrot olarak kullanmışlardır (Şekil 3.2). Cihaz, 0.075 A/g akım yoğunluğunda 11.23 F/g kapasitans sergilemiştir. CNT fiberler, süperkapasitöre esneklik ve kimyasal stabilite kazandırarak elektrokimyasal performansı arttırmışlardır. Böylece son zamanlarda oldukça önem arz eden esnek, taşınabilir ve enerji depolayabilen elektronik cihazların geliştirilmesine katkıda bulunulmuştur [81].



Şekil 3.2 : CNT fiber kullanılarak hazırlanmış esnek süperkapasitör [81].

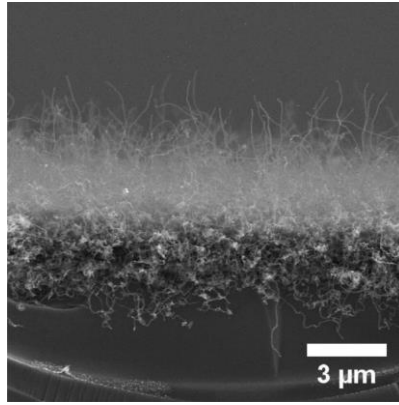
Yakıt hücreleri

Yakıt hücrelerinde kullanılan Pt elektrodun maliyetinin fazla olması nedeniyle, katalizörde kullanılmak üzere geniş spesifik yüzey alanı ve yüksek elektriksel iletkenlik sergileyen yeni malzemelerin bulunması önemli bir araştırma konusudur. CNT ise bu özelliklere sahip olması açısından farklı tiplerdeki yakıt hücrelerinde Pt katalizör kullanımını azaltmak için iyi bir alternatiftir. Zhang ve çalışma arkadaşları dikey olarak hizalanmış CNT'leri karbon fiber kağıt (CFP) destek üzerinde büyütürken doğrudan metanol yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere bir katalizör destek malzemesi geliştirmişlerdir. CNT'lerin yapısındaki bir boyutlu geçiş yolları elektron taşınımını ve katalizör geçişini kolaylaştırarak elektrokimyasal reaksiyonları hızlandırmıştır. Referans elektrot olan Pt/XC-72/CFP kullanımına göre Pt/CNT/CFP katalizörü metanol oksidasyonu için yüksek elektrokatalitik aktivite ve kararlılık

sergilemiştir [82]. Ghasemi ve grubu ise; atıksu ve biyokütlelerden doğrudan enerji elde edilmesi için mikrobiyal yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere CNT/Pt kompozit elektrot geliştirmişlerdir. Bu çalışmada CNT kullanımı ile birlikte maliyeti yüksek Pt katalizör kullanımını en aza indirmeyi hedeflemişler ve %25'e kadar daha az Pt kullanılabileceğini ortaya koymuşlardır. CNT katkılandırma ile birlikte %8,7–32,2 daha fazla güç çıkışı sağlamışlardır [83].

3.2.2 CNT-ITO hibrit elektrot

Literatürde, CNT tek başına elektrot olarak kullanıldığı gibi ITO üzerine CNT'nin bir katman şeklinde kaplanması ile ilgili çalışmalar da mevcuttur. Borchert ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, CNT'lerin ITO üzerinde kimyasal buhar birikimi (CVD) yöntemi ile dikey bir şekilde büyütülerek (Şekil 3.3) aktif tabakayla temas halinde olmasının yük alıverişini kolaylaştırdığı kanıtlanmıştır [84].

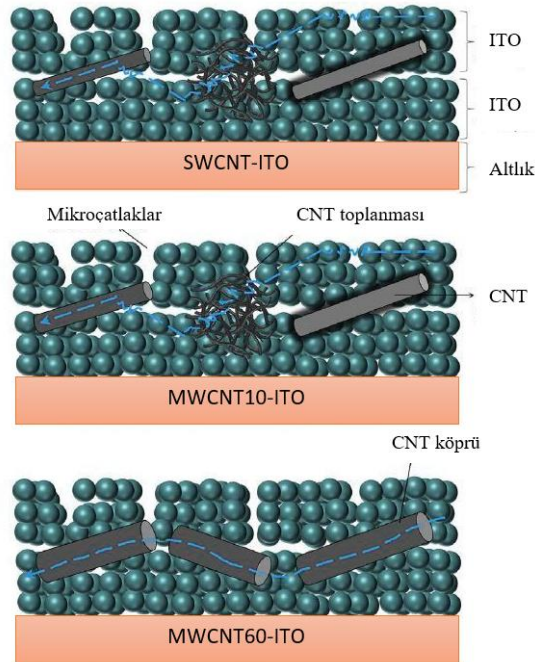


Şekil 3.3 : ITO üzerinde CVD yöntemiyle dikey olarak büyütülen karbon nanotüplerin SEM görüntüsü [84].

Capasso ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada ise, kimyasal buhar birikimi yöntemi ile sentezlenmiş MWCNT'ler ITO üzerine kaplanarak P3HT:PCBM aktif tabakalı güneş pillerinde elektrot olarak kullanılmıştır. 500, 525 ve 550 °C sıcaklıklarda MWCNT-ITO hibritleri oluşturulmuş, sıcaklık arttıkça; direncin arttığı ve geçirgenliğin azaldığı gözlenmiştir. Bunun sebebi ise yüksek sıcaklıklarda ITO yapısının zarar görmesi olarak açıklanmıştır. ITO/P3HT:PCBM/Al referans pil ile ITO–MWCNTs/P3HT:PCBM/Al karşılaştırılmış ve çok düşük verimler olmasına rağmen %0.03'ten %0.09'a bir iyileşme sağlandığı söylenmiştir. CNT'lerin ITO ve aktif tabaka arasında köprü görevi görerek hol taşınımını artırması beklenirken, düşük sıcaklıkla üretim yapıldığı için CNT üzerinde, amorf karbon ve elmas benzeri

yapılar gibi karbon kalıntıları kalmasına bağlı olarak verimlerin düşük çıktığı söylenmiştir [69].

Yapılan literatür araştırmaları sonucunda CNT'lerin ITO içerisine çözelti bazlı yöntemler ile katkılandırılması konusunda ulaşılabilen makaleler yalnızca Golobostanfard ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalardır [9, 85]. 2015 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada, hibrit elektrodun üretiminde SWCNT, 10 ve 60 nm çapındaki MWCNT'ler olmak üzere üç tip CNT kullanılmış ve çapın ITO'nun mekanik ve elektriksel özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Hibrit elektrotlar cam yüzey üzerine çözelti bazlı daldırma yöntemi ile kaplanmıştır. SWCNT ve 10nm çaplı MWCNT katkılandırıldığında oluşan kümelenmeler nedeni ile yük geçişinde beklenen verime ulaşamamıştır. En yüksek geçirgenlik ($\sim 90\%$) ve en düşük yüzey direnci ($\sim 40\Omega/\text{kare}$) değerlerini 60 nm çapındaki MWCNT'ler ile elde etmişlerdir. ITO referans elektrotta ise geçirgenlik hemen hemen aynı değerde iken, CNT katkılandırmadan önceki yüzey direnci $\sim 80\Omega/\text{kare}$ olarak ölçülmüştür. Böylece, ITO/MWCNT-60 hibrit elektrotta karbon nanotüplerin bir nanoköprü (Şekil 3.4) gibi davranarak elektriksel iletkenliği iyileştirdiğini ve boşlukları doldurarak mikroçatlakların oluşmasını engellediği dolayısı ile mekanik dayanımı arttırdığını vurgulamışlardır [9].



Şekil 3.4 : SWCNT, MWCNT-10 ve MWCNT-60 ile katkılandırılmış ITO ince filmler.

Literatürde görüldüğü üzere karbon nanotüplerin ITO içerisine katkılanarak ince film oluşturulması ile ilgili çalışmalar oldukça sınırlıdır. Ancak, bu kompozit elektrodun kullanımının mekanik, termal ve elektriksel özellikleri iyileştirdiği ince film uygulamalarında ortaya konulmuştur.

3.2.3 CNT'lerin karakterizasyonu

Tez kapsamında kullanılan CNT'lerin yüzey özellikleri, kusurları ve ısıl dayanımlarının belirlenmesinde kullanılan karakterizasyon teknikleri sırasıyla taramalı elektron mikroskobu, raman spektroskopisi ve termogravimetrik analizden meydana gelmektedir.

3.2.3.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

SEM hakkında detaylı bilgi Başlık 2.3.2'de verilmiştir. SEM, CNT'lerin sıklıkla yüzey özelliklerinin ve yönelimlerinin (dikey veya yatay) incelenmesinde tercih edilen karakterizasyon yöntemidir. Bu nedenle, CNT-ITO hibrit filmlerde CNT'lerin ITO yapı içerisindeki dispersiyonu ve film üzerindeki homojenliğini belirlemek için kullanılabilmektedir.

3.2.3.2 Raman spektroskopisi

CNT'lerin yapısının belirlenmesi açısından raman spektroskopisinde üç bant oldukça önemlidir. Bu bantlardan ilki, nanotüpteki karbon atomlarının radyal doğrultuda yaptığı titreşimlerden kaynaklanan, 100-500 cm^{-1} aralığında, özellikle 300 cm^{-1} 'den düşük frekanslarda gözlenen RBM pikidir. RBM frekansından tek duvarlı nanotüplerin çaplarını belirlemek mümkündür (Denklem 3.1). Denklem 3.1'de ω_{RBM} frekansı (cm^{-1}), $A=234$ ve $B=10 \text{ cm}^{-1}$ sabitleri, d_n ise nanotüpün çapını (nm) temsil etmektedir. Raman spektrumunda RBM bantlarının gözlenmesi, numune içerisinde nanotüp varlığının kesin kanıtı olarak bilinmektedir. İkinci önemli spektral bölge, 1250-1450 cm^{-1} frekanslarında gözlenen D bandıdır. D bandı kristal yapıdaki kusurlar nedeniyle ortaya çıkmaktadır ve yapıda bulunan amorf karbon gibi safsızlıklar bu pik ile tayin edilebilmektedir. Sonuncu bölge ise, grafitik yapıya karşılık gelen 1400-1700 cm^{-1} aralığındaki G bandıdır. G bandının en önemli özelliği nanotüplerin metalik veya yarıiletken olmasına göre eğrisel şeklinin değişmesidir.

$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d_n} + B \quad (3.1)$$

Raman spektroskopisinde D ve G bantlarında gözlenen pik şiddetlerinin birbirine oranı (I_D/I_G) nanotüp saflığını ifade etmektedir. Bu oran ne kadar küçükse nanotüplerin amorf karbon içeriği ve hata oluşumu o kadar azdır [86].

3.2.3.3 Termogravimetrik analiz (TGA)

TGA, bir malzemenin ısı kararlılığını, saflığını ve uçucu bileşenlerinin fraksiyonunu belirlemek için kullanılan bir analizdir. Cihaz, ağırlık değişimini lineer olarak artan sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydeder ve termogram adı verilen grafikleri oluşturur. TGA cihazında, bir fırın içerisinde hassas analitik terazi ve termokupllar, cihaza bağlı sıcaklık programlayıcı ve data kaydedici bulunur. Ölçümler hava ortamında ya da inert bir atmosferde gerçekleştirilir. Oda sıcaklığından 1200 °C'ye kadar çıkan bir aralıkta ölçüm yapılabilir. TGA cihazları genellikle, dikey veya yatay denge ayarlı olmak üzere ikiye çeşittir. Dikey denge cihazlarında bir adet numune kabı bulunurken, yatay denge cihazları genellikle biri referans diğeri örnek için olmak üzere iki adet numune kabına sahiptir. Yatay denge cihazlarının kullanımı diferansiyel termal analiz (DTA) ve diferansiyel taramalı analiz (DSC) yapılmasına da olanak sağlamaktadır. DTA'da Örnek ve referansın arasındaki sıcaklık farkının, numune sıcaklığına bağlı sıcaklık değişimi gözlenir. DSC'de ise, referans ve numune arasındaki ısı akışının sıcaklığa bağlı fonksiyonu elde edilir. DSC ve DTA sıklıkla camsı geçiş sıcaklığı, faz değişimleri, oksidasyon ve kristalizasyon gibi özelliklerinin tayininde kullanılır [87, 88].

CNT'ler üretildikten sonra, içerisindeki metal katalizör gibi safsızlık oranının belirlenmesi ve özellikle film uygulamalarında tavlama prosesine maruz kalacağından ısı dayanımı önem taşımaktadır. Bu nedenle CNT'lerin hava ortamında termogravimetrik analizleri yapılarak karbonun karbondioksit gazına dönüşmesi ile ağırlıkta ne kadar azalma olduğu, analiz sonunda kalan ağırlık oranına bakılarak da içerdiği metal katalizör miktarı belirlenmelidir [88].

4. DENEYSEL TASARIM

Bilimsel çalışmalarda veya endüstriyel ölçekli uygulamalarda üretim prosesi gerçekleştirilmeden önce deney sonucu üzerinde etkisi olan parametrelerin mümkün olduğunca yüksek doğruluk payında ve en az deney ile belirlenmesi performans açısından büyük önem taşımaktadır. Geleneksel deneysel tasarım yöntemleri kullanıldığında, her bir parametrenin deney üzerindeki etkisini belirlemek için diğer tüm parametreler sabitken yalnızca bir parametre değiştirilebilmektedir. Bu nedenle geleneksel deneysel tasarım yöntemleri hem sarf malzemenin yüksek oranda harcanması hem de uzun bir süreç olması nedeniyle günümüzde çok fazla tercih edilmemektedir. Bunun yerine, az sayıda deney ile malzeme, maliyet ve zamandan kazanç sağlayan, istatistiksel tahminler ile hata payının düşürülmesine yardımcı olan ve sonuçların yorumlanmasında kolaylık sunan Taguchi metodu, tam veya kısmi deneysel tasarım gibi istatistiksel deneysel tasarım yöntemleri daha sık kullanılmaktadır [89].

Faktöriyel tasarım, birden fazla bağımsız değişkenin eş zamanlı olarak bağımlı değişkene olan etkisinin belirlenmesine imkan verdiğinden deneysel tasarımın en çok uygulanan şeklidir. Bu nedenle, tez kapsamında deney sonuçlarını incelemek için 2^3 tam faktöriyel tasarım kullanılacaktır.

Deney sonuçlarını etkileyebilecek, araştırmacı tarafından kontrol edilebilen veya kontrol edilemeyen herhangi bir deneysel parametre faktör olarak adlandırılır. Bir faktörün aldığı farklı değerler ise seviye olarak tanımlanır. N deney sayısı, n seviye sayısı ve k faktör sayısı olmak üzere; $N=n^k$ eşitliği tam faktöriyel deneysel tasarımı ifade etmektedir. Örneğin, 3 değişkenli, her bir değişkene ait alt ve üst değer olmak üzere iki seviyeli, 2^3 faktöriyel tasarımda yapılması gereken deney sayısı 8'dir. Ana faktörlerin (X_1 , X_2 ve X_3) etkisi hesaplanırken, Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi her bir değişken faktör için alt seviyedeki değer -1, üst seviyedeki değer +1 olarak ifade edilir. Bazı çalışmalarda temel değişkenlerden birinin diğeri üzerinde herhangi bir etkisi (etkileşim etkisi) olabilmektedir. Eğer, faktörler arasında etkileşim söz konusuysa; bu faktörlerin bağımsız olarak hesaba katılması sonucun eksik olacağını

gösterir. Çünkü bazı durumlarda etkişelim etkileri ana etkilere göre daha baskın olabilir. Etkileşim etkisi iki faktörün çarpılması ile elde edilir. Eğer ana faktörlerin birbirleri üzerinde etkisi yoksa, sonuçlar yalnızca temel parametrelere göre de yorumlanabilmektedir [89-91].

Çizelge 4.1 : 2^3 tam faktöriyel deney tasarımı.

Deney Sayısı	X_1	X_2	X_3	Sonuç
1	-1	-1	-1	S_1
2	-1	-1	1	S_2
3	-1	1	-1	S_3
4	-1	1	1	S_4
5	1	-1	-1	S_5
6	1	-1	1	S_6
7	1	1	-1	S_7
8	1	1	1	S_8

Faktörlerin ana etkileri, Denklem 4.1-4.3'e göre hesaplanmaktadır. Paydada yer alan kısım deney sayısının seviye sayısına bölümü olarak yazılmalıdır. Etkileşim etkileri hesaplanmak istendiğinde, $X_1.X_2$, $X_1.X_3$, $X_2.X_3$ ve $X_1.X_2.X_3$ sütunları aynı bu denklemlerdeki gibi katsayılar ile çarpılarak belirlenir [91]. Tüm bu etkiler belirlendikten sonra Denklem 4.4'te verilen formda bir eşitlik elde edilir. Ancak, hesaplamalar için günümüzde çeşitli programlar kullanılmakta bu işlemlerin sonuçları program çıktılarından kolaylıkla elde edilebilmektedir.

$$X_1 = \frac{-(S_1 + S_2 + S_3 + S_4) + (S_5 + S_6 + S_7 + S_8)}{2^3/2} \quad (4.1)$$

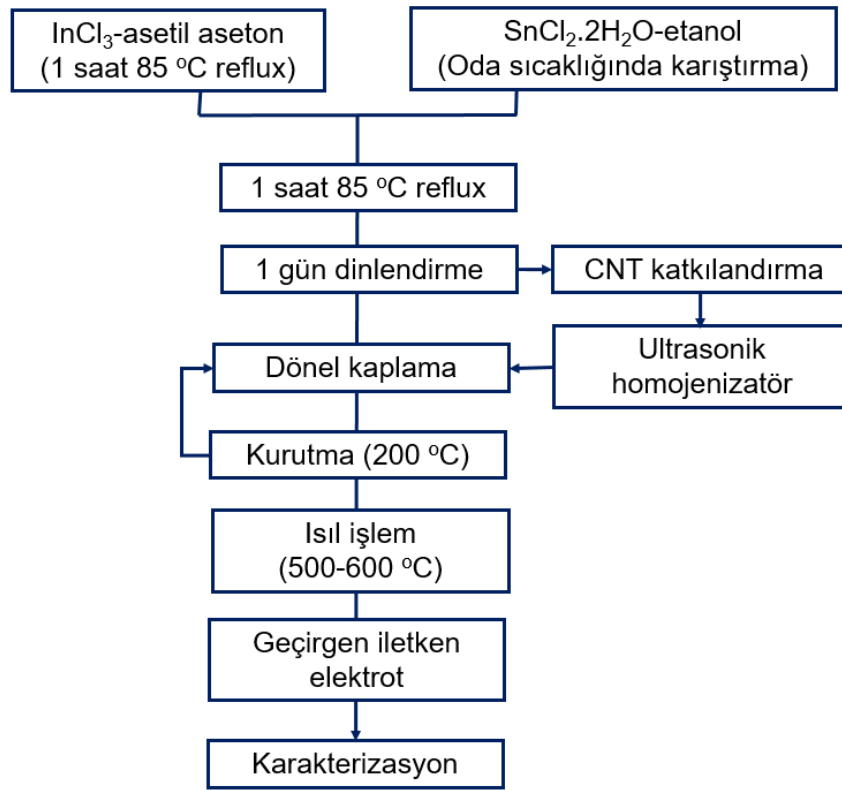
$$X_2 = \frac{-(S_1 + S_2 + S_5 + S_6) + (S_3 + S_4 + S_7 + S_8)}{2^3/2} \quad (4.2)$$

$$X_3 = \frac{-(S_1 + S_3 + S_5 + S_7) + (S_2 + S_4 + S_6 + S_8)}{2^3/2} \quad (4.3)$$

$$y = A_0 + A_1X_1 + A_2X_2 + A_3X_3 + A_4X_1X_2 + A_5X_1X_3 + A_6X_2X_3 + A_7X_1X_2X_3 \quad (4.4)$$

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tez kapsamındaki deneysel çalışmalar; ITO çözeltisinin ve CNT katkılanmış ITO çözeltisinin hazırlanması, CNT'lerin üretimi ve saflaştırılması, ITO ve CNT-ITO hibrit ince film oluşturulması ve örneklerin karakterize edilmesinden oluşmaktadır. Üretim basamaklarının akış şeması Şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1 : ITO ve CNT-ITO hibrit elektrot üretimi akış şeması.

5.1 Kullanılan Malzemeler

ITO çözeltisinin hazırlanmasında, susuz indiyum (III) klorür (InCl₃, Alfa Asesar, %99,99), kalay (II) klorür dihidrat (SnCl₂.2H₂O, Merck, %98), asetilaseton (Merck, %99) ve etanol (Merck, %99) kullanılmıştır. ITO içerisine 3 tip CNT katkılanmış ve Çizelge 5.1'de verilen şekilde adlandırılmışlardır. Çizelge 5.1'de görüldüğü üzere MWCNT ve SWCNT satın alınmış, LSWCNT ise laboratuvarımızda kimyasal buhar birikimi tekniği ile üretilmiştir.

Çizelge 5.1 : Deneysel çalışmalarda kullanılan ticari ve laboratuvar tipi CNT'ler.

CNT Türü	Markası	Kısaltılmış Adı	Safılık Oranı	Çapı
Çok duvarlı	Bayer, BAYTUBES-C70P	MWCNT	>%95	Dış çap: 13nm İç çap: 4nm
Tek duvarlı	Carbon Solutions, P3-SWNT	SWCNT	>%90	1.55nm
Tek duvarlı	Malzeme Üretim ve Hazırlama Laboratuvarı	LSWCNT	-	-

5.2 CNT Üretimi

CNT üretimi iki temel basamaktan meydana gelmektedir. Bunlar; katalizörün hazırlanması ve CNT oluşumudur. Bu çalışmada, Co:Mo oranı 1:3,5 ve MgO destek malzemesi oranı %15 olan sol-jel yöntemi ile hazırlanmış Co-Mo/MgO katalizörü kullanılmıştır. LSWCNT üretimi, İTÜ Enerji Enstitüsü Malzeme Üretim ve Hazırlama Laboratuvarı'nda bulunan akışkan yataklı reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Reaktörün orta kısmına yerleştirilen katalizör ve destek malzemesi, taşıyıcı ve inert gaz olarak tercih edilen argon ortamında 800 °C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklığa ulaşıldıktan sonra 45 dakika süre ile sisteme reaksiyonun gerçekleşmesi için asetilen beslenmiştir.

5.3 CNT Saflaştırma / Fonksiyonelleştirme

Tez kapsamında; hem satın alınan hem de laboratuvarda üretilen CNT'ler, metal katalizör ve amorf karbon gibi safsızlıkların uzaklaştırılması için asitle muamele edilmiştir. Bu aşamada, 1 gram CNT için yaklaşık 330 ml olacak şekilde, hacimce 3:1 oranında HNO₃:H₂SO₄ karışımı kullanılarak CNT'lere 120 °C'de 1 saat reflüks işlemi uygulanmıştır. Sonrasında CNT'ler, pH:5 değerine ulaşana kadar saf su ile yıkanmış ve 100 °C'de etüvde kurutulmuştur.

5.4 Çözelti Hazırlama

ITO çözeltisini hazırlamak için, ilk olarak InCl₃ asetilaseton içerisinde 0,5 M olacak şekilde çözülmüş ve bu çözeltiye 85 °C'de 1 saat süre ile reflüks işlemi uygulanmıştır. Eş zamanlı olarak 0,5 M SnCl₂.2H₂O/etanol çözeltisi oda sıcaklığında yaklaşık 40 dakika karıştırılmıştır. İndiyum çözeltisi soğutulduktan sonra kütlege 9:1 (In:Sn) oranında kalay çözeltisi ile birleştirilerek yeniden 85 °C'de 1 saat süre ile

refluks edilmiştir. 1 gün boyunca dinlenmeye bırakılan ITO çözeltisi kaplama için hazır hale getirilmiştir. CNT ile katkılanmış ITO çözeltisinin hazırlanmasında ise 0,05 g/L ve 0,1 g/L olarak iki farklı CNT derişimi kullanılmıştır. CNT-ITO çözeltisi 40 dakika süre ile ultrasonik homojenizatörde karıştırılmış ve kaplamaya hazır hale getirilmiştir.

5.5 İnce Film Üretimi

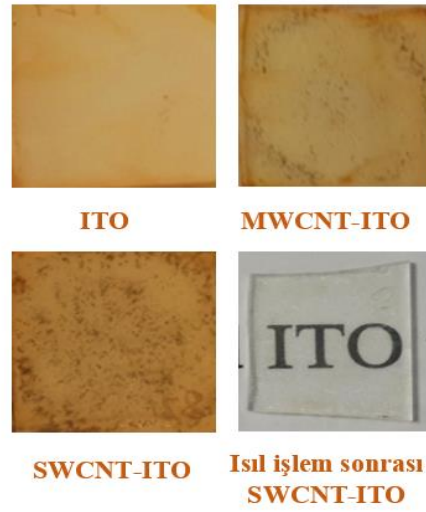
Kaplama işlemi gerçekleştirilmeden önce cam altlıkların temizlenmesi film kalitesi açısından önem taşımaktadır. Bu nedenle, 1,25x1,25 cm boyutundaki cam altlıklar sırası ile etanol, kaynamış saf su, izopropil alkol ve deiyonize su ile 10’ar dakika boyunca ultrasonik banyoda temizlenmiştir.

İnce filmlerin hazırlanması çözelti bazlı dönel kaplama yöntemi ile Laurell WS-650-23 model cihazda 3 aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. İlk adımda çözeltinin yayılması için 500 devir/dk ile 5 sn, ikinci adımda filmin kaplanması için 3000 devir/dk ile 30 sn ve son adımda ise kurutma amaçlı 4000 devir/dk ile 30 sn dönel kaplama işlemleri uygulanmıştır. Kaplama işlemi tamamlandıktan sonra filmler, 200 °C’de etüvde kurutulmuş ve kaplama-kurutma döngüsü istenilen kalınlığa ulaşana kadar tekrarlanmıştır. Tez kapsamında; uygun kalınlığı belirlemek için öncelikle 1, 3, 5 ve 7 kaplamalı ince filmler üretilmiş ve 550 °C’de 1 saat hava ortamında ısıtılma maruz bırakılmışlardır. Sonrasında ise 7 kez kaplanmış ITO ve farklı miktarlarda CNT ile katkılanmış CNT-ITO hibrit filmler için uygun deney koşulları araştırılmıştır. Deney koşullarının ayrıntılı bilgisi Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2 : 7 defa kaplanmış çeşitli ince filmlere uygulanan ısıtılma işlem koşulları.

İnce Film	CNT miktarı (g/L)	500 °C		550°C		600°C		625°C
		30 dk	60 dk	30 dk	60 dk	30 dk	60 dk	60 dk
ITO	-	X	X	X	X	-	X	-
MWCNT-ITO	0,05	X	X	X	X	-	-	-
	0,1	X	X	X	X	-	-	-
SWCNT-ITO	0,05	X	X	X	X	-	-	-
	0,1	X	X	X	X	-	X	-
LSWCNT-ITO	0,1	-	X	-	X	-	X	X

Şekil 5.2’de ısıtma işlemi öncesi ITO, MWCNT ve SWCNT katkılı ITO, ısıtma işlemi uygulandıktan sonra SWCNT-ITO ince filmlerin görüntüleri verilmiştir.



Şekil 5.2 : Isıtma işlemi öncesi ve sonrası ITO ve CNT-ITO ince filmlerin görünümü.

MWCNT-ITO ve SWCNT-ITO ince filmlerin oluşumunda sıcaklık, süre ve konsantrasyon değerlerinden hangilerinin daha etkili olduğu 2^3 tam faktöriyel deneysel tasarımına göre incelenmiştir. Faktöriyel tasarımda; katkılı ITO CNT miktarı (alt değer: 0,05 g/L; üst değer: 0,1 g/L), ısıtma işlem sıcaklığı (alt değer: 500 °C; üst değer: 550 °C) ve ısıtma işlem süresi (alt değer: 30 dk; üst değer: 60 dk) 3 ana faktör olarak belirlenmiştir.

Son olarak, elde edilen en iyi filmin yüzey direncini düşürmek için, 3 saat boyunca 300 °C’de %10 H₂ içeren Ar ortamında indirgeme işlemi uygulanmıştır.

5.6 CNT’lerin ve İnce Filmlerin Karakterizasyonu

CNT-ITO hibrit filmler üretilmeden önce saflaştırılmış ve saflaştırılmamış tüm CNT’lerin TGA (TA Instruments, SDT-Q600) ile analizi yapılarak safsızlık oranları ve özellikle ısıtma dayanımları tespit edilmiştir. TGA analizleri, 30-800 °C sıcaklıkları arasında, 10 °C/dk ısıtma hızı ve 100 ml/dk akış hızında beslenen hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, tüm CNT’lerin SEM görüntüleri de alınarak incelenmiştir. İnce filmlerin kristal yapısı, XRD (Philips PW-3710) cihazında CuK α radyasyon kaynağı ($\lambda=0.15406$ nm) ile $2\theta=20-90^\circ$ aralığında incelenmiştir. Optik geçirgenlik, UV-Vis Spektrofotometresi (Agilent 8453) ile 280-1100 nm dalga boyu aralığında ölçülmüştür.

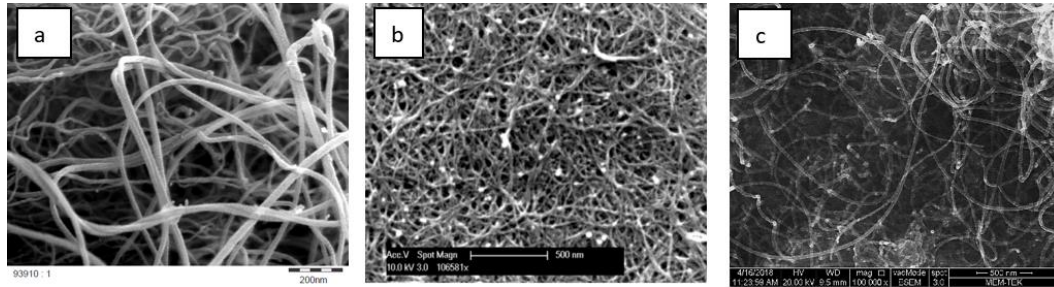
Tüm örneklerin 5 farklı yüzey direnci ölçümü, Keithley 2400 4 nokta temaslı iletkenlik ölçüm sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Son olarak ince filmlerin yüzey özellikleri ve kalınlıkları SEM (Quanta FEG 250) görüntüleri alınarak incelenmiştir. Örnekler görüntüleri alınmadan önce Au/Pd karışımı ile kaplanmışlardır.

6. ARAŞTIRMA BULGULARI VE YORUMLANMASI

Bu bölümde öncelikle kullanılan CNT'lerin karakterizasyonu, sonrasında ise üretilen ITO ve CNT-ITO ince filmlerin sonuçları ve yorumları verilmiştir.

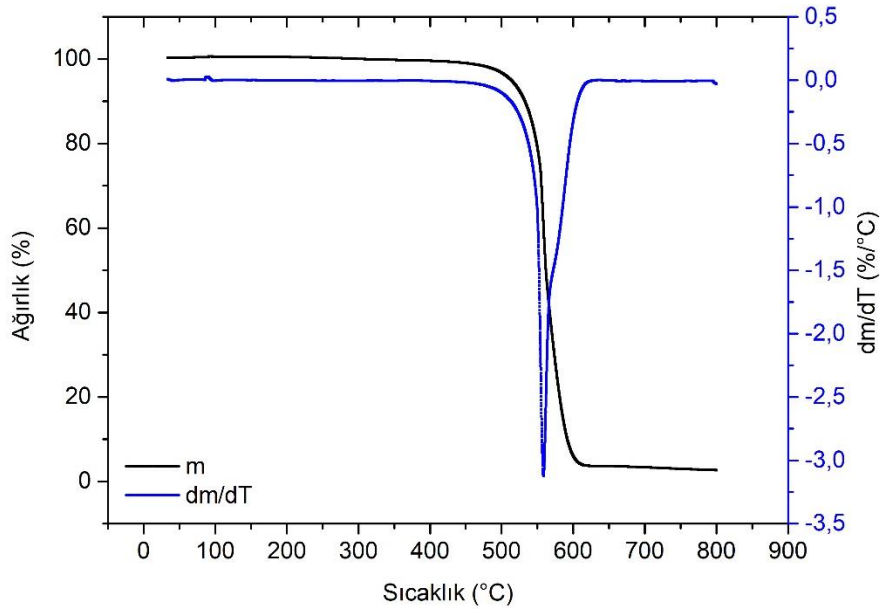
6.1 CNT'lerin Karakterizasyonu

Tez kapsamında kullanılan CNT'lerin SEM görüntüleri Şekil 6.1'de verilmiştir. SWCNT ve LSWCNT'lerin MWCNT'e göre daha ağsı bir yapıda olduğu SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. Bu CNT'ler ITO içerisine katkılандırılacağı ve elektrot uygulamalarında kullanılacağından, filmlerin geçirgenliğini ve iletkenliğini arttırmak için ısıtıl işlem uygulanması bir gerekliliktir. Amorf karbonu ve metal katalizörü yapıdan ayırmak için sıvı faz oksidasyonu oldukça verimlidir. Asit ile muamele metallerin çoğunu yapıdan uzaklaştırır ancak karbon formlarının yüzeyinde karboksil, aldehit ve diğer oksijen gruplarının oluşmasına neden olur. Genellikle kullanılan oksidantlar; HNO_3 , $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ karışımı ve KMnO_4 'tür. Yapıya fonksiyonel grupların bağlanması istenmeyen bir durum olduğunda ise daha çok HCl tercih edilir [92, 93]. Bu çalışmada, üretilen ve satın alınan nanotüpler, $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ karışımı ile muamele edilerek hem yapıda kalan katalizörler uzaklaştırılmış hem de fonksiyonel grupların oluşması ile CNT'lerin hidrofilik çözelti içerisinde daha kolay dispers edilmesi sağlanmıştır.



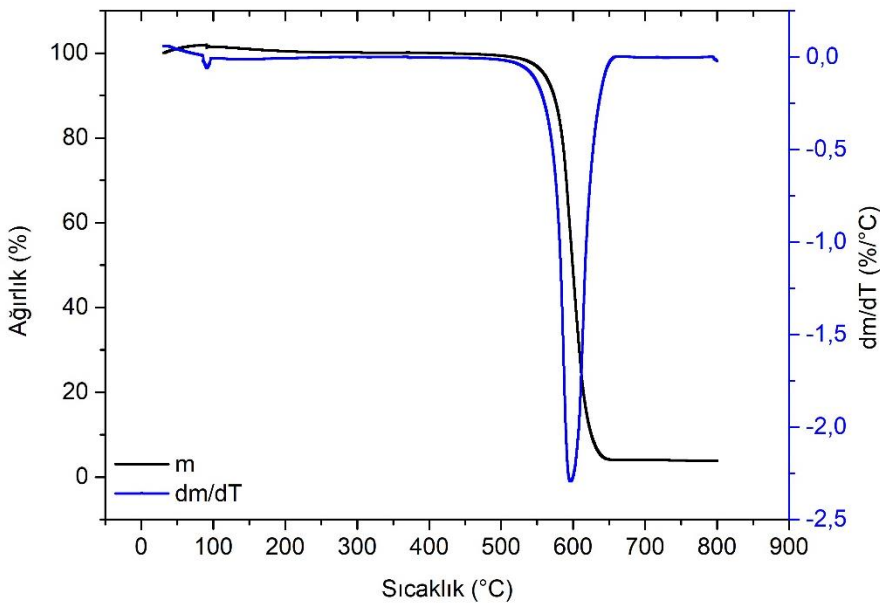
Şekil 6.1 : CNT'lerin SEM görüntüleri: (a) MWCNT, (b) SWCNT, (c) LSWCNT.

Şekil 6.2'de MWCNT numunesine ait TG ve türevsel termogravimetrik (DTG) analizleri verilmiştir. Şekil 6.2'den de görülebileceği üzere MWCNT'lerin en büyük ağırlık değişimi 550°C 'de meydana gelmiştir.



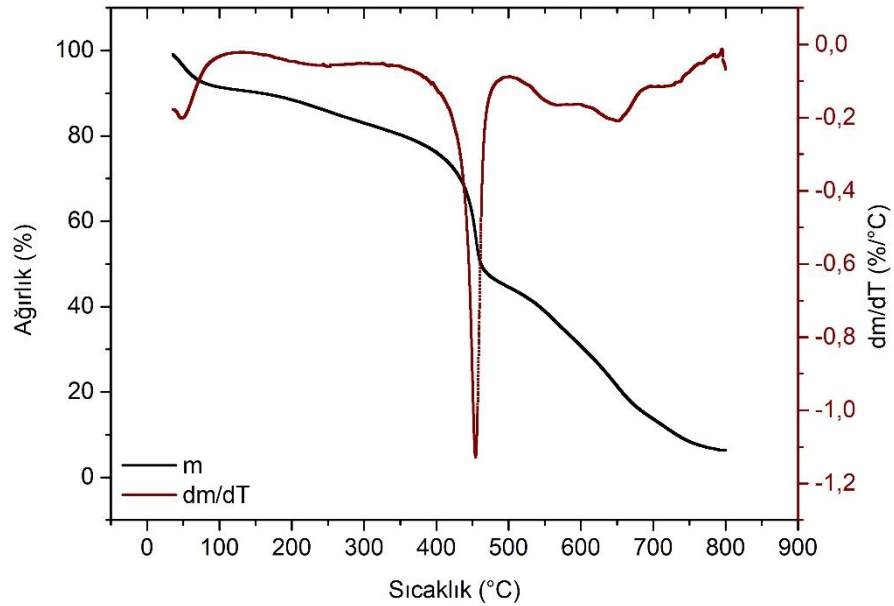
Şekil 6.2 : MWCNT’lerin termogravimetrik analizi.

Asit ile muamele sonrasında elde edilen fonksiyonelleştirilmiş MWCNT (F-MWCNT) numunesine ait TG ve DTG analizleri ise Şekil 6.3’te verilmektedir. F-MWCNT numunesinin en büyük ağırlık değişimi 600 °C’de gerçekleşmiştir. Şekil 6.2 ve 6.3’ten elde edilen sonuçlara göre, 200-400 °C aralığında bozunan amorf karbona malzeme içerisinde rastlanmamıştır ve MWCNT numunesinin ısıl dayanımında 50 °C’lık bir artış gözlenmiştir. Ayrıca fonksiyonelleştirme işlemi sonucunda CNT’lerin ısıl dayanımında bir artış olması ince filme uygulanan 500-600°C arası ısıl işlem aşamasında daha düzgün bir kristal yapı elde edilmesi için avantaj sağlamıştır.



Şekil 6.3 : F-MWCNT’lerin termogravimetrik analizi.

SWCNT ve $\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{SO}_4$ karışımı ile muamele edilerek elde edilen fonksiyonelleştirilmiş SWCNT (F-SWCNT) numunelerine ait TG ve DTG analizleri Şekil 6.4 ve 6.5'te verilmektedir. Numunelerde amorf karbon bulunmadığı 400 °C öncesinde bir bozunma olmamasından anlaşılmaktadır. DTG eğrilerinde fonksiyonelleştirme sonrası 650-700 °C aralığında belirginleşen pik, yapıya oksitli grupların bağlanmasından kaynaklanmaktadır. Çünkü fonksiyonelleştirme sonrasında, piklerin genişlemesi, daralması, şiddetinin artması veya çoklu pik oluşumu gözlenebilmektedir [94]. SWCNT'lerin ısıl dayanımı, Şekil 6.4'te DTG eğrisinden yararlanılarak 450 °C olarak belirlenmiştir. MWCNT numuneleri ile karşılaştırıldığında ısıl dayanımı daha düşüktür. Ancak, asit ile muamele sonrasında ısıl dayanım 560 °C'ye yükselmiştir.

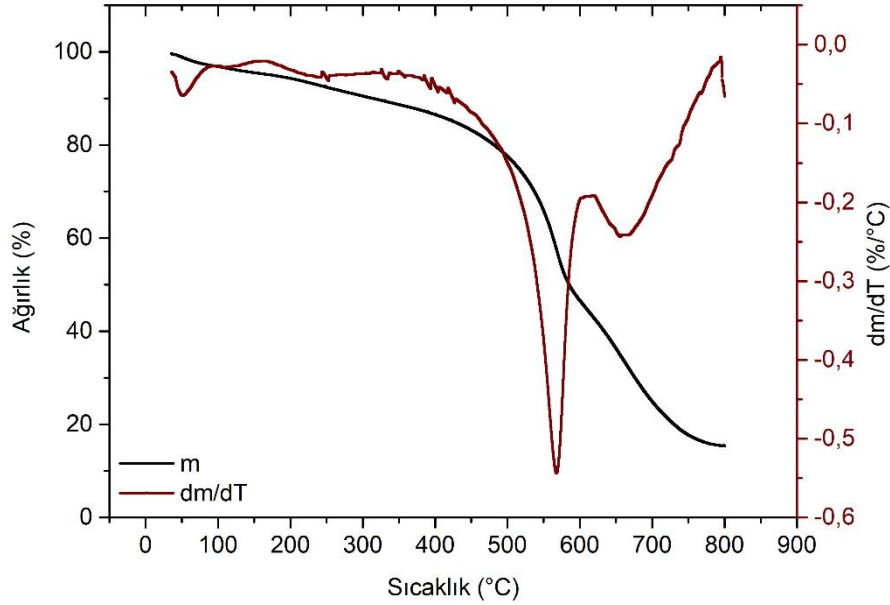


Şekil 6.4 : SWCNT'lerin termogravimetrik analizi.

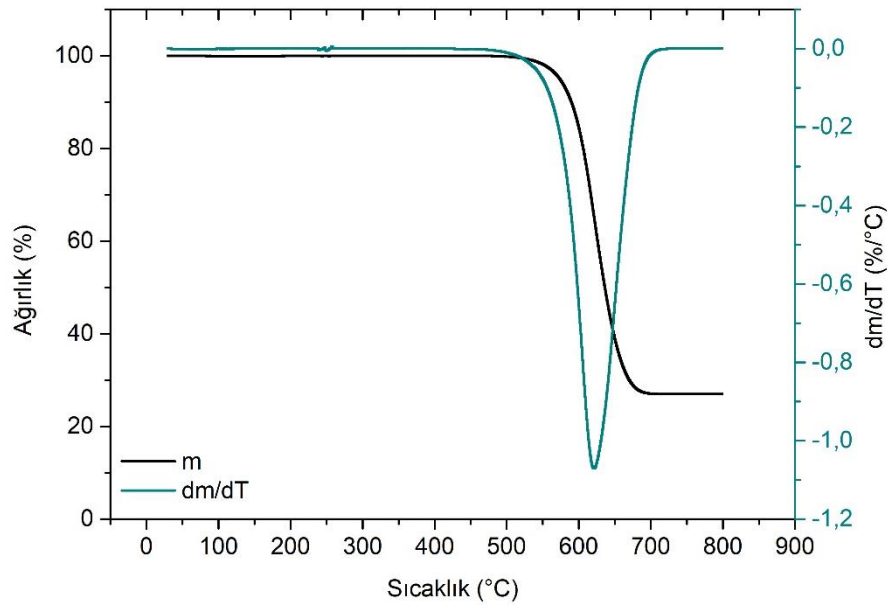
MWCNT ve SWCNT'lerden farklı olarak laboratuvarında üretilen LSWCNT'lere sadece bir kere fonksiyonelleştirme işlemi uygulanmıştır. Çünkü satın alınan numuneler saflaştırma işleminden geçirildikten sonra satışa sunulmaktadır.

Şekil 6.6'dan görüldüğü gibi LSWCNT'lerin üretimi %73 verim ile gerçekleştirilmiştir. Laboratuvarımızda üretilen nanotüplerin ısıl dayanımı, Şekil 6.6'daki DTG eğrisinden 620 °C olarak belirlenmiştir. Bu ısıl dayanım değerinin sırasıyla 550 ve 450 °C'de oksidasyon piki veren MWCNT ve SWCNT ticari numunelere kıyasla oldukça iyi olduğu anlaşılmaktadır. LSWCNT'lerin oksidasyon pikinin tek fazda gerçekleşmesinden yola çıkılarak malzemenin saf olduğu ve farklı

karbon yapıları içermediği görülmektedir [93]. Katalizör oranının yüksek olması CVD yöntemi ile üretilmesinden kaynaklanmaktadır. Ancak, bilindiği üzere metal katalizörler asit içerisinde çözünerek yapıdan uzaklaştırılabilmektedir.



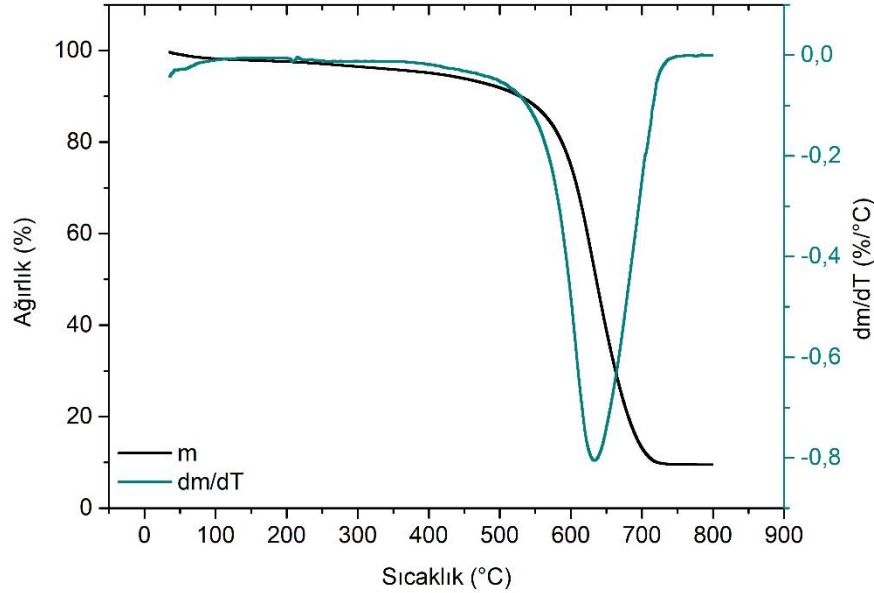
Şekil 6.5 : F-SWCNT'lerin termogravimetrik analizi.



Şekil 6.6 : LSWCNT'lerin termogravimetrik analizi.

Şekil 6.7'de fonksiyonelleştirilmiş LSWCNT (F-LSWCNT) numunenin TG ve DTG analizleri verilmiştir. Fonksiyonelleştirme sonrası ısıl dayanım 630 °C'ye yükselmiştir. Ayrıca nanotüplerin saflığı %90,5 olarak ölçülmüştür. Şekil 6.6 ve 6.7'de gösterilen TG eğrileri dikkate alındığında LWCNT'lerin saflığının %23

oranında arttığı görülmektedir. Asit ile muamele sonrasında saflık deresi %95'in üzerine çıkabilmektedir. Ancak daha önce de belirtildiği üzere nanotüplere bağlanan fonksiyonel grupların oluşumunu sınırlandıran HCl gibi bir asit tercih edilmelidir.



Şekil 6.7 : F-LSWCNT'lerin termogravimetrik analizi.

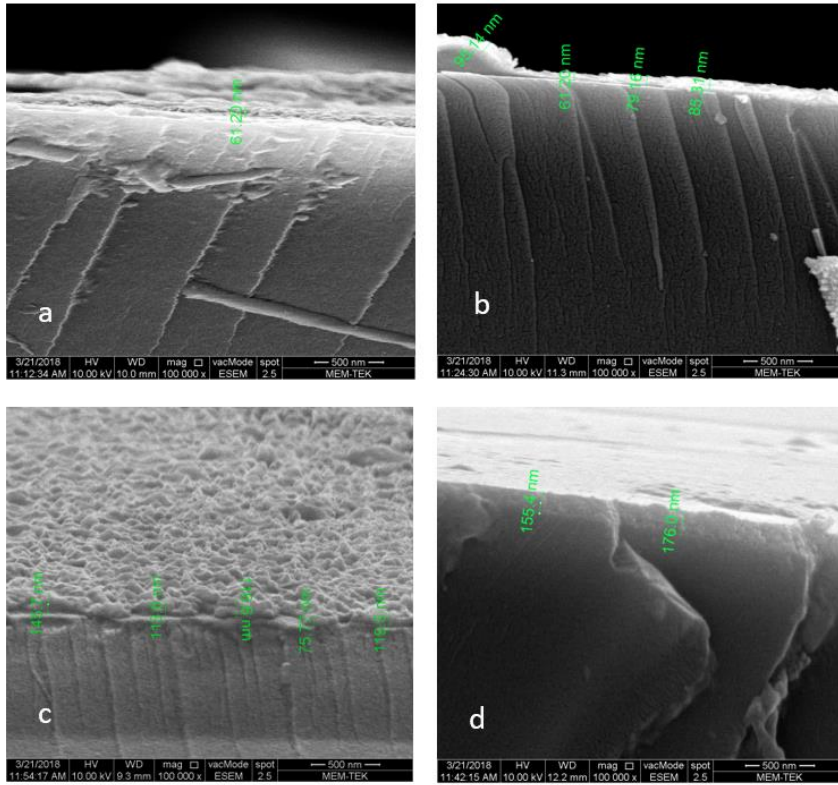
Sonraki bölümlerde, fonksiyonelleştirilmiş yani ısı dayanımı iyileşmiş CNT'ler kullanılmıştır. Dolayısı ile ince film uygulamalarında MWCNT-ITO, SWCNT-ITO ve LSWCNT-ITO hibrit elektrot adlandırılmaları geçtiğinde, kullanılan CNT'lerin fonksiyonelleştirilmiş olduğu bilinmelidir.

6.2 İnce Filmlerin Karakterizasyonu

Karakterizasyon çalışmaları kapsamında; ITO ince filmin optimizasyonu, MWCNT-ITO, SWCNT-ITO ve LSWCNT-ITO hibrit elektrotların yüzey direnci, optik özellikleri, SEM görüntüleri, XRD sonuçları ve çoklu lineer regresyon uygulanarak elde edilen varyans analizi çıktıları verilmektedir.

6.2.1 ITO ince filmler

ITO ince filmlerin hazırlanması aşamasında öncelikle kalınlığın yüzey direncine olan etkisi incelenmiştir. 1, 3, 5 ve 7 kaplama sonrasında 550 °C'de 60 dakika süre ile ısıtılma işlemi gören örneklerin kalınlıkları SEM'de 100.000x büyütme ile kesit görüntüleri (Şekil 6.8) alınarak belirlenmiştir. Kalınlıklar, 1, 3, 5 ve 7 kaplama için sırası ile ortalama 61,20, 82,24, 115,6 ve 165,7 nm olarak ölçülmüştür.

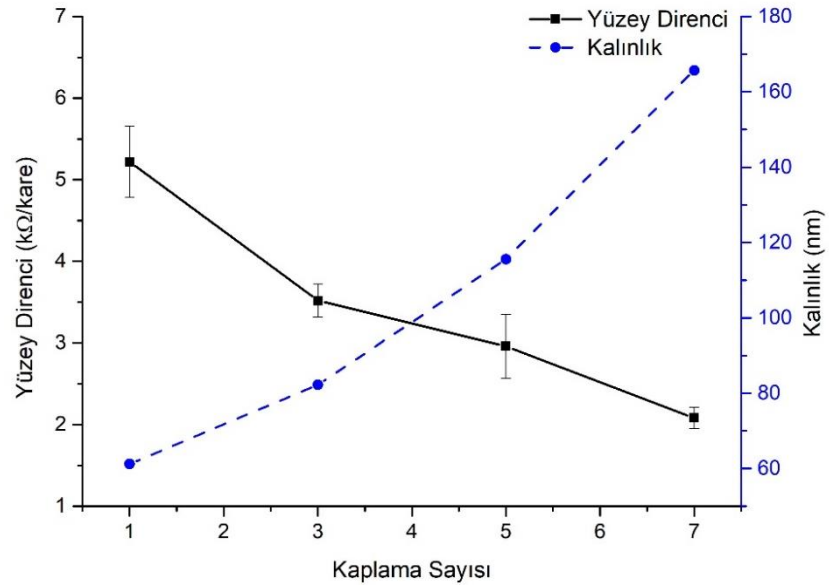


Şekil 6.8 : Farklı kaplama sayılarındaki ITO filmlerin kalınlıkları (SEM, kesit görüntüleri, 100.000x büyütme): (a) 1, (b) 3, (c) 5 ve (d) 7 kaplama.

Kaplama sayısı arttıkça film kalınlıkları artmış ve buna bağlı olarak da yüzey direnci azalmıştır. Bu parametreler arasındaki ilişki Şekil 6.9’da verilmektedir. Yüzey direnci belirlenirken alınan 5 ölçümün standart sapması (SS) ve standart hatası (SH) Denklem 6.1 ve 6.2’ye [95] göre hesaplanmış ve Şekil 6.9’da hata barları olarak gösterilmiştir. Eşitliklerde; N ölçüm sayısını, $\bar{x}$ ise ölçümlerin ortalama değerini göstermektedir. Yüzey direncinin en düşük olduğu değer 7 kaplama için elde edilmiştir ve sonraki deneylerde kaplama sayısı 7 olarak seçilmiştir. Daha fazla kaplama ile daha düşük yüzey direnci değerlerine ulaşılabilir, ancak uygulanabilirliği dikkate alındığında üretim süresini oldukça uzatmaktadır. Ayrıca, belirli bir kaplama sayısından sonra yüzeyde çatlaklar oluşabilmektedir.

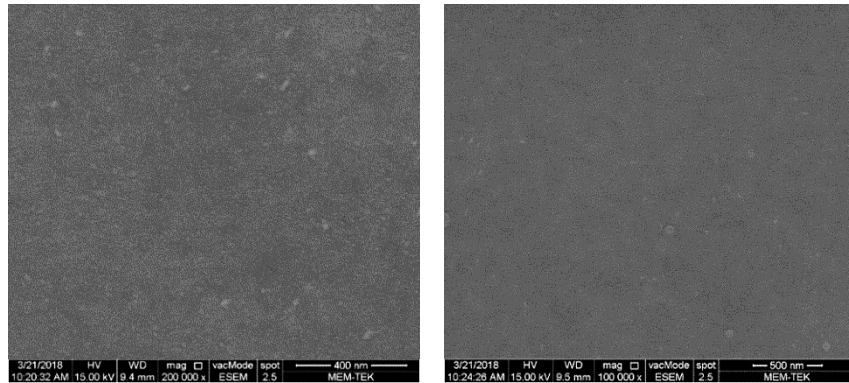
$$SS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (6.1)$$

$$SH = \frac{SS}{\sqrt{N}} \quad (6.2)$$



Şekil 6.9 : ITO filmlerin kalınlık ve yüzey direnci değişimi.

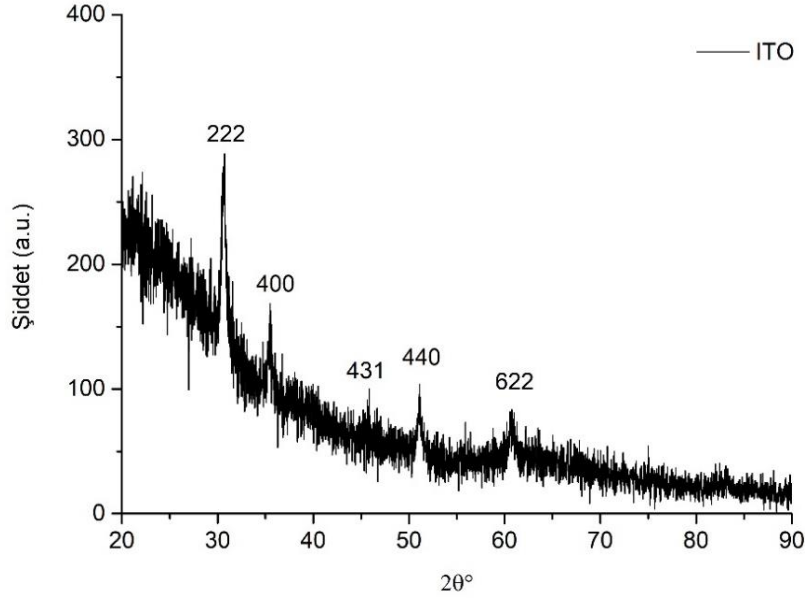
500 °C’de 60 dakika süre ile 7 kez kaplanmış ITO ince filmin 200.000 ve 100.000x büyütmede SEM görüntüleri Şekil 6.10’da verilmektedir. ITO filmin homojen bir şekilde altlık üzerinde dağıldığı bu görüntülerden anlaşılmaktadır.



Şekil 6.10 : ITO filmlerin 200.000x (sol) ve 100.000x (sağ) büyütmede SEM görüntüsü.

550 °C’de 1 saat süre ile ısıtıl işlem gören ITO filmine ait XRD grafiği Şekil 6.11’de verilmiştir. ITO filmlerde karşılaşılan en belirgin 2θ değerleri; yaklaşık 21, 30, 35, 50 ve 60°’de oluşan sırasıyla (211), (222), (400), (440) ve (622) yönelimindeki piklerdir. In₂O₃ kristalin tercihli yönelimi (111) veya (100) düzlemlerindedir. XRD deseninde 30 ve 35°’de görülen (222) ve (400) düzlemleri kübik yapının karakteristik pikleridir ve üretilen ITO, kübik biksbit yapıdadır. SnO veya SnO₂’ye ait bir pike rastlanmaması kalay atomlarının ITO çözeltisinde iyi bir şekilde çözündüğünün ve In₂O₃ kristal yapı içerisinde düzgün bir şekilde katkılandırıldığına

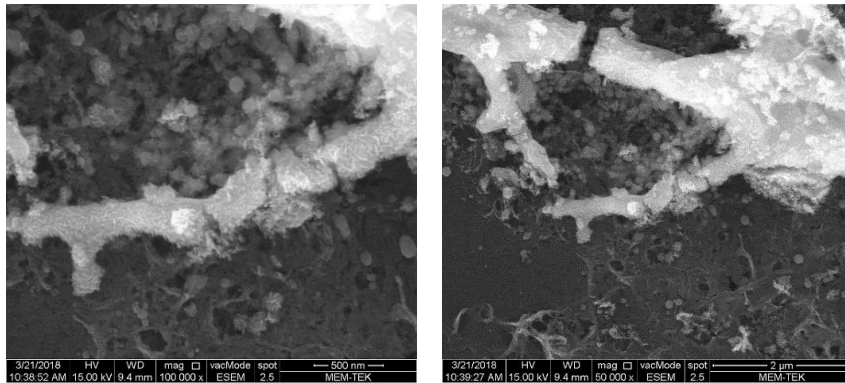
göstergesidir [96]. Ortalama kristal boyutu, Denklem 2.5'te verilen Debye-Scherrer eşitliğine göre en şiddetli pik olan (222) düzlemi için hesaplanmış ve 30,86 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 6.11 : ITO ince filmin XRD deseni.

6.2.2 MWCNT-ITO hibrit ince filmler

0,1 g/L derişime sahip MWCNT katkılandırılmış ve 500 °C'de 1 saat ısıt işlem görmüş MWCNT-ITO hibrit ince filmlerin 100.000 ve 50.000x büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 6.12'de verilmektedir. Ölçümler sırasında nanotüplerin homojen bir şekilde dağılmadığı ve bulunduğu bölgede ITO parçacıklarının topaklanmasına neden olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni, hem çözelti hazırlama sırasında hem de film üretiminde MWCNT dispersiyonunun istenilen şekilde gerçekleştirilememesidir.



Şekil 6.12 : MWCNT-ITO filmlerin 100.000x (sol) ve 50.000x (sağ) büyütmede SEM görüntüsü.

ITO referans elektrot ve MWCNT-ITO hibrit elektrotlara uygulanan ısıtım işlem koşullarına bağılı olarak belirlenen ortalama yüzey direnci değerleri Çizelge 6.1’de verilmektedir. Katkılandırılan nanotüp ve uygulanan ısıtım işlem koşulları deneysel çalışmalar bölümünde de belirtildiği gibi 2³ faktöriyel tasarımın alt ve üst değerleridir. Çizelgeden de anlaşıldığı gibi ısıtım işlem süresi ve sıcaklığını arttırmak yüzey direncinin düşmesini sağlamıştır. Ancak katkılandırılan nanotüp miktarı tam tersi bir etki yapmıştır. Bunun nedeni MWCNT’lerin SEM görüntülerinden (Şekil 6.12) açık bir şekilde anlaşılabacağı üzere nanotüplerin beklendiği gibi yapıya yerleşememesi ve kırılmasıdır.

Çizelge 6.1 : ITO ve MWCNT-ITO filmlere uygulanan ısıtım işlem koşulları.

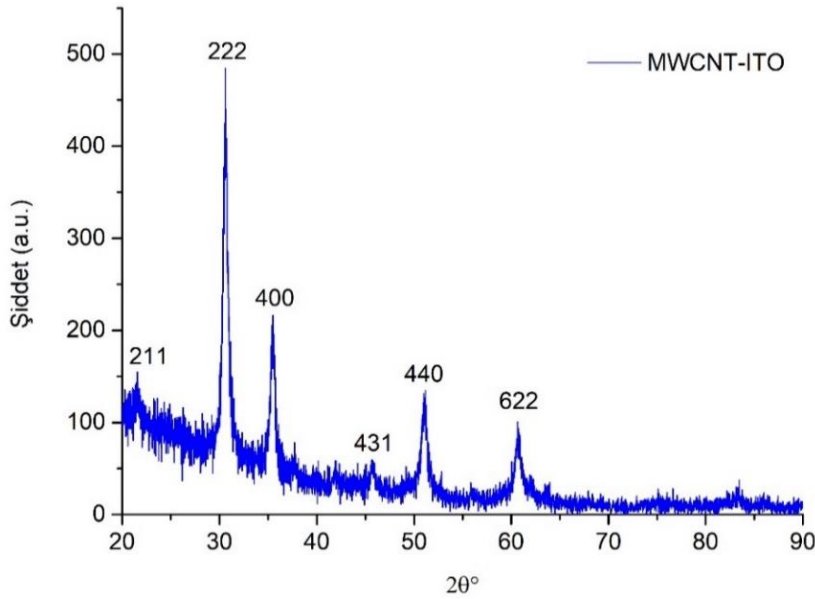
Örnek	MWCNT katkılandırma (g/L)	Isıtım işlem sıcaklığı (°C)	Isıtım işlem süresi (dakika)	Yüzey direnci (kΩ/kare)
ITO	-	500	30	9,88
MWCNT-ITO	0,05	500	30	7,94
MWCNT-ITO	0,1	500	30	9,20
ITO	-	500	60	9,16
MWCNT-ITO	0,05	500	60	7,50
MWCNT-ITO	0,1	500	60	7,48
ITO	-	550	30	7,86
MWCNT-ITO	0,05	550	30	5,58
MWCNT-ITO	0,1	550	30	5,88
ITO	-	550	60	3,93
MWCNT-ITO	0,05	550	60	3,46
MWCNT-ITO	0,1	550	60	4,20

Katkılandırılan nanotüp ve uygulanan ısıtım işlem koşullarının etkileri 2³ faktöriyel tasarıma göre istatistiksel olarak da verilmiştir. Minitab çoklu lineer regresyon sonuçları, bu yorumları doğrular niteliktedir. Çoklu lineer regresyon sonuçları ekler bölümündeki Şekil A.1’de verilmiştir. Yapılan analizler %95 güven aralığı için gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle, “P” değerlerinin 0,05’ten küçük olması gerekmektedir. İlk olarak, parametrelerin ayrı ayrı ve ortak etkileri birlikte incelendiğinde, hiçbir parametreden olumlu sonuç alınamamıştır. Ancak, bu durum parametreler arası etkileşimin yüzey direnci üzerinde bir etkisi olmamasından kaynaklanmaktadır. Varyans analizi sonucunda ortak etkilerin ihmal edilebilecek boyutlarda olduğu belirlendikten sonra; parametrelerin ayrı ayrı etkileri hesaba

katılarak 6.3 Eşitliği türetilmiştir. Elde edilen eşitlikte, “T” ısıtma işlem sıcaklığı (°C), “t” ısıtma işlem süresi (dakika), “c” katkılanan CNT konsantrasyonu (g/L) ve “y” yüzey direncini (kΩ/kare) temsil etmektedir. Eşitlik 6.3’e göre, en büyük katsayıya sahip olan sıcaklık parametresi, yüzey direncini en çok etkileyen faktördür. Bunun yanı sıra, ısıtma işlem süresi de ince film yüzey direncini etkilemektedir. Negatif işaretlerinden dolayı, hem sıcaklığın hem de sürenin artması yüzey direncinin düşmesini sağlamaktadır. Konsantrasyon etkisi daha düşük olmakla birlikte, MWCNT’lerin düşük konsantrasyonda ITO’ya katkılanması ile film yüzey direncinin düştüğü bulgusu elde edilmiştir. İstatistiksel değerlendirmeye göre en iyi sonuç, 0,05 g/L derişime sahip MWCNT ile katkılanmış 550 °C’de 1 saat süre ile ısıtma işlem görmüş ve 3,46 kΩ/kare yüzey direncine sahip ITO film ile elde edilmiştir. Şekil A.1’de R² değeri %97 olarak verilmiştir. Ayrıca, %94,8 olarak belirlenen düzeltilmiş R² değerinin R²’ye yakın olması ve bu yakınlığın ortak etkilerin elimine edilmesi sonrasında artması ise denklemin doğruluğunun yüksek olduğunu göstermektedir.

$$y = 6,41 - 1,63T - 0,745t + 0,285c \quad (6.3)$$

0,1 g/L derişime sahip MWCNT ile katkılama ve 550 °C’de 1 saat ısıtma işlem sonrasında ITO filmin XRD desenine göre pik şiddetlerinin arttığı Şekil 6.13’te görülmektedir.

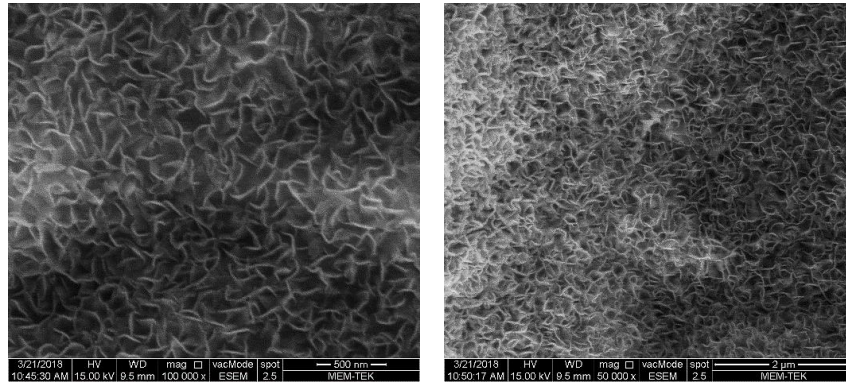


Şekil 6.13 : MWCNT-ITO ince filmin XRD deseni.

Pik şiddetlerinin artması ve ITO'nun kübik biksbit yapısının bozulmaması; katkılandırmanın kafes yapısına zarar vermediğinin, aksine kristallenmeyi iyileştirdiğinin bir göstergesidir. Buna ek olarak, ITO X-ışını kırınım deseninde 22 ve 46°'de (211) ve (431) yönelimindeki piklerin belirginleşmesi de daha iyi bir kristal yapı elde edildiğini göstermektedir [42, 97]. Debye-Scherrer eşitliğine göre (222) piki baz alınarak ortalama kristal boyutu hesaplanmış ve 34,29 nm olarak bulunmuştur. Kristal boyutunun büyümesindeki temel etkinin MWCNT'lerin neden olduğu kümelenmeden kaynaklandığı düşünülmektedir.

6.2.3 SWCNT-ITO hibrit ince filmler

0,1 g/L derişime sahip SWCNT ile katkılandırılmış ve 500 °C'de 1 saat ısıt işlem görmüş SWCNT-ITO hibrit elektrotların 100.000 ve 50.000x büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 6.14'te verilmektedir. Çözelti hazırlama aşamasında SWCNT'lerin, MWCNT'lere göre çözelti içerisindeki dispersiyonu daha kolay gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle SWCNT'ler film yüzeyinde de homojen bir şekilde dağılmıştır. Aynı zamanda, katkılandırma sonucunda ITO'nun nanotüpler ile birlikte silindirik yapılar olarak kristallendiği gözlenmiştir.



Şekil 6.14 : SWCNT-ITO filmlerin 100.000x (sol) ve 50.000x (sağ) büyütmede SEM görüntüleri.

ITO referans elektrot ve SWCNT-ITO hibrit elektrotlara uygulanan ısıt işlem koşullarına bağlı olarak ortalama yüzey direnci ölçüm sonuçları Çizelge 6.2'de verilmektedir. Çizelge incelendiğinde, ana parametrelerin her biri arttıkça yüzey direncinin düştüğü görülmektedir. ITO referans elektroda kıyasla yüzey direnci iyileştirilmiş hibrit elektrotların oluşturulmasını, nanotüplerin yüksek elektriksel iletkenliği sağlamaktadır. Katkılandırılan nanotüp ve uygulanan ısıt işlem koşulları

2³ faktöriyel tasarımın alt ve üst değerleridir ve bu koşulların etkileri 2³ faktöriyel tasarıma göre istatistiksel olarak da verilmiştir.

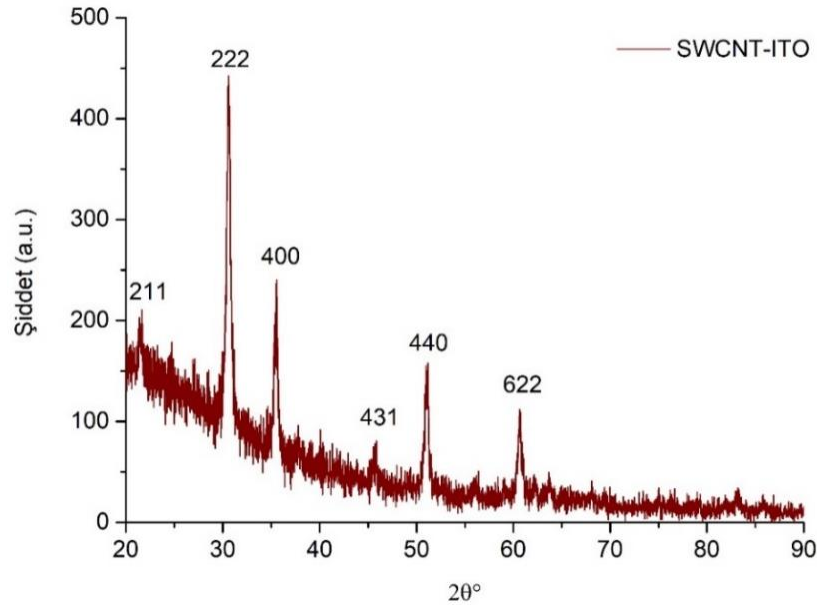
Çizelge 6.2 : ITO ve SWCNT-ITO filmlere uygulanan ısıtıl işlem koşulları.

Örnek	SWCNT katkılandırma (g/L)	Isıl işlem sıcaklığı (°C)	Isıl işlem süresi (dakika)	Yüzey direnci (kΩ/kare)
ITO	-	500	30	9,88
SWCNT-ITO	0,05	500	30	7,14
SWCNT-ITO	0,1	500	30	5,26
ITO	-	500	60	9,16
SWCNT-ITO	0,05	500	60	5,36
SWCNT-ITO	0,1	500	60	4,94
ITO	-	550	30	7,86
SWCNT-ITO	0,05	550	30	3,90
SWCNT-ITO	0,1	550	30	3,38
ITO	-	550	60	3,93
SWCNT-ITO	0,05	550	60	2,96
SWCNT-ITO	0,1	550	60	2,48

Şekil A.2’de belirtilen Minitab çoklu lineer regresyon sonuçlarına göre, parametrelerin ortak etkilerinin hesaba katılmaması, denklemin doğruluğunu arttırmaktadır. Sırasıyla %98,5 ve %89,3 olarak belirlenen R² ve düzeltilmiş R² değerleri, ortak etkiler ihmal edildikten sonra %95,4 ve %92 olacak şekilde birbirine yaklaşmıştır. %95 güven aralığı için gerçekleştirilen çoklu regresyon analizinde “P” değerlerinin 0,05’ten küçük olması gerekmektedir. Bu koşulu sağlayan parametrelerin sıcaklık ve süre olduğu Şekil A.2’de ana parametrelerin etkisinin incelendiği durumda görülmektedir. Analiz sonucu elde edilen eşitlikte (6.4) “T” ısıtıl işlem sıcaklığı (°C), “t” ısıtıl işlem süresi (dakika), “c” katkılandırılan CNT konsantrasyonu (g/L) ve “y” yüzey direncini (kΩ/kare) temsil etmektedir. Bu eşitliğe göre, yüzey direncini düşürmek için en etkili yol sıcaklığın artırılmasıdır. Süre ve konsantrasyonun artırılması da direncin düşmesinde olumlu sonuç vermektedir, ancak etkileri sıcaklığa göre daha kısıtlıdır. İstatistiksel değerlendirmeye göre en iyi sonuç, 2,48 kΩ/kare yüzey direncine sahip, 0,1 g/L derişime sahip SWCNT ile katkılandırılmış ve 550 °C’de 1 saat ısıtıl işlem görmüş numune ile elde edilmiştir.

$$y = 4,43 - 1,25T - 0,493t - 0,412c \quad (6.4)$$

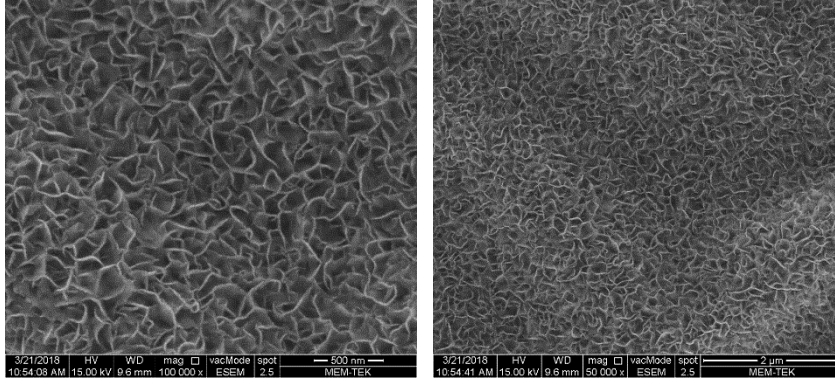
Şekil 6.15'te 0,1 g/L derişime sahip SWCNT ile katkılandırılmış ve 550 °C'de 1 saat süre ile ısıtılmış SWCNT-ITO ince filme ait X-ışını kırınım deseni verilmiştir. SEM görüntülerinde ITO'dan farklı olarak SWCNT-ITO filmlerin ağırs bir görünümde olması kristal yapının farklı olabileceğini düşündürmesine rağmen, XRD grafiğinde ITO'da gözlenen (200), (400), (440) ve (622) düzlemlerindeki piklerin varlığı belirlenmiştir. ITO filmlere göre pik şiddetlerinin artması daha iyi bir kristal yapı elde edildiğini göstermektedir. Ayrıca, (211) ve (431) yönelimindeki piklerin belirginleşmesi de kristallenmenin iyileştirildiğini desteklemektedir [42, 97]. Debye-Scherrer eşitiğine göre (222) yönelimi baz alınarak hesaplanan ortalama kristal boyutu 21,43 nm olarak bulunmuştur. Ortalama kristal boyutunun azalması, çok küçük çaptaki (1,55 nm) SWCNT'lerin yapıya katkılandırılması ve ITO ile birlikte kristallenmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.15 : SWCNT-ITO ince filmin XRD deseni.

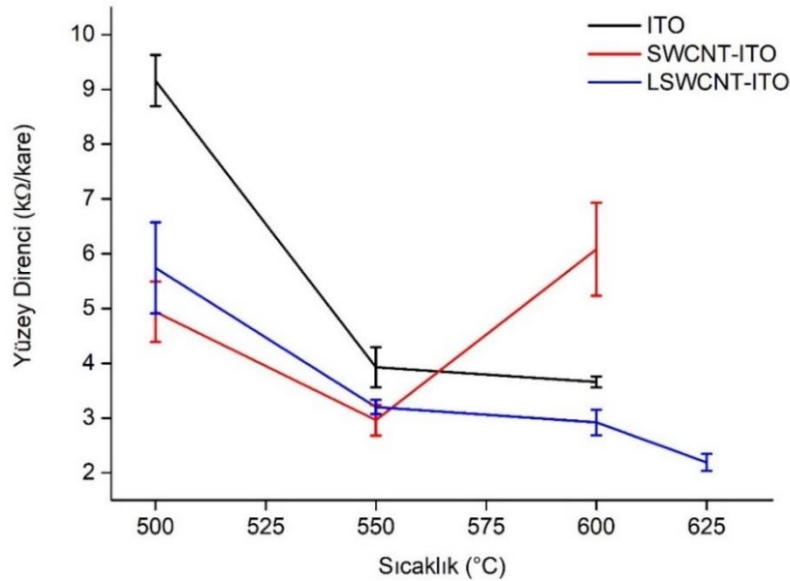
6.2.4 LSWCNT-ITO hibrit ince filmler

0,1 g/L derişime sahip LSWCNT ile katkılandırılmış ve 500 °C'de 1 saat ısıtılmış LSWCNT-ITO hibrit ince filmlere ait SEM görüntüleri Şekil 6.16'da verilmektedir. Laboratuvarıda üretilen nanotüplerin, ticari SWCNT'ler ile aynı yüzey özelliklerine sahip olduğu görülmektedir. ITO çözeltisi içerisinde LSWCNT'lerin homojen olarak dağılımı ultrasonik karıştırıcı ile kolaylıkla sağlanmıştır. Bu nedenle, filmin tüm yüzeyde silindirik oluşumlar bulunmaktadır.



Şekil 6.16 : LSWCNT-ITO filmlerin 100.000x (sol) ve 50.000x (sağ) büyütmede SEM görüntüsü.

SWCNT-ITO ince filmler ile elde edilen en iyi sonuç göz önünde bulundurularak, 0,1 g/L derişime sahip LSWCNT'lerin ITO içerisine katkılılandırıldığı koşullar incelenmiştir. Ancak, üretilen nanotüpler Şekil 6.7'den görüleceği gibi daha yüksek sıcaklığa dayanabildiğinden 500, 550, 600 ve 625 °C'de 1 saat ısıt işlem uygulanarak LSWCNT-ITO ince filmlerin referans ITO ve ticari SWCNT ile katkılılandırılmış ITO'ya göre yüzey direncindeki değişimler incelenmiştir (Şekil 6.17).

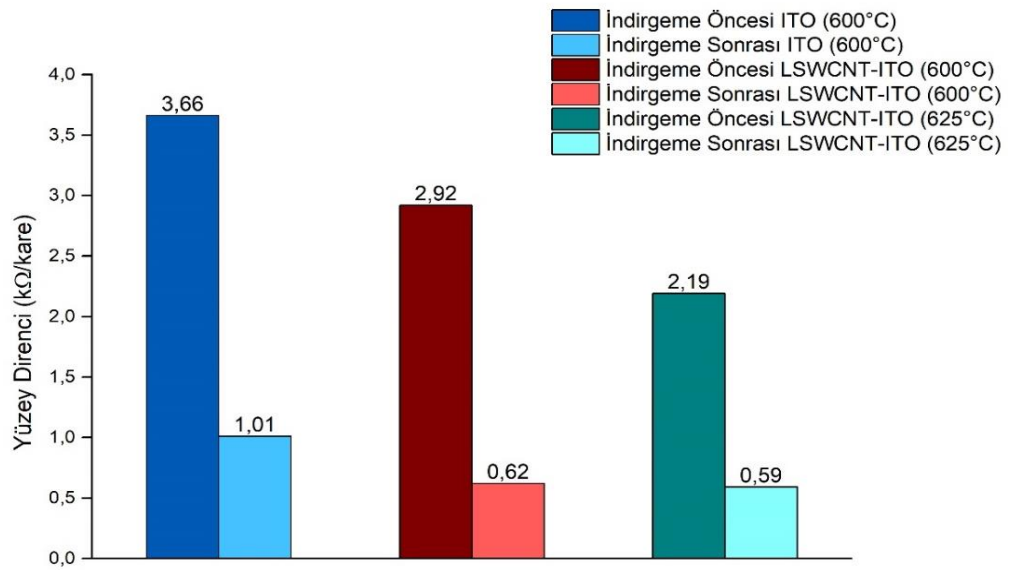


Şekil 6.17 : ITO, SWCNT-ITO ve LSWCNT-ITO ince filmlerin sıcaklığa bağlı yüzey direnci değişimi.

Şekil 6.17'den görüldüğü üzere, sıcaklık artışına bağlı olarak ITO ince filmlerin yüzey direnci azalmaktadır. Fonksiyonelleştirilmiş SWCNT'lerin ısıt dayanımının 560 °C olduğu daha önceden DTG eğrisi yardımıyla belirlenmiştir. Bu nedenle, SWCNT-ITO filmlerde 550 °C'den sonra yüzey direnci SWCNT'lerin yapıdan uzaklaşması nedeniyle artmıştır. 600 °C'de ısıt işlem uygulanan SWCNT-ITO

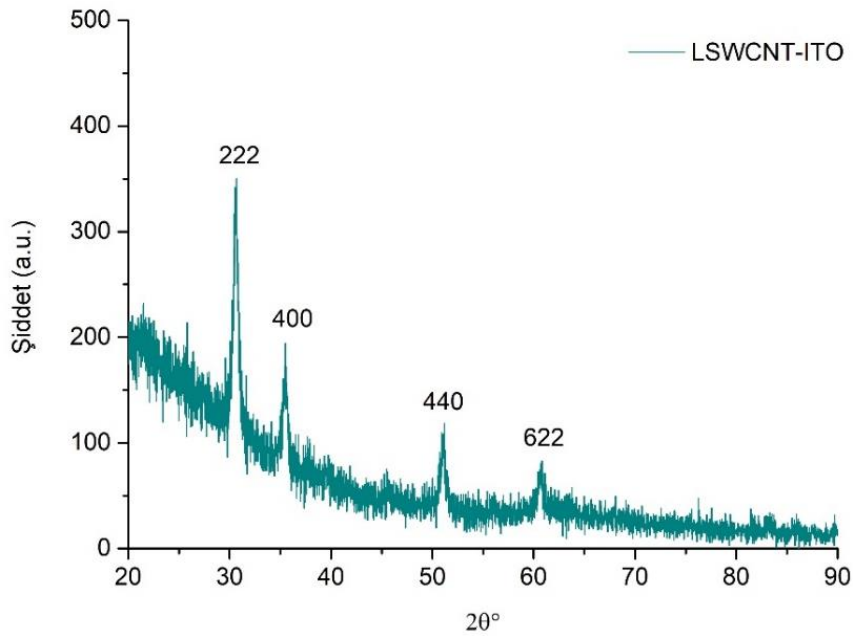
numunesindeki hata barının büyük olması da bu durumu doğrulamaktadır; yüzeyden uzaklaşan SWCNT'ler film homojenizasyonunu değiştirdiğinden, yüzey direnci ölçümlerinde standart hata artmıştır. LSWCNT-ITO hibrit elektrotların, ITO ile benzer bir karakteristiğe sahip olduğu görülmektedir. Daha önceki çalışmalarımızda ITO'nun 600 °C'den sonra yüzey direncinde artış gözlemlendiği için daha yüksek sıcaklıkta ısıtılma işlemi uygulanmamıştır. Bunun yanı sıra, DTG eğrisine göre ısıtılma dayanımı 630 °C olarak belirlenen LSWCNT'lerin 625 °C'deki dayanımı incelenmiş ve yüzey direncinin diğer verilere göre daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. LSWCNT-ITO hibrit ince filmlerin 2,19 k Ω /kare yüzey direnci ile en iyi numune olması LSWCNT'lerin kristal yapıda kaldığının bir göstergesidir. Bu numuneye ait standart hata incelendiğinde, hata barının oldukça düşük olması, LSWCNT'lerin yüzeyde homojen olarak dağıldığını da göstermektedir.

Elektrot olarak kullanılmadan önce yüzey direncinin en aza indirilmesi önem taşıdığından, en iyi 3 örneğe %10 H₂ içeren Ar ortamında 300 °C'de 3 saat süre indirgeme işlemi uygulanmıştır (Şekil 6.18). İndirgen ortamdaki muameleler sonrasında 600 °C'de ısıtılma işlemi gören ITO ve LSWCNT-ITO ile 625 °C'de ısıtılma işlemi tabi tutulan LSWCNT-ITO ince filmlerin yüzey direncinde sırasıyla %72,4, %78,8 ve %73,1 oranında düşüş meydana gelmiştir. Bu azalma, hidrojen atomlarının yapıdaki oksijen boşluklarının sayısını arttırmasından kaynaklanmaktadır. İndirgen ortamda ısıtılma işlemi uygulanan ince filmlerin dirençlerinin verimli bir şekilde yaklaşık 590 Ω /kare değerine kadar azaltılabileceği tespit edilmiştir.



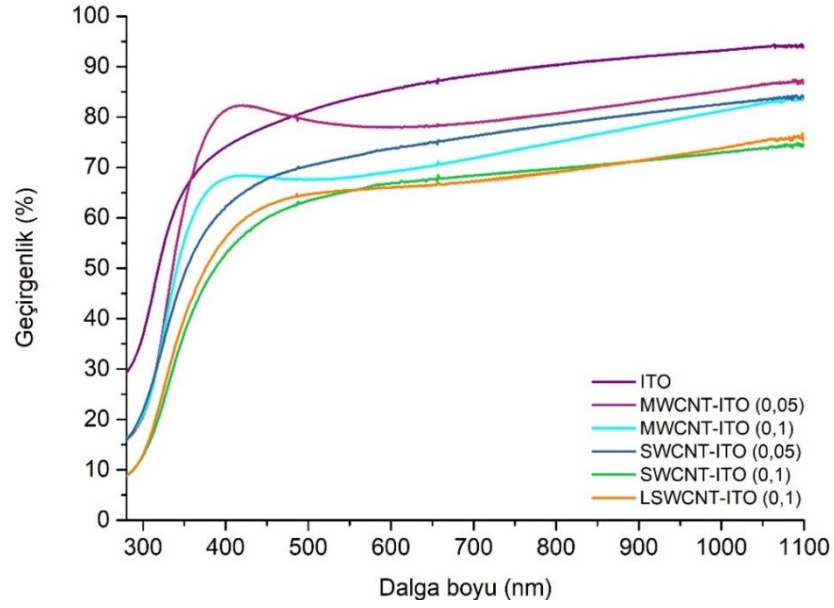
Şekil 6.18 : Hidrojen ortamında muamele sonrası yüzey direnci değişimleri.

0,1 g/L derişime sahip LSWCNT ile katkılandırılmış, 550 °C’de 1 saat süre ile ısıtılma tabi tutulmuş LSWCNT-ITO ince filmine ait X-ışını kırınım deseni Şekil 6.19’da verilmektedir. XRD grafiğinde, ITO’da gözlenen (200), (400), (440) ve (622) düzlemlerindeki pikler oluşmuştur. Pik şiddetlerinin ITO kırınım desenindekinden daha fazla olmasına bağlı olarak, LSWCNT ile katkılandırma sonucunda kristal yapının iyileştiği anlaşılmaktadır [42, 97]. LSWCNT-ITO ince filmlerde ortalama kristal boyutu Debye-Scherrer eşitliğinden yararlanılarak hesaplandığında, 23,22 nm olarak bulunmuştur. SWCNT-ITO numunesine göre kristal boyutundaki yaklaşık 2 nm’lik artışın, LSWCNT’lerin çaplarının ticari numuneden biraz daha büyük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 6.19 : LSWCNT-ITO ince filmin XRD deseni.

500 °C’de 1 saat süre ile ısıtılma işlem görmüş ince filmlerin optik geçirgenlikleri Şekil 6.20’de verilmiştir. UV-Vis sonuçları incelendiğinde, ITO ince filmler 550 nm’de %83,58 değeri ile en yüksek geçirgenliğe sahip filmlerdir. CNT ile katkılandırma sonrasında katkılandırmanın miktarına bağlı olarak geçirgenlik azalmıştır. Sırasıyla 0,05 g/L CNT derişimine sahip MWCNT-ITO ve SWCNT-ITO filmler için 550 nm’deki geçirgenlik %78,28 ve %72,10 olarak belirlenmiştir. 0,1 g/L derişime sahip nanotüpler ile katkılandırılan örneklerde ise geçirgenlik değerleri görünür bölgede, %68,04 (MWCNT-ITO), %65,35 (SWCNT-ITO) ve %65,50 (LSWCNT-ITO) olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.20 : ITO ve hibrit ince filmlerin optik geçirgenliği.

MWCNT-ITO ince filmlerin diğer katkılandırılmış filmlere göre daha yüksek geçirgenlik sergilemesinin nedeni nanotüplerin dispersiyon sırasında karşılaşılan zorluklardan dolayı filmin her bölümüne homojen dağılmamasından kaynaklanmaktadır. SWCNT ve LSWCNT filmlerin ise homojen bir şekilde yüzeyde dağılması filmin geçirgenliğinde azalmaya neden olmuştur. Diğer yandan, aynı katkılandırma miktarındaki ticari ve laboratuvarında üretilen tek duvarlı numunelerde film geçirgenliğinin yaklaşık aynı değerde olması, geçirgenliğin çok büyük oranda katkılandırma miktarına bağlı olduğunu doğrulamaktadır.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez kapsamında InCl_3 ve $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ başlangıç malzemeleri kullanılarak hazırlanan ITO, çözelti bazlı dönel kaplama yöntemi ile cam altlık üzerine kaplanmıştır. Sıcaklık ve süre açısından çeşitli ısıtım koşulları uygulanan ITO filmlerin yüzey direncini düşürmek, mekanik ve ısıtım dayanımını arttırmak amacıyla içerisine farklı CNT tipleri katkılanmıştır. Bunlar sırasıyla ticari ürünler olan MWCNT ve SWCNT, laboratuvarında CVD yöntemi ile üretilen LSWCNT'lerdir. CNT'ler ITO içerisine katkılanılmadan önce 3:1 oranındaki $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ karışımı ile muamele edilerek fonksiyonelleştirilmiştir.

Çoklu regresyon analizi ile üç ana parametre olan sıcaklık, süre ve CNT derişimi arasından hangisinin daha etkili olduğu MWCNT ve SWCNT için ayrı ayrı araştırılmıştır. 0,05 ve 0,1 g/L olmak üzere iki farklı MWCNT ve SWCNT derişimleri seçilmiştir. Sıcaklığın alt ve üst seviyeleri sırasıyla 500 ve 600 °C, ısıtım işlem süresinin seviyeleri ise 30 ve 60 dakika olarak belirlenmiştir.

7.1 Genel Sonuçlar

İlk olarak, asit ile işlem görmemiş CNT'ler ve fonksiyonelleştirilmiş CNT'ler arasındaki farklılıklar TG ve DTG eğrileri yardımıyla incelenmiştir. MWCNT'lerin 550 °C'den 600 °C'ye, SWCNT'lerin 450 °C'den 560 °C'ye, LSWCNT'lerin ise 620 °C'den 630 °C'ye ısıtım dayanımının arttığı gözlenmiştir. Örnekler arasında ısıtım dayanımı en yüksek olan numunenin CVD yöntemi ile laboratuvarında üretilen numune olduğu DTG eğrilerinden belirlenmiştir. TG eğrileri incelendiğinde, saflaştırılmış olarak alınan ticari numunelere kimyasal oksidasyon ($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ ile) işlemi sonrasında yapıya bağlı fonksiyonel grup sayısında artış meydana gelmiş ve kalan kütle miktarı artmıştır. Her ne kadar kalan kütle safsızlık olarak yorumlansa da, bu çalışmada CNT'lerin dispersiyonunu kolaylaştırmıştır.

İkinci olarak, uygun kaplama sayısının belirlenmesi için 1,3,5 ve 7 defa ITO çözeltisi ile kaplanan filmlerin SEM görüntülerinden kalınlıkları incelenmiştir. Kaplama sayısı arttıkça kalınlık da doğru orantılı olarak arttığı için yüzey direnci azalmıştır.

En düşük yüzey direnci 165,7 nm kalınlığındaki 7 defa kaplanan ITO film ile elde edilmiştir. Çözeltinin molaritesine bağlı olarak çok sayıda biriktirme işlemi uygulandığında ITO filmlerin yüzeyinde çatlaklar oluşabilmektedir. Bu nedenle, 7 kaplama ile hem istenilen kalınlık sağlandığından hem de sonraki kaplamalar yüzey homojenliğine zarar verebileceğinden daha fazla biriktirme işlemi uygulanmamıştır.

SEM görüntüleri dikkate alındığında, ITO filmlerde, partiküllerin küresel bir şekle sahip olduğu ve yüzeyin tamamına dağıldığı görülmüştür. MWCNT-ITO filmlerin 100.000 ve 50.000 büyütmedeki görüntülerinde MWCNT'lerin yüzeyde homojen olarak dağılmadığı, belirli noktalarda toplandığı ve ITO parçacıklarında da kümelenmeye sebep olduğu anlaşılmıştır. Bunun nedeni, MWCNT'lerin etanol ve asetil aseton içeren çözeltideki dispersiyonunun zorluğudur. SWCNT ve LSWCNT'lerin dispersiyonunda ise böyle bir zorlukla karşılaşılmamıştır. Bu filmlerin SEM görüntülerinden de yüzeyde tamamen yayılarak ağısı bir yapı oluşturdukları ve ITO'nun da bu ağısı yapıyla birlikte kristallendiği anlaşılmaktadır.

ITO filmin XRD deseninde, kübik kristal yapının karakteristik pikleri olan (222) ve (400) düzlemlerine rastlanmıştır. ITO içerisine katkılanırlan CNT'ler ile birlikte pik şiddetleri artmıştır. Ayrıca, MWCNT ve SWCNT numunelerinde (211) ve (431) yönelimindeki piklerin belirginleşmesi de daha iyi bir kristal yapı elde edildiğini göstermiştir. Filmlerin ortalama kristal boyutu, şiddeti en yüksek olan (222) piki baz alınarak Debye-Scherrer eşitliğine göre hesaplanmıştır. ITO'nun ortalama kristal boyutu 30,86 nm iken, MWCNT-ITO filmlerde bu değer 34,29 nm'ye yükselmiştir. Kristal boyutunun büyümesindeki temel neden, MWCNT'lerin sebep olduğu kümelenmelerdir. SWCNT-ITO ve LSWCNT-ITO ince filmlerin ortalama kristal boyutu ise sırasıyla, 21,43 ve 23,22 nm olarak bulunmuştur. Çok küçük çaptaki SWCNT'lerin ITO içerisine katkılanırlması kristal boyutunun azalmasına neden olmuştur.

İnce filmlerin geçirgenlik değerleri incelendiğinde, çözelti bazlı yöntem kullanılarak üretilen ITO'nun optik geçirgenliği 550 nm'de %83,58 olarak bulunmuştur. Filmlerin optik geçirgenlikleri katkılanırlan CNT miktarı ile doğru orantılı olarak azalmıştır.

Filmlerin yüzey direncini etkileyen en önemli parametrelerin, sıcaklık ve süre olduğu çoklu regresyon yöntemi ile belirlenmiştir. MWCNT'ler büyük çapları nedeniyle

ITO yapıya düzgün bir şekilde katkılanırlamamış, dispersiyonu sırasında da sorunlarla karşılaşmıştır. Buna rağmen, ITO filme göre MWCNT-ITO ince filmlerin yüzey direnci daha düşük bulunmuştur. Diğer yandan, tek duvarlı nanotüpler ile yapılan çalışmalarda ITO'nun yüzey direnci kayda değer bir şekilde azaltılmıştır. SWCNT-ITO filmler ile yapılan çalışmalarda en iyi sonuç; 0,1g/L derişime sahip SWCNT ile katkılanırılmış, 550 °C'de 1 saat ısıt işlem görmüş numune ile elde edilmiştir. LSWCNT'lerin ısıt dayanımı ticari numuneye göre çok daha iyi olduğundan, ısıt işlem 625 °C sıcaklığa kadar uygulanabilmiş ve bu sıcaklıkta 2,19 k Ω /kare yüzey direnci ile LSWCNT-ITO hibrit ince film en iyi numune olarak belirlenmiştir. Numunenin elektrot olarak kullanımından önce yüzey direncini azaltmak için hidrojen indirgen ortamında muamelesi sonucu yüzey direnci 590 Ω /kare'ye kadar düşürülmüştür.

7.2 Çalışmanın Önemi

Tez kapsamında yürütölen çalışma, laboratuvarımızda üretilen yüksek ısıt dayanımlı nanotüplerin çözelti bazlı yöntemlere ITO içerisine katkılanırılması açısından özgünlük taşımaktadır. Literatürdeki kısıtlı bilgilerden yola çıkılarak yürütölen bu çalışmada; LSWCNT'ler ile ITO'nun yüzey özellikleri, kristal yapısı ve yüzey direnci başarılı bir şekilde iyileştirilmiştir. Çalışmanın kolay ve düşük maliyetli çözelti bazlı yöntemlerle gerçekleştirilmesi, geniş ölçeğe uygulanabilirlik açısından önem taşımaktadır. Üretilen filmlerin özellikle organik güneş pillerinde kullanıldığında, asidik karakterdeki PEDOT:PSS'in ITO'yu aşındırarak neden olduğu indiyum kaybının önüne geçilmesi öngörülmektedir. Sonraki çalışmalarda, farklı bir başlangıç çözeltisi kullanılarak yüzey direncinin daha da düşürölmesi ve filmlerin elektrot olarak organik ve perovskit güneş pillerine uygulanması hedeflenmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Minami, T.** (2013). Transparent Conductive Oxides for Transparent Electrode Applications. *Semiconductors and Semimetals* (Vol. 88, pp. 159-200).
- [2] **Teko, A.** (2014). *Saydam İletken Oksit Tabakalarda Yapısal Özelliklerin Araştırılması*. (Yüksek Lisans Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, İstanbul, Türkiye.
- [3] **He, W. & Ye, C.** (2015). Flexible Transparent Conductive Films on the Basis of Ag Nanowires: Design and Applications: A Review, *Journal of Materials Science & Technology*, 31 (6), 581-588.
- [4] **Park, H.J., Kim, J., Won, J.H., Choi, K.S., Lim, Y.T., Shin, J.S., & Park, J.-U.** (2016). Tin-doped indium oxide films for highly flexible transparent conducting electrodes, *Thin Solid Films*, 615, 8-12.
- [5] **Ren, L. & Wang, S.** (2010). Organic solar cell with carbon nanotube anode, Proceedings of the ASME 2010 4th International Conference on Energy Sustainability, Arizona, USA: May 17-22.
- [6] **Lokanc, M., Eggert, R., & Redlinger, M.** (2015). *The Availability of Indium: The Present, Medium Term, and Long Term* (Report No. NREL/SR-6A20-62409). Colorado, USA: NREL.
- [7] **Souza, V.H.R., Husmann, S., Neiva, E.G.C., Lisboa, F.S., Lopes, L.C., Salvatierra, R.V., & Zarbin, A.J.G.** (2016). Flexible, Transparent and Thin Films of Carbon Nanomaterials as Electrodes for Electrochemical Applications, *Electrochimica Acta*, 197, 200-209.
- [8] **Angmo, D. & Krebs, F.C.** (2013). Flexible ITO-free polymer solar cells, *Journal of Applied Polymer Science*, 129 (1), 1-14.
- [9] **Golobostanfard, M.R., Abdizadeh, H., Mohammadi, S., & Baghchesara, M.A.** (2015). Carbon nanotube/indium tin oxide hybrid transparent conductive film: Effect of nanotube diameter, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 132, 418-424.
- [10] **Mazurenko, I., Etienne, M., Francius, G., Vakulko, I., & Walcarius, A.** (2016). Macroporous carbon nanotube-carbon composite electrodes, *Carbon*, 109 106-116.
- [11] **Hanaei, H., Assadi, M.K., & Saidur, R.** (2016). Highly efficient antireflective and self-cleaning coatings that incorporate carbon nanotubes (CNTs) into solar cells: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 59, 620-635.
- [12] **Kumar, S., Nehra, M., Kedia, D., Dilbaghi, N., Tankeshwar, K., & Kim, K.-H.** (2018). Carbon nanotubes: A potential material for energy conversion and storage, *Progress in Energy and Combustion Science*, 64, 219-253.
- [13] **Transparent conductive films.** (2014). Retrieved 13 February, 2018, from <https://ocsial.com/en/application/films/>
- [14] **TechNavio.** (2016). *Global Indium Tin Oxide Market 2016-2020* (Report No. 3829438).

- [15] **Aiping, F.** (2002). *Analytical applications of self-assembled biomolecules*. (Doctoral Dissertation). National University of Singapore, Chemistry Department, Singapore.
- [16] **Kumar, A.Z., Chongwu** (2010). The Race To Replace Tin-Doped Indium Oxide: Which Material Will Win?, *ACS Nano*, 4 (1), 11-14.
- [17] **Hakimi, A.M.H.** (2011). *Magnetism and spin transport studies on indium tin oxide*. (Doctoral Dissertation). University of Cambridge, Department of Materials Science and Metallurgy, Cambridge, England.
- [18] **Qiao, Z.** (2003). *Fabrication and study of ito thin films prepared by magnetron sputtering*. (Doctoral Dissertation). Universität Duisburg, Physics Department, Essen, Germany.
- [19] **Janowitz, C., Scherer, V., Mohamed, M., Krapf, A., Dwelk, H., ... Walle, C.G.V.d.** (2011). Experimental electronic structure of In_2O_3 and Ga_2O_3 , *New Journal of Physics*, 13 (8).
- [20] **Taha, H., Jiang, Z.-T., Henry, D.J., Amri, A., Yin, C.-Y., & Rahman, M.M.** (2017). Improving the optoelectronic properties of titanium-doped indium tin oxide thin films, *Semiconductor Science and Technology*, 32 (6), 065011.
- [21] **Ruske, F.** (2012). Deposition and properties of TCOs. *Physics and technology of amorphous-crystalline heterostructure silicon solar cells* (pp. 301-330). Springer.
- [22] **Babu, S.H., Kaleemulla, S., Rao, N.M., & Krishnamoorthi, C.** (2016). Indium oxide: A transparent, conducting ferromagnetic semiconductor for spintronic applications, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 416, 66-74.
- [23] **Nadaud, N., Lequeux, N., Nanot, M., Jove, J., & Roisnel, T.** (1998). Structural studies of tin-doped indium oxide (ITO) and $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$, *Journal of Solid State Chemistry*, 135 (1), 140-148.
- [24] **Thirumoorthi, M. & Thomas Joseph Prakash, J.** (2016). Structure, optical and electrical properties of indium tin oxide ultra thin films prepared by jet nebulizer spray pyrolysis technique, *Journal of Asian Ceramic Societies*, 4 (1), 124-132.
- [25] **Tahar, R.H., Takayuki, B., Yutaka, O., & Yasutaka, T.** (1998). Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties, *Journal of Applied Physics*, 83 (5), 2631-2645.
- [26] **Yavaş, H.** (2012). *Development of Indium Tin Oxide (ITO) Nanoparticle Incorporated Transparent Conductive Oxide Thin Films*. (Master's Thesis). Middle East Technical University, Metallurgical and Materials Engineering, Ankara, Turkey.
- [27] **Frank, G. & Köstlin, H.** (1982). Electrical properties and defect model of tin-doped indium oxide layers, *Applied Physics A*, 27 (4), 197-206.
- [28] **Köstlin, H., Jost, R., & Lems, W.** (1975). Optical and electrical properties of doped In_2O_3 films, *physica status solidi (a)*, 29 (1), 87-93.
- [29] **Bashar, S.A.** (1998). *Study of indium tin oxide (ITO) for novel optoelectronic devices*. (Doctoral Dissertation). University of London, Department of Electronic Engineering, UMIST, Manchester.
- [30] **Takahashi, Y., Okada, S., Tahar, R.B.H., Nakano, K., Ban, T., & Ohya, Y.** (1997). Dip-coating of ITO films, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 218, 129-134.

- [31] **Alam, M.J. & Cameron, D.C.** (2000). Optical and electrical properties of transparent conductive ITO thin films deposited by sol–gel process, *Thin Solid Films*, (377), 455-459.
- [32] **Wary, G.C.** (2006). Optical and electronic properties of CdTe Cds ITO and ZnO transparent thin films and their junctions,
- [33] **Bhachu, D.** (2013). *The synthesis and characterisation of metal oxide thin films.* (Doctoral Dissertation). University College London, Chemistry Department, London, England.
- [34] **Keleşoğlu, E.** (2011). *Sert Kaplamalar Üretim Teknikleri ve Özellikleri.* İstanbul, Türkiye,
- [35] **Öztop, E.** (2006). *Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi İle Kaplanan Polimer Malzemelerin Özellikleri.* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye.
- [36] **Güllü, H.H.** (2010). *Investigation of Structural, Electrical and Optical Properties of $Cu_{1-x}Ag_xInSe_2$ Thin Films as a Function of X Content.* (M. Sc.). Middle East Technical University, Physics Department, Ankara, Turkey.
- [37] **Thin Film Preparation.** Retrieved February 27, 2018, from <http://hivatec.ca/consulting-design/thin-film-deposition/>
- [38] **Husain, M. & Khan, Z.H.** (2016). *Advances in Nanomaterials.* Springer.
- [39] **Delahoy, A.E. & Guo, S.** (2011). Transparent conducting oxides for photovoltaics, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, Second Edition*, 716-796.
- [40] **Chemical Vapor Deposition vs. Physical Vapor Deposition.** (2012). Retrieved February 28, 2018, from <http://www.indium.com/thin-film/pvd-coating-materials/#whitepapers>
- [41] **Xu, W.** (2015). *Solution-Processed Indium Oxide Based Thin-Film Transistors.* (Doctoral Dissertation). The Chinese University of Hong Kong, Electronic Engineering, Hong Kong.
- [42] **Cho, H.& Yun, Y.-H.** (2011). Characterization of indium tin oxide (ITO) thin films prepared by a sol–gel spin coating process, *Ceramics International*, 37 (2), 615-619.
- [43] **Kim, S.-S., Choi, S.-Y., Park, C.-G., & Jin, H.-W.** (1999). Transparent conductive ITO thin films through the sol-gel process using metal salts, *Thin Solid Films*, 347, 155-160.
- [44] **Schneller, T., Waser, R., Kosec, M., & Payne, D.** (2013). *Chemical solution deposition of functional oxide thin films.* Wien, Springer.
- [45] **Puetz, J. & Aegerter, M.** (2004). Dip coating technique. *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users* (pp. 37-48). Springer.
- [46] **Pasquarelli, R.M., Ginley, D.S., & O'Hayre, R.** (2011). Solution processing of transparent conductors: from flask to film, *Chem Soc Rev*, 40 (11), 5406-41.
- [47] **Fang, M., Aristov, A., Rao, K.V., Kabashin, A.V., & Belova, L.** (2013). Particle-free inkjet printing of nanostructured porous indium tin oxide thin films, *RSC Advances*, 3 (42), 19501.
- [48] **Cho, D.-W., Lee, J.-S., Jang, J., Jung, J.W., Park, J.H., & Pati, F.** (2015). Inkjet-based 3D printing. *Organ Printing* (pp. 3-1-3-7). Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1088/978-1-6817-4079-9ch3>
- [49] **Vukmirovic, J., Tripkovic, D., Bajac, B., Kojic, S., Stojanovic, G., & Srdic, V.** (2015). Comparison of barium titanate thin films prepared by inkjet printing and spin coating, *Processing and Application of Ceramics*, 9 (3), 151-156.

- [50] **Spin Coating: A Guide to Theory and Techniques**. Retrieved 02 March, 2018, from <https://www.ossila.com/pages/spin-coating>
- [51] **Spin Coat Theory**. Retrieved March 02, 2018, from <http://www.costeffectiveequipment.com/processing-theory/spin-coating-theory>
- [52] **Körösi, L., Scarpellini, A., Petrik, P., Papp, S., & Dékány, I.** (2014). Sol–gel synthesis of nanostructured indium tin oxide with controlled morphology and porosity, *Applied Surface Science*, 320, 725-731.
- [53] **Sardela, M.R.** (2014). *Practical Materials Characterization*. University of Illinois-Urbana Champaign Urbana, IL, USA, Springer.
- [54] **Skoog, D.A., Holler, F.J., & Crouch, S.R.** (2007). *Principles of instrumental analysis*. California, USA, Thomson Brooks.
- [55] **Pramanik, N.C., Das, S., & Biswas, P.K.** (2002). The effect of Sn(IV) on transformation of co-precipitated hydrated In(III) and Sn(IV) hydroxides to indium tin oxide (ITO) powder, *Materials Letters*, 56, 671–679.
- [56] **Choi, D., Hong, S.J., & Son, Y.** (2014). Characteristics of Indium Tin Oxide (ITO) Nanoparticles Recovered by Lift-off Method from TFT-LCD Panel Scraps, *Materials (Basel)*, 7 (12), 7662-7669.
- [57] **Swapp, S.** (n.d.). Scanning Electron Microscopy (SEM). *Geochemical Instrumentation and Analysis*. Retrieved Access Date, Access from https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html
- [58] **Scanning Electron Microscope Training module**. Retrieved March 09, 2018, from <http://ammrf.org.au/myscope/pdfs/sem.pdf>
- [59] **Vieira, N.C.S., Fernandes, E.G.R., Queiroz, A.A.A., Guimarães, F.E.G., & Zucolotto, V.** (2013). Indium tin oxide synthesized by a low cost route as SEG-FET pH sensor, *Materials Research*, 16 (5), 1156-1160.
- [60] **Measurement principle (Sheet Resistance)**. Retrieved November 09, 2017, from <https://en.napson.co.jp/techn>
- [61] **Agilent Technologies** (2011). *Agilent 8453 UV-visible Spectroscopy System Operator's Manual*. Australia,
- [62] **Sun, C.-F., Meany, B., & Wang, Y.** (2014). Characteristics and applications of carbon nanotubes with different numbers of walls. *Carbon Nanotubes and Graphene (Second Edition)* (pp. 313-339). Elsevier.
- [63] **Meyyappan, M.** (2004). *Carbon nanotubes: science and applications*. USA, CRC press.
- [64] **Yang, N., Chen, X., Ren, T., Zhang, P., & Yang, D.** (2015). Carbon nanotube based biosensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 207, 690-715.
- [65] **Olek, M.** (2006). *Carbon Nanotube Composites Mechanical, Electrical and Optical Properties*. (Doctoral Dissertation). Bonn University, Mathematics and Nature Department, Bonn, Germany.
- [66] **Guo, W., Xu, Z., Zhang, F., Xie, S., Xu, H., & Liu, X.Y.** (2016). Recent Development of Transparent Conducting Oxide-Free Flexible Thin-Film Solar Cells, *Advanced Functional Materials*, 26 (48), 8855-8884.
- [67] **Zhang, Z., Wei, L., Qin, X., & Li, Y.** (2015). Carbon nanomaterials for photovoltaic process, *Nano Energy*, 15, 490-522.
- [68] **Wang, C. & Wallace, G.G.** (2015). Flexible Electrodes and Electrolytes for Energy Storage, *Electrochimica Acta*, 175, 87-95.
- [69] **Capasso, A., Salamandra, L., Di Carlo, A., Bell, J.M., & Motta, N.** (2012). Low-temperature synthesis of carbon nanotubes on indium tin oxide electrodes for organic solar cells, *Beilstein J Nanotechnol*, 3, 524-32.

- [70] **Yeh, M.-H., Leu, Y.-A., Chiang, W.-H., Li, Y.-S., Chen, G.-L., ... Ho, K.-C.** (2018). Boron-doped carbon nanotubes as metal-free electrocatalyst for dye-sensitized solar cells: Heteroatom doping level effect on tri-iodide reduction reaction, *Journal of Power Sources*, 375, 29-36.
- [71] **Luo, X., Ahn, J.Y., Park, Y.S., Kim, J.M., Lee, H.W., & Kim, S.H.** (2017). Rapid fabrication and photovoltaic performance of Pt-free carbon nanotube counter electrodes of dye-sensitized solar cells, *Solar Energy*, 150, 13-19.
- [72] **Arbab, A.A., Peerzada, M.H., Sahito, I.A., & Jeong, S.H.** (2017). A complete carbon counter electrode for high performance quasi solid state dye sensitized solar cell, *Journal of Power Sources*, 343, 412-423.
- [73] **Niu, C.** (2011). Carbon nanotube transparent conducting films, *MRS Bulletin*, 36 (10), 766-773.
- [74] **Barnes, T.M., Tenent, R.C., Larsen, B., & Lagemaat, J.v.d.** (2010). Carbon nanotube network electrodes enabling efficient organic solar cells without a hole transport layer, *Applied Physics Letters*, 96.
- [75] **Jeon, I., Cui, K., Chiba, T., Anisimov, A., Nasibulin, A.G., Kauppinen, E.I., Maruyama, S., & Matsuo, Y.** (2015). Direct and Dry Deposited Single-Walled Carbon Nanotube Films Doped with MoO(x) as Electron-Blocking Transparent Electrodes for Flexible Organic Solar Cells, *J Am Chem Soc*, 137 (25), 7982-5.
- [76] **Balashangar, K., Paranthaman, S., Thanishaichelvan, M., Amalraj, P.A., Velauthapillai, D., & Ravirajan, P.** (2018). Multi-walled carbon nanotube incorporated nanoporous titanium dioxide electrodes for hybrid polymer solar cells, *Materials Letters*, 219, 265-268.
- [77] **Chen, Y., Li, X., Park, K., Song, J., Hong, J., Zhou, L., Mai, Y.W., Huang, H., & Goodenough, J.B.** (2013). Hollow carbon-nanotube/carbon-nanofiber hybrid anodes for Li-ion batteries, *J Am Chem Soc*, 135 (44), 16280-3.
- [78] **Yehezkel, S., Auinat, M., Sezin, N., Starosvetsky, D., & Ein-Eli, Y.** (2016). Bundled and densified carbon nanotubes (CNT) fabrics as flexible ultra-light weight Li-ion battery anode current collectors, *Journal of Power Sources*, 312, 109-115.
- [79] **Bulusheva, L.G., Arkhipov, V.E., Fedorovskaya, E.O., Zhang, S., Kurennya, A.G., ... Okotrub, A.V.** (2016). Fabrication of free-standing aligned multiwalled carbon nanotube array for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 311, 42-48.
- [80] **Liu, L., Niu, Z., & Chen, J.** (2018). Flexible supercapacitors based on carbon nanotubes, *Chinese Chemical Letters*, 29 (4), 571-581.
- [81] **Xi, S., Kang, Y., Qu, S., & Han, S.** (2016). Flexible supercapacitors on chips with interdigital carbon nanotube fiber electrodes, *Materials Letters*, 175, 126-130.
- [82] **Zhang, J., Yi, X.-b., Liu, S., Fan, H.-L., Ju, W., Wang, Q.-C., & Ma, J.** (2017). Vertically aligned carbon nanotubes/carbon fiber paper composite to support Pt nanoparticles for direct methanol fuel cell application, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 102, 99-104.
- [83] **Ghasemi, M., Ismail, M., Kamarudin, S.K., Saeedfar, K., Daud, W.R.W., ... Oh, S.-E.** (2013). Carbon nanotube as an alternative cathode support and catalyst for microbial fuel cells, *Applied Energy*, 102, 1050-1056.
- [84] **Borchert, H., Witt, F., Chanaewa, A., Werner, F., Dorn, ... Parisi, J.** (2011). Vertically Oriented Carbon Nanostructures and Their Application Potential

- for Polymer-Based Solar Cells, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (1), 412-419.
- [85] **Golobostanfard, M.R., Mohammadi, S., Abdizadeh, H., & Baghchesara, M.A.** (2014). Incorporating carbon nanotubes in sol-gel synthesized indium tin oxide transparent conductive films, *Langmuir*, 30 (39), 11785-91.
- [86] **Mutlay, İ., Soysal, F., & Çiçek, B.** (2008). Düşük Maliyetli Bir Raman Spektrometresinin Karbon Nanotüp Analizi İçin Modifikasyonu, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Müh.Mim.Fak. Dergisi* 21 (2).
- [87] **Beşergil, B.** (2015). *Enstrümantal analiz : Temel ilkeler*. Ankara, Türkiye, Gazi Kitabevi.
- [88] **Freiman, S., Hooker, S., Migler, K., & Arepalli, S.** (2008). *Measurement Issues in Single Wall Carbon Nanotubes*. Washington, USA, NIST Materials Science and Engineering Laboratory.
- [89] **Gökçe, B. & Taşgetiren, S.** (2009). Kalite İçin Deney Tasarımı, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 6 (1), 71-83.
- [90] **Dinç, Ş.** (2008). *Alüminyum zenginleştirilmesinde faktöriyel tasarım ile optimizasyon*. (Yüksek Lisans Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, İstanbul, Türkiye.
- [91] **Box, G.E., Hunter, S.J., & Hunter, W.G.** (1978). *Statistics for experiments*. New York, John Wiley & Sons.
- [92] **Edwards, E.R., Antunes, E.F., Botelho, E.C., Baldan, M.R., & Corat, E.J.** (2011). Evaluation of residual iron in carbon nanotubes purified by acid treatments, *Applied Surface Science*, 258 (2), 641-648.
- [93] **Dillon, A.C., Gennett, T., Jones, K.M., Alleman, J.L., Parilla, P.A., & Heben, M.J.** (1999). A Simple and Complete Purification of Single-Walled Carbon Nanotube Materials, *Advanced Materials*, 11 (16), 1354-1358.
- [94] **Mansfield, E., Kar, A., & Hooker, S.A.** (2010). Applications of TGA in quality control of SWCNTs, *Anal Bioanal Chem*, 396 (3), 1071-7.
- [95] **Streiner, D.L.** (1996). Maintaining Standards: Differences between the Standard Deviation and Standard Error, and When to Use Each, *The Canadian Journal of Psychiatry*, 41, 498-502.
- [96] **Liu, J., Wu, D., Zhang, N., & Wang, Y.** (2010). Effect of surfactants on the structure and photoelectric properties of ITO films by sol-gel method, *Rare Metals*, 29 (2), 143-148.
- [97] **Ramanan, S.R.** (2001). Dip coated ITO thin-films through sol.gel process using metal salts, *Thin Solid Films*, 389, 207-212.

EKLER

EK A: Minitab program çıktıları

Regression Analysis: Yüzey Direnci versus Sıcaklık; Süre; ...

The regression equation is

$$\begin{aligned} \text{Yüzey Direnci} = & 6,41 - 1,63 \text{ Sıcaklık} - 0,745 \text{ Süre} + 0,285 \text{ Konsantrasyon} \\ & - 0,205 \text{ Sıcaklık} \times \text{Süre} - 0,025 \text{ Sıcaklık} \times \text{Konsantrasyon} \\ & - 0,105 \text{ Süre} \times \text{Konsantrasyon} \end{aligned}$$

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	6,4050	0,2150	29,79	0,021
Sıcaklık	-1,6250	0,2150	-7,56	0,084
Süre	-0,7450	0,2150	-3,47	0,179
Konsantrasyon	0,2850	0,2150	1,33	0,411
Sıcaklık x Süre	-0,2050	0,2150	-0,95	0,515
Sıcaklık x Konsantrasyon	-0,0250	0,2150	-0,12	0,926
Süre x Konsantrasyon	-0,1050	0,2150	-0,49	0,711

S = 0,608112 R-Sq = 98,6% R-Sq(adj) = 90,4%

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	6	26,6444	4,4407	12,01	0,217
Residual Error	1	0,3698	0,3698		
Total	7	27,0142			

Source	DF	Seq SS
Sıcaklık	1	21,1250
Süre	1	4,4402
Konsantrasyon	1	0,6498
Sıcaklık x Süre	1	0,3362
Sıcaklık x Konsantrasyon	1	0,0050
Süre x Konsantrasyon	1	0,0882

Regression Analysis: Yüzey Direnci versus Sıcaklık; Süre; Konsantrasyon

The regression equation is

$$\text{Yüzey Direnci} = 6,41 - 1,63 \text{ Sıcaklık} - 0,745 \text{ Süre} + 0,285 \text{ Konsantrasyon}$$

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	6,4050	0,1580	40,53	0,000
Sıcaklık	-1,6250	0,1580	-10,28	0,001
Süre	-0,7450	0,1580	-4,71	0,009
Konsantrasyon	0,2850	0,1580	1,80	0,146

S = 0,446990 R-Sq = 97,0% R-Sq(adj) = 94,8%

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	3	26,2150	8,7383	43,74	0,002
Residual Error	4	0,7992	0,1998		
Total	7	27,0142			

Source	DF	Seq SS
Sıcaklık	1	21,1250
Süre	1	4,4402
Konsantrasyon	1	0,6498

Şekil A.1 : MWCNT-ITO ince filmlerin çoklu regresyon analizi.

Regression Analysis: Yüzey Direnci versus Sıcaklık; Süre; ...

The regression equation is

$$\begin{aligned}\text{Yüzey Direnci} = & 4,43 - 1,25 \text{ Sıcaklık} - 0,493 \text{ Süre} - 0,412 \text{ Konsantrasyon} \\ & + 0,032 \text{ Sıcaklık} \times \text{Süre} + 0,162 \text{ Sıcaklık} \times \text{Konsantrasyon} \\ & + 0,187 \text{ Süre} \times \text{Konsantrasyon}\end{aligned}$$

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	4,4275	0,1775	24,94	0,026
Sıcaklık	-1,2475	0,1775	-7,03	0,090
Süre	-0,4925	0,1775	-2,77	0,220
Konsantrasyon	-0,4125	0,1775	-2,32	0,259
Sıcaklık x Süre	0,0325	0,1775	0,18	0,885
Sıcaklık x Konsantrasyon	0,1625	0,1775	0,92	0,528
Süre x Konsantrasyon	0,1875	0,1775	1,06	0,483

S = 0,502046 R-Sq = 98,5% R-Sq(adj) = 89,3%

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	6	16,2527	2,7088	10,75	0,229
Residual Error	1	0,2521	0,2521		
Total	7	16,5048			

Source	DF	Seq SS
Sıcaklık	1	12,4501
Süre	1	1,9404
Konsantrasyon	1	1,3612
Sıcaklık x Süre	1	0,0084
Sıcaklık x Konsantrasyon	1	0,2112
Süre x Konsantrasyon	1	0,2812

Regression Analysis: Yüzey Direnci versus Sıcaklık; Süre; Konsantrasyon

The regression equation is

$$\text{Yüzey Direnci} = 4,43 - 1,25 \text{ Sıcaklık} - 0,493 \text{ Süre} - 0,412 \text{ Konsantrasyon}$$

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	4,4275	0,1534	28,86	0,000
Sıcaklık	-1,2475	0,1534	-8,13	0,001
Süre	-0,4925	0,1534	-3,21	0,033
Konsantrasyon	-0,4125	0,1534	-2,69	0,055

S = 0,433878 R-Sq = 95,4% R-Sq(adj) = 92,0%

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	3	15,7518	5,2506	27,89	0,004
Residual Error	4	0,7530	0,1882		
Total	7	16,5048			

Source	DF	Seq SS
Sıcaklık	1	12,4501
Süre	1	1,9404
Konsantrasyon	1	1,3612

Şekil A.2 : SWCNT-ITO ince filmlerin çoklu regresyon analizi.

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Gökçen Gökçeli
Doğum Tarihi ve Yeri : 26.04.1991 Eskişehir
E-posta : ggokceli@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans:** 2014, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü

MESLEKİ DENEYİM:

- 2017-Halen, Araştırma Görevlisi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, Yenilenebilir Enerji Anabilim Dalı

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR:

- **Gokceli, G., Karatepe, N.** 2018: Effect of Hydrogen Reduction on Transparent Conductive ITO Electrodes. International Congress – 7th Global Conference on Global Warming, June 24-28, 2018 Izmir, Turkey.
- **Gokceli, G., Tabatabaei Mohseni, A., Özkan Zayim, E., Karatepe, N.** 2018: Development of Indium Tin Oxide-Carbon Nanotube Hybrid Transparent Conductive Electrodes for Solar Cells. II. International Energy Raw Materials and Energy Summit- September 27-30, 2017, İstanbul, Turkey.