

**Mn KATKILI CdS NANOPARÇACIKLARININ SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Esra ERBİLEN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OCAK 2010
ANKARA**

Esra ERBİLEN tarafından hazırlanan “Mn Katkılı CdS Nanoparçacıklarının Sentezi ve Karakterizasyonu” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Abdullah GÜNEN

.....

Tez Danışmanı, Fizik Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Ziya MERDAN

.....

Fizik, Kırıkkale Üniversitesi

Prof. Dr. Abdullah GÜNEN

.....

Fizik, Gazi Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Haluk KORALAY

.....

Fizik, Gazi Üniversitesi

Tarih: 22/ 01 / 2010

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesi onanmıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Esra ERBİLEN

**Mn KATKILI CdS NANOPARÇACIKLARININ SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU
(Yüksek Lisans Tezi)**

Esra ERBİLEN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Ocak 2010**

ÖZET

Bu tez çalışmasında sulu çözelti çöktürme yönteminin sol-gel adaptasyonu ile CdS nanoparçacıkları ve Mn katkılı CdS nanoparçacıkları sentezlenmiştir. Çalışmada 3 farklı oranda Mn katkısı yapılmıştır. Elde edilen nanoparçacıklar UV-visible spektrofotometresi, taramalı elektron mikroskobu(SEM) ve fotolüminesans spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. Mn katkısının CdS nanoyapıları üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Bilim Kodu : 202.1.147
Anahtar Kelimeler : CdS, Mn katkılı CdS, Fotolüminesans, UV-görünür spektrofotometresi, Taramalı elektron mikroskobu
Sayfa Adedi : 38
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Abdullah GÜNEN

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Mn DOPED CdS NANOPARTICLES

(M. Sc. Thesis)

Esra ERBİLEN

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

January 2010

ABSTRACT

In this study nanoparticles of CdS and Mn doped CdS was synthesized by using solvent precipitation method of sol-gel version. In the study, 3 different Mn concentrations were used to doping in CdS nanoparticles. The obtained nanoparticles were characterized by using UV-visible spectrophotometry, scanning electron microscope(SEM) and photoluminescence spectroscopy. The effects of the Mn doping in CdS nanostructures was investigated.

Science Code	: 202.1.147
Key Words	: CdS, Mn doped CdS, PL, UV-visible, SEM
Page Number	: 38
Adviser	: Prof. Dr. Abdullah GÜNEN

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım süresince gösterdiği destek ve yardımlarından dolayı çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Abdullah GÜNEN'e, çok teşekkür ederim. Çalışmam boyunca bana yol gösteren çok büyük yardımlarını gördüğüm hocalarım Yrd. Doç. Dr. Şükrü ÇAVDAR' a, Yrd. Doç. Dr. Haluk KORALAY' a ve Dr. Haydar DİŞBUDAK' a teşekkür ederim.

Ayrıca hayatım boyunca bana en büyük desteği sağlayan aileme ve bu çalışma boyunca bana destek olan Ayşe DURAN, Barış KINACI, Arş. Gör. S. Şebnem Çetin ve Yunus ÖZEN' e teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, 05/2008-48 kodlu proje ile Gazi Üniversitesi BAP tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Nanoteknoloji	3
2.2. Nanoyapılar	4
2.3. Nanoyapıların Elde Edilme Yöntemleri	6
2.3.1. Kimyasal buharlaştırma yöntemi (Chemical Vapor Deposition-CVD) ..	6
2.3.2. Elektrodepolama yöntemi	7
2.3.3. Sol-jel yöntemi	8
2.3.4. Ters misel/mikro emülsiyon yöntemi	9
2.3.5. Poliol yöntemi	10
2.4. Yarıiletken Malzemeler	12
2.4.1. II-VI grubu yarıiletkenler	13
2.4.2. CdS	13
2.5. Yarıiletken Nanokristaller	15

Sayfa

2.5.1. Katkılı yarıiletken nanokristaller.....	16
2.5.2. Yarıiletken nanokristaller neden katkılanır?	16
3. DENEYSEL MATARYEL VE METOD	18
3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu(Scanning electron microscope-SEM)	18
3.2. Fotolüminesans Spektroskopisi(FL)	21
3.3. UV-Görünür Spektrofotometresi	23
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	24
4.1. CdS ve Mn Katkılı CdS Nanoparçacıklarının Sentezlenmesi.....	24
4.2. SEM Ölçümleri	25
4.3. FL Ölçümleri.....	30
4.4. UV-Visible Ölçümleri.....	32
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	34
KAYNAKLAR	35
ÖZGEÇMİŞ	38

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Poliol prosesi.....	11
Çizelge 2.2. Yapay yarıiletkenlerin elde edildiği elementler [14].....	13
Çizelge 2.3. CdS' ün bazı özellikleri [13].....	15

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Fullerenin şematik gösterimi	5
Şekil 2.2. Farklı şekillerdeki nanoyapılar	6
Şekil 2.3. Nano parçacık içeren bir mikro emülsiyon modeli [9]	9
Şekil 2.4. Ters misel yönteminin şematik gösterimi[9]	10
Şekil 2.5. CdS kristal yapıları a) Zincblende yapısı b)Wurtzite yapısı [13]	14
Şekil 3.1. Taramalı elektron mikroskobunun şematik gösterimi	19
Şekil 3.2. FL ölçümü için tipik deneysel düzenek	22
Şekil 4.1. CdS ve Mn katkılı CdS nanoparçacıklarının (a)Dalgaboyuna göre (b)Enerjiye göre Fotoluminesans spektrumu	31
Şekil 4.2. CdS ve Mn katkılı CdS nanoparçacıklarının UV-visible spektrumu.....	33

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Taramalı elektron mikroskopunun genel görünümü.....	20
Resim 3.2. Fotolimünesans sistemin genel görünümü.....	22
Resim 4.1. CdS ve Mn katkılı CdS nanoparçacıklarının a) 70000 büyütmede, b) 160000 büyütmede, c) 300000 büyütmede, d) 90000 büyütmede, e) 190000 büyütmede, f) 65000 büyütmede, g) 65000 büyütmede, h) 70000 büyütmede, ı) 50000 büyütmede SEM görüntüleri.....	26

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Kısaltmalar	Açıklama
FL	Fotoluminesans
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
DMF	Dimetilformamid

1. GİRİŞ

Nanobilim, atom ve moleküllerin bir araya getirilmesi ile nanometre boyutlarında yeni yapıların oluşturulmasıdır. Nanoteknolojinin amacı ise, nanobilimin oluşturduğu bu yapılardan yararlanarak, işlevli yapılar ve cihazlar üretebilmektir. Nanometre(nm) 10^{-9} m, yani metrenin milyarda biridir. Kullanılabilir bir nano yapı büyüklüğünün 1-100nm olduğu düşünülürse, nanoteknolojinin uğraş alanının atom ve moleküller olduğu görülür. Bugün bilim adamları doğada var olan bu nano ölçekteki olguları ve yöntemleri öğrenmeye ve kendi kendini çoğaltabilen, denetleyebilen, kontrol edebilen, onarabilen araçlar, malzemeler ve yapılar oluşturmaya çalışmaktadırlar.

Richard Feynman, 1959’da “Dipte birçok oda var.” konuşmasıyla nanoteknolojinin kapısını aralamış, dikkatleri bu konu üzerine çekmiştir. Bu konuşmada Feynman, malzemeleri küçük ölçeklerde işlemek ve kontrol etmekten bahsetmiştir. Feynman’ın bu konuşması ardından çeşitli bilim dallarından bilim adamları bu konu üzerinde araştırma yapmaya başlamıştır. İlk nanoyapının sentezi ise, 1984 yılında R.E. Smalley ve arkadaşlarının grafit kristalini lazer ile eritip buharlaştırma yaptıkları sırada karbon atomlarının topaklar halinde farklı büyüklüklerde top şeklinde kafes yapılar oluşturduklarını fark etmeleriyle gerçekleşmiştir. Ardından karbon nanotüplerin keşfi (1991) gibi bu alanda önem arz eden keşifler gerçekleşmiş ve çalışmalara hız kazandırmıştır.

Nanoteknoloji, nanoölçeklerde çalışmalar gerçekleştiren bütün teknolojileri kapsar. Dolayısıyla nanoteknolojinin gelişimi, nano ölçeklerde gelişen nanomühendislik, nanoelektronik, nanobiyoelektronik gibi daha alt düzey alanların ortaya çıkmasını sağlamıştır. Bu teknolojiyle ilgili pek çok uygulama alanları mevcuttur. Nano boyutlu elektronik devre elemanları olarak kapasitör, transistör, diyot, mantık devresi ve elektronik anahtar yapımında, nanosensörler, nanoteller, nanokatalizörler, hidrojen depolamada yakıt hücreleri, kaplama malzemeleri ve çeşitli malzemelerin özelliklerini iyileştirmede katkı olarak kullanılmaktadırlar. Nanoteknoloji alanındaki bilimsel ve teknolojik araştırmalar, malzeme ve üretim, nanoelektronik, ilaç ve sağlık

alanlarında, enerji, biyoteknoloji, bilgi teknolojisi ve milli güvenlik gibi alanlarda ilerleme vadinde bulunur.

Nanobilim ve nanoteknoloji, oluşum ve uygulama doğası olarak, fizik, kimya ve biyoloji gibi temel ve ileri fen disiplinlerinin yanı sıra, malzeme, makine, elektronik ve kimya mühendisliği gibi uygulama disiplinlerinin de bir arada çalışmasını gerektirmektedir. Nanobilim ve nanoteknoloji sahasında yapılacak araştırma ve geliştirmeleri devamlı kılabilmek, disiplinler arası çalışmaları artırabilmek için bu alanda yapılacak çalışmalara öncelik verilmelidir.

II-VI grubu yarıiletkenlerden CdS sahip olduğu optik özelliklerden dolayı bu tez çalışmasının konusu olarak seçilmiştir. CdS bileşiğini nanoboyutlarda elde etmek, bu boyutlarda malzemeye etkiyecek kuantum etkisi nedeniyle, malzemeye eşsiz ve yığın yapısında sahip olmadığı özellikler kazandıracaktır. Bu tez çalışması kapsamında, basit ve ucuz bir deneysel yöntemle CdS nanoparçacıkları sentezlenmiş ve CdS nanoparçacıklarına farklı oranlarda Mn katkılamanın optik özellikleri nasıl etkileyeceği incelenmiştir. Elde edilen malzemeler fotolüminesans spektroskopisi (FL), UV-görünür soğurma spektroskopisi (UV-Visible absorption spectra) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri aracılığıyla karakterize edilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Nanoteknoloji

Nanobilimin amacı nanoboyutlarda malzemeler sentezlemek, malzemelerin bu boyutlardaki özelliklerini belirlemek ve bu özellikleri kullanarak küçük boyutta, daha işlevli cihazlar üretebilmektir. Cihaz üretiminde malzemenin özelliği ve özelliklerin kontrol edilebilirliği önemlidir. Bu nedenle ilk nanoyapının sentezinden önce onları karakterize edebilecek cihazlar üretilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) ve atomik kuvvet mikroskopu (AFM) karakterizasyon cihazlarına örnek olarak verilebilir.

Bir malzemenin boyutu nanometre ölçeklerine yaklaşırken malzemenin özellikleri ve davranışları kuantum mekaniksel olarak tanımlanmaktadır. Nano ölçeklerdeki malzemenin iletim özellikleri (momentum, enerji ve kütle) kesikli olarak tarif edilmektedir. Benzer olarak malzemelerin optik, elektronik, manyetik ve kimyasal özellikleri de kuantum olarak tanımlanmaktadır. Bu nedenle nano ölçekteki malzemelerin özellikleri makroskopik ölçekten farklılıklar göstermekte ve nano ölçeğe yaklaştıkça birçok özel, yararlı olay ve yeni özellikler ortaya çıkmaktadır. Örneğin, bizmut kristali makroskopik boyutlarda yarımetal özellik gösterirken boyutlar nanometre civarına indiğinde yarıiletken özellik göstermektedir. Boyutlara göre değişen özellikler sadece elektriksel özellikler değildir, optik özellikler boyutla birlikte değişiklikler gösterir. Örneğin, altın elementi makroboyutlarda sarı renkte iken nanoboyutlarda kırmızı renktedir [1]. Aynı zamanda nanoölçekli yapılara bir atomun bile eklenmesi yapının özelliklerinde, eklenen atomun cinsine, nanoyapının geometrisi ve türüne bağlı olarak değişikliklere yol açmaktadır. Yani katkılama yaparak özellikler kontrol edilebilmektedir.

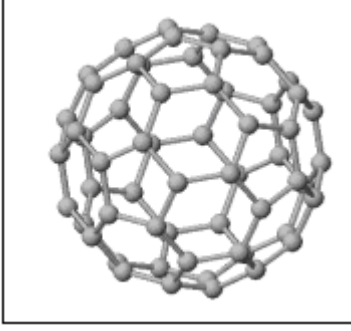
Nanoboyutta malzeme üretimi genel olarak iki kısma ayrılabilir. Bunlar yukarıdan-aşağıya ve aşağıdan-yukarıya yöntemleridir. Yukarıdan-aşağıya yönteminde nanoyapılar makroyapılardan üretilir. Aşağıdan-yukarıya yönteminde ise nanoyapılar atomların veya moleküllerin dizilmesiyle üretilir.

Nanoteknoloji, teknolojinin her dalında kullanılan malzemenin nanoboyutlarda sentezlenebilmesi nedeniyle her teknolojide uygulama alanına sahiptir. Bilgisayar teknolojisinden, tıpa, savunma sanayinden, biyoloji ve tarım gibi geniş uygulama alanlarına sahiptir.

2.2. Nanoyapılar

Büyükölük olarak 10-100 atomdan oluşan yapılar genel olarak nanoyapılar denir. Nanotüp, nanotel, nanoçubuk, nanotarak, nanotetrapod, nanoküre, nanotop, nanokristal, tek başına bir molekül, kuantum noktaları gibi birçok nanoyapı mevcuttur.

İlk nanoyapı, Richard E. Smalley ve grubunun 1984’de grafit kristalini lazer ile eritip buharlaştırma yaptıkları sırada karbon atomlarının küreler halinde farklı büyükölüklerde oluştuklarını görmeleriyle ortaya çıkmıştır. Bu küreler 20-130 karbon atomu içermekteydi. 1985 yılında R.F. Curl, H. W. Kroto ve R. E. Smalley oluşan karbon kürelerini ayırmayı başardılar. Grafitin buharlaştırılması sırasında oluşan kürelerin %75’ i kadarı C_{60} , %23’ü C_{70} , kalanı da daha küçük ve büyük kürelerden oluşmaktaydı. Karbon kürelerinin hepsinde çift sayıda atom vardır. Kararlı yapıdaki bu karbon küreler altıgen ve beşgen geometrik şekiller oluşturarak ve sadece üç komşusu olacak biçimde bir araya gelerek kafes yapıyı oluştururlar. Kafes yapıdaki karbon atomlarına genel olarak fulleren adı verilir. Bu adlandırma başlangıçta C_{60} için düşünölmüş olsa da günümüzde her boydaki karbon kürelerine kısaca fulleren denilmektedir (şekil 2.1) [1].



Şekil 2.1. Fullerenin şematik gösterimi

Karbon nanotopların bulunmasının ardından çalışmalar bu alanda yoğunlaşmış ve 1991 yılında Iijima tarafından karbon nanotüpler bulunmuştur. Grafitten “ark-discharge” buharlaştırma yöntemi ile elde edilen tüpler, grafit plakasının kıvrılarak silindir şekline gelmesi ile oluşur. Farklı çap ve boyutlarda ve uçları açık veya kapalı olarak bulunabilir. Tek duvarlı olabileceği gibi iç içe geçmiş silindir şeklinde duvarlardan da oluşabilir [1].

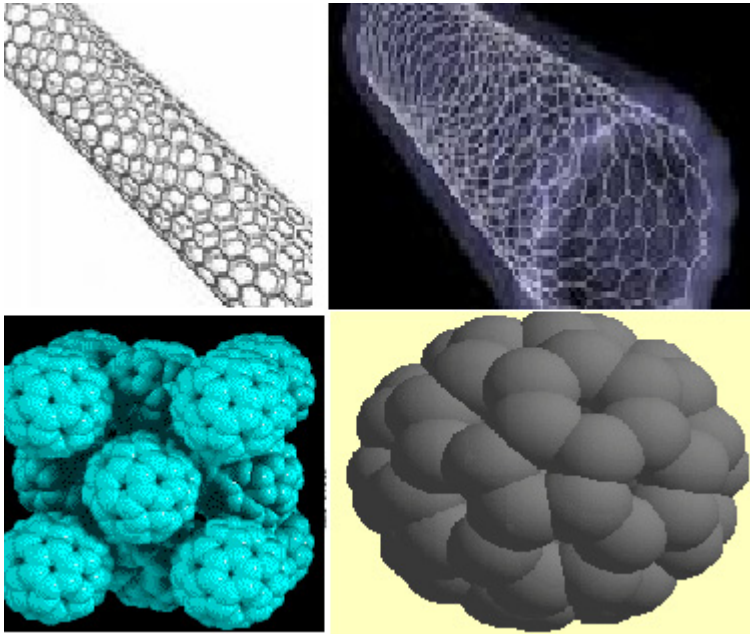
Grafit plakasının kıvrılma yönüne göre tüpler ya zikzak(zigzag) yapıda olur ya da koltuk(armchair) yapıda olabilir. Koltuk modeli metalik özellik gösterirken zikzak modeli yarıiletken özelliği göstermekte, eğer zikzak modelde tüpün çevresindeki halka sayısı üçün katları ise metalik özelliği göstermektedir. Karbon nanotüp yapılarında sp^2 şeklinde, grafit plakada olduğu gibi sadece altıgen geometri oluşturur ve her atomun sadece üç komşusu vardır.

Nanotüpler tüp eksenî yönünde gerilmeye karşı çok sağlamdır. Küçük çaplı tüplerden oluşturulmuş bir demeti koparabilmek için yaklaşık 36 gigapaskal ölçüsünde kuvvet uygulanması gerekmektedir. Bu bilinen en sağlam yapı özelliğini gösterir. Karbon tüpler makroskopik ölçülerde de oluşturulabilir. Fakat bunlar çok kırılgan olmaktadır. Karbon nanotüpler şerit halinde, helezon şeklinde veya bambu yapısında da üretilebilir. Karbon nanotüplerin uzunlukları 1 mikrometre kadar olabilir.

Karbon nanoyapılar sadece nanotop ve nanotüplerden ibaret değildir. Bunun yanı sıra karbon nanoçubuklar ve kuramsal olarak düşünülen karbon nanohalkalar mevcuttur.

Karbon nanoyapıların çeşitliliği ve elde edilen ilk nanoyapının karbon olması karbon elementini nanoteknoloji için önemli kılmıştır.

Her geçen gün, nano yapıları malzemeler geliştikçe bu alanda birçok isim ve tanımlama kullanılmaktadır. Atomlardan oluşan malzemeler, atomların kendi aralarındaki bağlanma geometrisine göre çok farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler. Atomların bağlanma şekillerine göre Şekil 2.2’ de gösterildiği gibi; nanodemet (cluster), kolloid, nanoparçacık, nanokristal, nano faz malzemeler, kuantum noktaları, nanotel, nanoküre, nano içi boş küre, nanotüp olarak adlandırılan yapılar gözlenebilir.



Şekil 2.2. Farklı şekillerdeki nanoyapılar

2.3. Nanoyapıların Elde Edilme Yöntemleri

2.3.1. Kimyasal buharlaştırma yöntemi (Chemical Vapor Deposition-CVD)

Maddenin temel fiziksel özelliklerinden olan erime, buharlaşma ve kaynama sıcaklıkları nano yapıların elde edilme süreçlerinde temel olarak kullanılabilir. Kristal olarak büyütmek veya ince film halinde kaplamak istediğimiz malzemelerin

buharlaşması için uygun sıcaklığa kadar ısıtılır. Buharlaşan malzeme taşıyıcı yardımıyla kaplanmak veya biriktirilmek istenen altlıklar üzerine taşınarak burada yoğunlaştırılır. Isıtma işlemi metal kayık, tel flaman gibi kaynaklar üzerinden elektrik akımının geçirilmesiyle yapılıyorsa buna elektriksel ısıtma ile buharlaştırma denilmektedir. Bu işlem yüksek vakum ortamında yapıldığı gibi inert gaz ortamında da gerçekleştirilebilir. Bu tür bir sistemde taşıyıcı olarak inert gaz kullanılmaktadır. Bu yöntem kullanılarak pek çok çalışma yapılmıştır.

2.3.2. Elektrodopolama yöntemi

Elektrodopolama yöntemi, katı yüzeyler üzerinde inorganik kaplamaların oluşturulması için kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir. Metal tuzlarının elektroliziyle anot üzerinde metal kaplamaların oluşturulması 19. yüzyıldan beri bilinmektedir. Bu yöntem büyük ölçüde fotovoltaiik araçlar ve güneş pillerinde kullanılmakla birlikte, on yılı aşkın bir zamandan beri II-IV ve II-V yarı iletkenler gibi malzemelere de uygulanmaktadır. Farklı elektrodopolama yöntemleri olmasına rağmen, bu konuda yapılan çalışmalarda iki tip elektrodopolama uygulaması ön plana çıkmaktadır. Bunlardan ilki, kararlı kolloidal parçacıkların oluşumu ile elektrodopolamanın birlikte olması, diğeri ise önceden hazırlanmış kolloidal parçacıkların elektrodopolamasıdır [2].

İlk yöntem iyi geliştirilmiş elektrokaplama tekniğı üzerine kurulmuştur ve daha yaygın kullanılmaktadır. Bu yöntemle elektrolit çözeltisi içine bazı yüzey aktif maddeler katılmasıyla nano yapılı malzemeler elde edilebilir. Nano kristalleri kaplayarak bir araya toplanmasını ve böylece malzemenin büyük tanelerinin oluşmasını engellemek için stabilizasyon aracı olarak yüzey aktif maddeleri kullanılmaktadır. Polimerlerin metallerin, seramiklerin ve yarı iletkenlerin, bu yolla elektrodopolama ile ilgili farklı çalışmalar vardır [3, 4].

Altından oluşan bir elektrot yüzeyinde polimerleştirilmiş ince iletken polimer (polipirol) film üzerinde elektrodopolama ile bakır nano yapılar elde edilmiştir. Elde edilen nano yapıların büyüklük şekil ve yoğunluğu bu nano yapıların yüzey yapısını

kontrol etmemizi kolaylaştıran polipirrol ince filmin kalınlığına bağlıdır [5].

2.3.3. Sol-jel yöntemi

Sol-jel yöntemi inorganik nano yapıları malzemelerin üretimi için kullanılan bir başka kimyasal yöntemdir. Bu yöntemin temelinde ya inorganik başlangıç maddesi ya da katı demetleri ve stabilizatör gibi kimyasal reaktifler içeren çözeltiden (sol), çözücüyle dolu katı iskelet içeren çift fazlı malzemelerin (jel) oluşumu esası yatmaktadır. Jel fazın ileriki dönüşümü, çözeltinin buharlaştırılmasını takiben zerojel fazın oluşumudur. Sol-zerojel dönüşümü, çözelti bir katı destek tabakasının yüzeyine yayılırsa daha etkili olarak işlemesine rağmen çözeltinin büyük bir kısmında meydana gelebilir. Katı yüzeyinde ince zerojel filmlerin (100 nm) oluşturulması, katının çözeltiye daldırılarak kaplanması, dönen katı yüzeyine çözeltinin damlatılarak kaplanması ve çözeltinin katı yüzeyine spreyleneceği şeklinde yapılabilmektedir. Zerojelin ısıtılması ile çözücü molekülleri ve belki stabilizatörün tamamen buharlaştırılarak uzaklaştırılması, yığın veya ince film halinde inorganik demetlerin daha fazla agregasyonuna (aggregation) ve katı malzemenin oluşumuna yol açar. Bu işlemin tekrarlanması, çok tabakalı daha kalın filmlerin oluşumuna fırsat tanır [2].

Yüksek sıcaklıkta hızlı bir süper kritik kurutma, çok gözenekli (%75'den fazla) bir malzeme yani aerogel oluşumuna yol açar. Diğer yandan, çevre koşullarında çözeltinin çok yavaş buharlaştırılması katı fazın çökmesine, nihayetinde saf, düzenli parçacıkların elde edilmesine sebep olmaktadır. Sol-jel malzemelerin büyük miktarda farklı formları ve uygulamaları olmasına rağmen, ince film çöktürmede de büyük ölçüde kullanılan bir yöntemdir [2, 6-7].

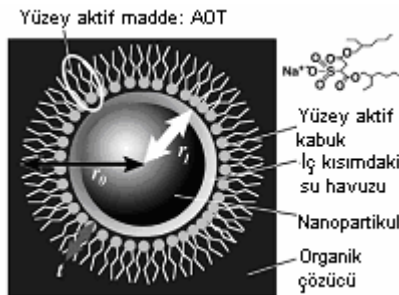
Kolloidal solların başlangıç maddesi olarak kullanılması sol-jel reaksiyonuna bir alternatiftir. Bu durumda, kolloid nano parçacıkların bir araya toplanma reaksiyonu pH veya kolloid konsantrasyonunda meydana gelen değişimlerle katalizlenebilmektedir. Sol-jel reaksiyonu, gerekli kimyasalları içeren çözelti

içerisinden katı altlıkların yavaşça çıkarılmasına dayanan dip-coating sistemlerde oldukça sık olarak kullanılmaktadır.

Sol-jel yöntemi ile hazırlanan ince katı filmlerin oluşumunda son kısım tavlama adıdır. Tavlama esnasında iki süreç meydana gelmektedir. Bunlar film matriksten çözücünün son buharlaştırması ve nano demetlerin bir araya toplanarak sinterlenmesi süreçleridir. Oluşan filmler 10–20 nm aralığındaki tanecik boyutuna sahip tipik polikristal yapılarıdır.

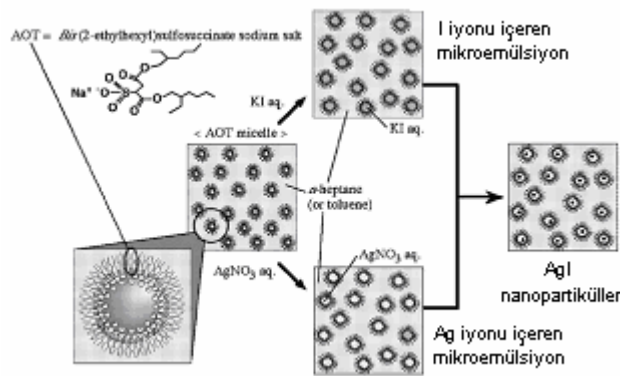
2.3.4. Ters misel/mikro emülsiyon yöntemi

Ters miseller, kararlılığı yüzey aktif maddeler tarafından sağlanan yağ içindeki su damlalarıdır (Şekil 2.3). Suyun, yüzey aktif madde derişimine oranıyla ($w = [H_2O]/[Yüzey\ aktif\ madde]$) damlaların boyutu doğrudan kontrol edilebilmektedir. Brownian hareketine sahip olan ters misellerin çarpışmaları sonucu damlalar birleşir ve suyun içindekilerin yer değıştirmesi ile dimerler meydana gelir. Daha sonra dimerler ters miselleri oluşturmak üzere ayrılırlar. Bu iki özellik (damla boyutunun kontrolü ve yer değıştirme prosesi) ters misellerin nano reaktör olarak kullanımına imkan vermektedir. Her biri bir reaktantı içerir iki misel çözeltisi hazırlanır. Daha sonra bu çözeltiler karıştırılarak kimyasal bir reaksiyon meydana getirilir ve nano malzemeler üretilir. Suyun yüzey aktif madde derişimine oranı ile belirlenen damla boyutu aynı zamanda parçacık boyutunu da kontrol eder. Yarı iletkenler, metaller ve oksitler gibi malzemelerin elde edilmesinde kullanılmaktadır [8].



Şekil 2.3. Nano parçacık içeren bir mikro emülsiyon modeli [9]

Reaktantlardan birinin fonksiyonel yüzey aktif madde olduğu durumda su içeriği artınca nano-reaktörün boyutu ve parçacık boyutu da artacaktır. Bununla birlikte üretilen malzemenin tipine bağlı olarak nano kristalin yarıçapında farklılıklar meydana gelir. CdS, ZnS, CdMnS, CdZnS, CdTe gibi II-VI yarı iletkenler için parçacık yarıçapını 1,8 nm'den 4 nm'ye kadar kontrol etmek mümkündür. Aksine gümüş sülfür ve bakır kristalleri için 2 nm'den 10 nm'ye kadar çeşitlenme görülmektedir. Parçacık ebadındaki esas değişim düşük su içeriğinde meydana gelmektedir. Artan su içeriğinde karşı, $w=20$ civarındaki düzlüğe kadar parçacık büyüklüğü artmaktadır. Şekil 2.4' de ters misel yönteminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.4. Ters misel yönteminin şematik gösterimi [9]

2.3.5. Poliöl yöntemi

Poliöl prosesinde çözülebilir metal türleri bir polihidroksilik alkol çözeltisinde çözülür. Genel olarak reaksiyonu ele aldığımızda reaksiyon inorganik katı bileşenin çözünmesi, çözelti içinde indirgenmesi, homojen çekirdeklenme ve metalik fazın büyümesi kademelerini içermektedir (Çizelge 2.1). Başlangıç maddesi bir hidroksit $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, bir oksit CuO , Cu_2O veya metal asetat olabilir. Metalin indirgenmesi bir çok poliöl içinde olabilir ama etilen glikol veya dietilen glikol ya da her ikisinin karışımı en çok kullanılanlardandır. Reaksiyon mekanizması katı halden çok sıvı faz içerisinde gelişir. Metal parçacıklarının oluşumu ise bir çekirdeklenme ve büyüme safhasından geçer. Mekanizmaya göre poliöl çözeltisi öncelikle başlangıç

metal tuzu için bir çözücü görevindedir. Etilen glikolun indirgen özelliği oksidasyon ile ortaya çıkan uçucu bileşenlerin incelenmesi ile anlaşılmıştır. En belirgin oksidasyon ürünü diasetildir. Etilen glikolun dehidrasyonu ile ortaya çıkan diasetaldehitin oksidasyonu ile ortaya çıktığı açıklanabilir. Poliol çözeltisi kendisi okside olurken ortamdaki metali de kademeli olarak indirger. Örneğin bakır oksit CuO , metalik bakıra indirgenirken Cu_2O ara ürün olarak görülür [10].

Poliol prosesinde parçacık büyüklüğüne etki eden parametrelerden en önemlileri reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon pH'sı, poliol konsantrasyonu ve metal konsantrasyonudur [11]. Reaksiyon sıcaklığının metal parçacıklarının morfolojik özelliklerine etkisine bakılacak olursa genel bir kural olarak reaksiyon sıcaklığı arttıkça parçacık büyüklüğünün düştüğü gözlemlenmiştir. Etilen glikol içerisinde CuO 'in Cu metaline indirgenmesi diğer metallere (Co, Ni) oranla daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilmektedir. Sıcaklığın etkisi aşağıda verilen reaksiyon mekanizmasına göre açıklanabilir. Sıcaklık arttıkça ara fazın çözünmesi, çözelti içinde indirgenmesi ve düzensiz olarak çekirdeklenme hızı artar, böylelikle son oluşan parçacıkların sayısı artar ve belli bir miktar çökelti için ortalama parçacık büyüklüğü düşer. İkinci ve diğer önemli bir parametre ise başlangıç metal tuzu/ poliol oranı arttıkça dikkat çekici ölçüde parçacık büyüklüğünün arttığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 2.1. Poliol prosesi

Birinci Basamak	İkinci Basamak
Kristallenmiş Hidroksit Yapısı → Ara geçiş fazı	Ara geçiş fazı → Metal
- Başlangıç hidroksitin kademeli çözünmesi - Ara fazın çökmesi - Reaksiyonda oluşan suyun ayrılması ve metal fazın büyümesi	Ara fazın çözünmesi Çözelti içinde Çekirdeklenme

2.4. Yarıiletken Malzemeler

Yarıiletkenler, genel olarak iletkenliği yalıtkanlarla metaller arasında olan malzemelerdir. Yarıiletken malzemelerin ince ayrıntılar dışında fiziksel özellikleri birbirlerine benzerdir. Bunların en önemli iki özelliği, serbest elektronların bulunduğu iletim bandı ile bağlı elektronların bulunduğu valans bandı arasında bir yasak enerji aralığının bulunması ve bu malzemelerle yapılacak çok düşük orandaki uygun katkının, bu yapıların elektriksel özelliklerine büyük ölçüde etki etmesidir [12].

Yarıiletkenler için enerji seviyelerinin izinli olmadığı yasaklanmış bir enerji bölgesi vardır. Enerji bandları bu bölgenin altında ve üstünde izinlidir. Yasaklanmış enerji bölgesinin altında kalan ve bağlı elektronların oluşturduğu enerji bölgesi valans bandı ve üstünde kalan serbest elektronların oluşturduğu enerji bölgesi iletkenlik bandı olarak adlandırılır. Valans bandın enerjisiyle, iletim bandının enerjisi arasındaki enerji farkı yasaklanmış enerji bölgesinin enerjisi verir ve enerji aralığı(E_g) veya band aralığı olarak tanımlanır. Enerji aralığı, yarıiletkenlerin özelliklerini belirlemede kullanılan önemli bir parametredir [13].

$T = 0 \text{ K}$ ' de, tüm elektronlar valans bandındadır. İletkenlik bandında birçok boş seviye olduğundan, uygulanan küçük bir potansiyel bu elektronları kolaylıkla hareket ettirebilir. Yarıiletkenlerin iletkenliği genellikle sıcaklığa, aydınlatmaya, manyetik alana, basınca ve safsızlık atomlarının konsantrasyonuna bağlıdır. İletkenlikteki bu tür bağımlılıklar, yarıiletkenleri elektronik uygulamalar için en önemli malzemelerden biri haline getirir [12].

Yarıiletkenlerin ikinci en önemli özelliği ise katkılamadır. Yarıiletkenlerin yalıtkanlarla metaller arasındaki iletkenliği safsızlık derecesine bağlıdır. Safsızlık derecesine bağlı olarak yarıiletkenler metal veya yalıtkan özellik gösterebilirler. Örneğin, saf bir yarıiletken yalıtkan özelliği sergilerken, katkı oranı çok yüksek bir yarıiletken ise metal özelliği sergiler [14]. İletkenlik özelliklerinin bu şekilde kontrol edilebilmesi yarıiletkenleri cihaz yapımında avantajlı konuma getirmektedir.

Cihaz yapımında kullanabilmek için istenilen özelliklere sahip olan pek çok yarıiletken malzeme geliştirilmiştir. Bu malzemeler Çizelge 2.2’ de verilen periyodik cetvel elementlerinin uygun şekilde bir araya getirilmesiyle elde edilirler.

Çizelge 2.2. Yapay yarıiletkenlerin elde edildiği elementler [14]

II.sütun	III.sütun	IV.sütun	V.sütun	VI.sütun
-	B	C	N	O
Mg	Al	Si	P	S
Zn	Ga	Ge	As	Se
Cd	In	Sn	Sb	Te
Hg	Tl	Pb	Bi	-

2.4.1. II-VI grubu yarıiletkenler

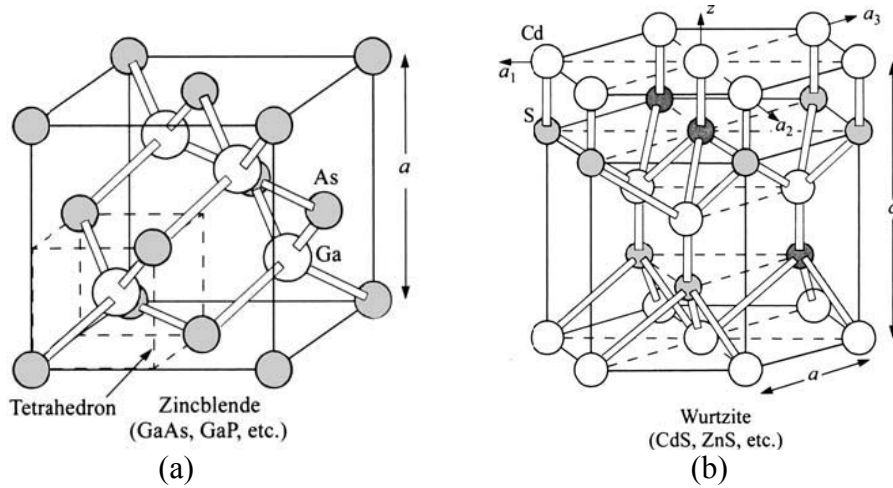
Periyodik tablonun II grubu elementleriyle VI grubu elementlerinden oluşan bileşik yarıiletkenlerdir. II-VI grubu yarıiletkenlerinden ZnS, ZnSe, CdTe, HgSe ve HgTe zincblende yapısında kristalleşirken, CdSe ve MgTe wurtzite yapısında kristalleşir. CdS yarıiletkeni ise her iki yapıda da kristalleşebilir. Bu yarıiletkenler iyi birer lüminesans malzeme olmalarıyla ve iyi fotoelektrik özelliklere sahip olmaları bakımından önemli malzemelerdir.

II-VI grubu yarıiletkenler elektronik ve optoelektronik uygulamalar için kullanışlı malzemelerdir. Bu yarıiletkenlerin nanoboyutlardaki uygulamalarına, tek elektron transistörleri ve kuantum nokta lazerleri örnek olarak verilebilir [15].

2.4.2. CdS

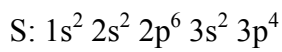
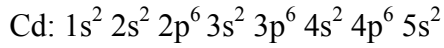
CdS, II-VI grubu bir yarıiletkendir. CdS hem wurtzite hem de zinc blende kristal yapısına sahip olabilir(Şekil 2.5). Wurtzite kristal yapısı, biri Cd atomlarından oluşan diğeri S atomlarından oluşan iki hekzagonal sıkı paket yapının iç içe geçmesiyle oluşur ve ilkel hücrede 4 atom bulunur. Her bir atomun dört yakın komşusu vardır.

Zinc blende kristal yapısı ise biri Cd atomundan, diğeri S atomundan oluşan iki fcc yapının iç içe geçmesiyle oluşur. Wurtzite yapıya benzer olarak, zinc blende yapıda da her bir atomun dört yakın komşusu vardır [16].

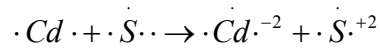


Şekil 2.5. CdS kristal yapıları a) Zincblende yapısı b)Wurtzite yapısı [13]

CdS yapısını oluşturan Cd ve S atomlarının elektron yerleşimi;



şeklindedir. Bir S atomunun komşu Cd atomuna 2 elektron vermesiyle



şeklinde iki iyon oluşur. CdS yarıiletkeninin bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.3’de verilmiştir.

Çizelge 2.3. CdS' ün bazı özellikleri [13]

Örgü yapısı	Wurtzite	Zinc blende
Örgü sabiti ($300^0 K$)	$a=4.136 \text{ Å}$ $c=6.714 \text{ Å}$	$a=5.825 \text{ Å}$
Enerji aralığı(E_g)	2.49eV	2.5eV

CdS, 2.5 eV direkt band aralığına sahiptir. Bu özelliği CdS' ye optik uygulamalar için avantaj sağlamaktadır.

2.5. Yarıiletken Nanokristaller

Nanomalzemeler metal, yarıiletken, organik malzemelerden ve biyolojik malzemelerden oluşabilirler. Bunlar içerisinde yarıiletken nanomalzemeler büyük önem taşımaktadır. Çünkü cihaz teknolojisinde kullanılan yarıiletken malzemelerin nanoboyutlarda elde edilmesi, tek elektron transistörü [17] gibi değişik özellikler sergileyen cihazlar üretilmesine olanak sağlamaktadır.

Eksitonları oluşturan elektron ve delik arasındaki uzaklığa Eksiton Bohr Yarıçapı denir. Bu uzaklık her malzeme için farklıdır. Büyük boyutlarda, yarıiletkenin kristali Eksiton Bohr Yarıçapından çok daha fazladır; böylece eksiton doğal büyüklüğündedir. Eğer yarıiletkenin kristal boyutu Eksiton Bohr yarıçapına yaklaşırsa, o zaman enerji seviyeleri sürekli yerine kesikli kabul edilir. Artık enerji seviyeleri arasında küçük kesiklikler vardır. Bu kesik enerji seviye durumuna kuantum hapsi denir. Bu koşullarda yarıiletken malzeme artık büyük boyutlardaki hali gibi davranmayı bırakır ve kuantum noktacığ olarak adlandırılır.

Malzeme boyutlarının Bohr-eksiton yarıçapı boyutuna inmesiyle ortaya çıkan kuantum hapis etkisi, yarıiletken malzemelerin optik ve elektronik özelliklerinde boyuta bağlı olarak değişiklikler meydana getirir. Örneğin silikon indirekt bant yapısı nedeniyle optoelektronik özellik göstermezken, nanoboyutlarda görünür bölgede güçlü bir ışımaya verir. Ayrıca II-VI ve III-V yarıiletkenlerinde enerji aralığı boyutla

değişiklik gösterir [18-19].

2.5.1. Katkılı yarıiletken nanokristaller

Katkılama, malzeme içerisine kontrollü bir şekilde safsızlıklar eklemektir. Katkılamayla oluşan safsızlıklar, yığın yarıiletkenlerin elektronik, optik ve magnetik özelliklerini değiştirebilir. Bu yüzden katkılama yığın yarıiletkenlerin özelliklerini kontrol etmek için bir temeldir [20- 21].

Nanoölçeklerde ise elektronik seviyeler küçük bir hacme hapis olduğundan, nanokristallerde küçük oranda bir katkılama bile yığında gözlenmeyen yeni özelliklere yol açabilir. Ayrıca safsızlıklar, nanoölçekteki malzemelerin özelliklerini istenilen ve kontrollü bir şekilde değiştirmek için kullanılabilir.

2.5.2. Yarıiletken nanokristaller neden katkılanır?

Katkılama, yarıiletken malzemelerin iletkenliğini kontrol ettiği için çok önemlidir. Katkılama yığın yarıiletkenlerin elektronik, optik ve magnetik özelliklerini değiştirebilir.

Yerini aldığı atomdan bir fazla valance elektronuna sahip safsızlık atomu, termal enerjiyle iyonize olabilir ve fazla elektronunu yarıiletkene verir(n-tipi katkılama). Benzer olarak bir eksik valance elektronuna sahip safsızlık atomu ise bir fazladan hole sağlayabilir(p-tipi katkılama). Bu elektron ve holler elektrik akımı taşırlar. Uygulamaları genellikle ince iletken filmleri gerektiren nanokristaller için bu taşıyıcıları belirlemek çok önemlidir.

Katkılama optik özellikleri de güçlü bir şekilde etkileyebilir. Katkılanmamış nanokristaller, parçacık boyutuna bağlı bir renk ile oldukça floresan olmalarına rağmen, bu ışımayı temel alarak yapılmış lazerlerin verimsiz olduğu görülmüştür. Bu durumu geliştirmek için birçok yaklaşım yapılmıştır ve bunlardan biri taşıyıcı sağlayacak katkılamlar yapmaktır. Biyolojik uygulamalar için floresan katkılıları, şu

anda kullanılan elementlerden daha az zararlı elementlerden yapılmış nanokritallerden görünür ya da infrared ışımaları yaparak zehirlilik problemlerini azaltabilir. Güneş pillerinde olduğu gibi, malzeme üzerine sürekli ışın gönderilmesi gibi durumlarda, katkılama fotooksidasyona karşı koruma sağlayabilir. Emilen fotondan elde edilen enerji etkili bir şekilde safsızlığa iletilebilir, uyarma sınırlandırılabilir ve nanokristal yüzeyinde istenmeyen reaksiyonlar önlenabilir.

Magnetik katkılama için safsızlığın nanokristal içerisine hapsolması diğer taşıyıcılarla veya kuantum mekaniksel spinlerle etkileşmeyi artırabilir [20-21].

3. DENEYSEL MATARYEL VE METOD

3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu(Scanning Electron Microscope-SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) organik, inorganik, seramik, metal vb., bir çok farklı malzemenin yüzey görüntülenmesinde ve analizinde kullanılan bir metottur. SEM'in belirli alanlarda diğer mikroskoplardan üstün olduğu bazı özellikleri vardır. Bunlardan en önemlisi odak derinliğidir. Özellikle yüzeyin topoğrafik ayrıntılarının görüntülenmesinde bu özellikten yararlanır.

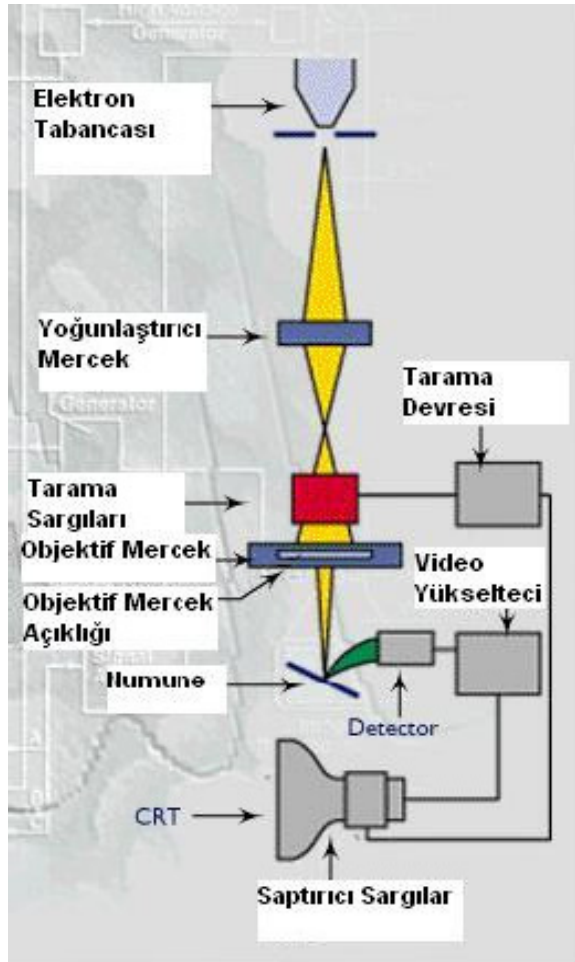
SEM cihazının ayırım gücü (resolution), odak derinliği ve görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği, bu cihazın kullanım alanını genişletmektedir. SEM' in belirli başlı kullanım alanları şöyledir; disk yüzeylerindeki ve ferromagnetik malzemelerdeki magnetik spin bölgelerinin(domainlerin) elde edilmesi, elektron demetlerinin oluşturduğu termal ve akustik sinyallerle malzemenin mekanik özelliklerini belirlenmesi, yarıiletkenlerin ve oksitlerin ultraviyole-görünür bölge ve infrared bölgede oluşturduğu fotonların analiziyle malzemelerin elektronik özelliklerinin belirlenmesidir [22-23].

Genel olarak SEM' de görüntü, yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında gerçekleşen etkileşmelerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir.

SEM' de oluşan temel görüntüler üç tiptedir. Bunlar, ikicil elektron görüntüleri, geri saçılmış elektron görüntüleri ve elementsel X-ışını analizleridir. Elektron demeti atom etkileşmesi iki türlüdür. Elektronlar ya atomun elektronlarıyla esnek olmayan çarpışma yaparlar ya da atomun çekirdeğinden esnek olarak saçılırlar. Elektron-elektron etkileşmesinde gelen elektronun enerjisinin bir kısmı diğer elektrona

aktarılır. Aktarılan enerji malzemenin iş fonksiyonundan büyükse elektron malzemedan kopar. Kopan elektronun enerjisi 50eV' dan büyükse bunlara geri saçılan(back scattered) elektronlar denir. Geri saçılan elektronların çoğunun enerjisi gönderilen elektron demetindeki elektronların enerjisiyle kıyaslanabilir ölçüdedir. Kopan elektronun enerjisi 50eV' dan küçükse bunlara ikincil elektronlar denir. İkincil elektronların çoğu yüzeyin ilk birkaç nm içerisinde üretilir.

Taramalı Elektron Mikroskobu Optik Kolon, Numune Hücresi ve Görüntüleme Sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Taramalı elektron mikroskobunun şematik gösterimi



Resim 3.1. Taramalı elektron mikroskopunun genel görünümü

Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta kısımlar ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır.

Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışımaları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.

Taramalı elektron mikroskobu için numune hazırlama diğer elektron mikroskoplarına göre (TEM, HRTEM) oldukça kolaydır. Öncelikle incelenecek numune vakuma dayanıklı olmalıdır. Taramalı elektron mikroskopunda iletken malzemeler doğrudan

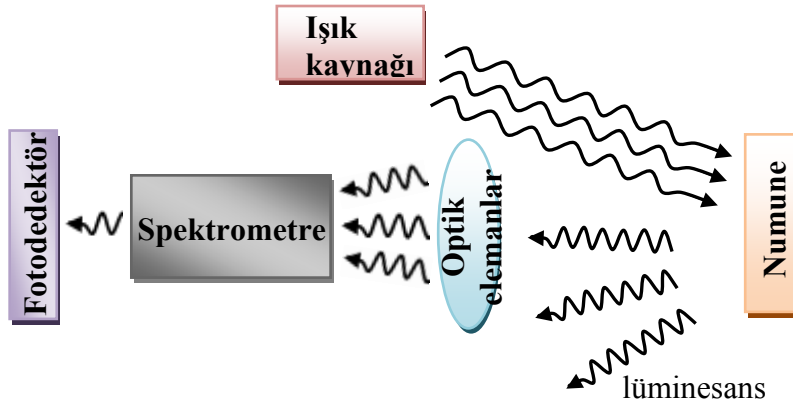
incelenebilir. Yalıtkan malzemeler ise numuneyi ince iletken karbon filmiyle, altın ya da benzer metal malzemelerle kaplanarak incelenebilir. Kaplanmamış yalıtkan malzemeler ise gönderilen elektron demetinin düşük voltajda hızlandırılmasıyla incelenebilir [22].

3.2. Fotolüminesans Spektroskopisi(FL)

Fotolüminesans bir malzemenin optik olarak uyarılması sonucu malzemedan ışığın kendi kendine yayılmasıdır [24]. Yeterli enerjiye sahip fotonlar malzeme üzerine gönderildiği zaman fotonlar malzeme tarafından soğurulur ve elektronik uyarımlar oluşur. Bu uyarımlar zamanla zayıflar ve elektronlar taban duruma geçerler. Eğer elektronların taban duruma geçişi ışımalı geçiş ise yayılan bu ışığa fotolüminesans denir. Bu ışık foto-uyarılmış materyal hakkında geniş bilgi sağlamak için toplanabilir ve analiz edilebilir.

Yarıiletken malzemelerde FL ölçümü, uyarılmış fotonların enerji dağılımıyla, yarıiletken malzemenin, malzemedeki katkı türleri ve katkı oranları gibi özelliklerini belirlemede kullanılır. FL ölçümü, genel olarak, yarıiletken malzemelerin optik verimliliği, bileşimi, safsızlık oranı ve tabaka kalınlığı gibi özelliklerini belirleyebilir. FL ölçümleri, basitliği ve numune hazırlama işlemini gerektirmediğinden, yarıiletken karakterizasyonunda başarılı bir yöntemdir [25].

Sıradan bir FL çalışması için optiksel bir kaynak ve optiksel bir güç sayacı ya da spektrometre gereklidir. Şekil 3.2’ de bir FL düzeneği, Resim 3.2’ de deneyde kullanılan FL ölçüm sistemi verilmiştir. Işık kaynağından gelen ışınlar, numune üzerine gönderilir. Numunedan gelen ışımlar, ışınma spektrometresi yardımıyla filtre edilerek dedektöre gönderilir. Dedektöre gelen optik sinyaller bu cihaz yardımıyla elektrik akımına çevrilip bilgisayara gönderilerek, dalga boyuna karşılık FL şiddetindeki değişiminin spektrumunu gösteren bir grafik elde edilir [12]. Enerji ile dalgaboyu arasındaki ilişkiden enerjiye karşılık FL şiddetindeki değişimin spektrumunu gösteren bir grafik elde edilebilir.



Şekil 3.2. FL ölçümü için tipik deneysel düzenek



Resim 3.2. Fotolümİnesans sistemin genel görünümü

FL ölçümlerinde numuneyi uyarmak için gerekli ışık enerjisi önemlidir. Uyarma enerjisinin ve şiddetinin FL pikleri üzerinde önemli bir etkisi vardır. FL sistemleri için ışık kaynağı olarak lazer kullanımı uygundur. He-Ne ya da diyot lazerler pek çok uyarma için yeterli enerjiyi sağlayacaktır.

3.3. UV-Görünür Spektrofotometresi

Ultraviyole-görünür spektrofotometresi, elektromagnetik spektrumun ultraviyole ve görünür bölgelerinde, moleküler bileşiklerin ve karmaşık iyonların nitel ve nicel analizlerinde kullanışlı bir tekniktir. Bu yöntemle malzeme tanımlanabilir ve safsızlık belirlenebilir. Ultraviyole- görünür spektrumu malzemede gerçekleşen elektronik geçişten kaynaklanır [26].

Bir UV-görünür bölge ölçümü için ışık kaynağı ve dedektör gereklidir. Kullanılan spektrum bölgesinde kaliteli ışın elde etmek için özel ışık kaynakları kullanılır. Görünür bölge çalışmaları için genellikle tungsten flamlar kullanılır. Tungsten flama lambaları çok parlak ve görünür bölgeden infrared bölgeye kadar ışıma yapabilen kaynaklardır. Ultraviyole soğurma çalışmaları için ise döteryum lambaları kullanılır. Döteryum lambalarında ışımanın dalgaboyu 185-375nm arasında değişir. Hem ultraviyole hem de görünür bölge çalışmalarında ise ksenon ark lambaları kullanılır. Bu lambalar içerdiği ksenon nedeniyle sürekli ultraviyole ve görünür ışık yayar.

İncelenen örneğin soğurma spektrumunu çizmek için, yani her dalgaboyunda ölçüm alabilmek için kaynaktan yayılan ışığın dalgaboyu dikkatli bir şekilde seçilmelidir. Bunun için en kolay yöntem soğurma filtrelerinin kullanılmasıdır.

Bu işlemlerin ardından elde edilen ışığın numune üzerinden geçirilmesi genel olarak iki kısma ayrılır. Birincisi tek demet yöntemidir. Tek demet yönteminde ışık sadece numune üzerinden geçirilir ve dedektöre gönderilir. İkinci yöntem ise çift demet yöntemidir. Bu yöntemde iki paralel ışık numune odasına gönderilir. İlk demet numune üzerinden yansdıktan sonra dedektöre gönderilirken, ikinci demet ise boş odadan yansıtılarak dedektöre gönderilir ve referans olarak kullanılır.

UV-görünür spektrofotometrelerinde dedektör olarak fotomultiplikatör(ışık çoğaltıcı) tüpler veya fotodiyotlar(ışık sensörleri) kullanılır [27].

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. CdS ve Mn Katkılı CdS Nanoparçacıklarının Sentezlenmesi

Bu tez çalışmasında 4 adet numune hazırlanmıştır. CdS ve CdS içerisine 3 farklı oranda (%1, %3 ve %5) Mn katkılama aşamaları gerçekleştirilmiştir. Deneyimizde Cd kaynağı olarak Cd-asetat $[Cd(CH_3COO)_2]$, Mn kaynağı olarak Mn-asetat $[Mn(CH_3COO)_2]$ kullanılmıştır. S kaynağı olarak ise demir sülfür $[FeS_2]$ içerisinden hidroklorik asit $[HCl]$ geçirilerek elde edilen hidrojen sülfür $[H_2S]$ gazı kullanılmıştır. Çözücü malzeme olarak ise distile edilmiş dimetilformamid (DMF) kullanılmıştır.

50ml DMF içerisinde 0,1M 1.3326 gr Cd-asetat çözümüştür. Çözelti magnetik karıştırıcıda karıştırılırken, FeS_2 içerisinden HCl geçirilmesiyle H_2S gazı elde edilmiştir. Elde edilen H_2S gazı yaklaşık 5s süreyle çözelti içerisinden geçirilmiştir. Çözelti magnetik karıştırıcıda bir süre daha karıştırılmıştır.

%1 Mn katkılı CdS nanoparçacıkları için 30ml DMF içerisinde 0,1M 1.3326 gr Cd-asetat çözümüştür. Mn mol/ Cd mol=0.01 olacak şekilde Mn asetet miktarı 0.0087gr olarak belirlenmiştir. Belirlenen miktardaki Mn-asetat ise 20ml DMF içerisinde çözümüştür. Bu iki çözelti birleştirilip, iyice karıştırılmıştır. İçerisinden 5s civarında H_2S gazı geçirildikten sonra çözelti magnetik karıştırıcıda bir süre karışmaya bırakılmıştır.

%3 Mn katkılama için belirlenen 0.026gr Mn-asetat 20ml DMF içerisinde çözünmüş ve 30ml DMF içerisinde çözünmüş 0,1M 1.3326 gr Cd-asetat çözeltisiyle karıştırılmıştır. İçerisinden 5s civarında H_2S gazı geçirildikten sonra çözelti magnetik karıştırıcıda bir süre karışmaya bırakılmıştır.

%5 Mn katkılama için ise 0.043gr Mn-asetat 20ml DMF içerisinde çözünmüş ve 30ml DMF içerisinde çözünmüş 0,1M 1.3326 gr Cd-asetat çözeltisiyle

karıştırılmıştır. Bu çözelti manyetik karıştırıcıda karıştırılırken içerisinde H_2S gazı yaklaşık 5s süre ile geçirilmiştir ve çözelti bir süre daha karıştırılmıştır.

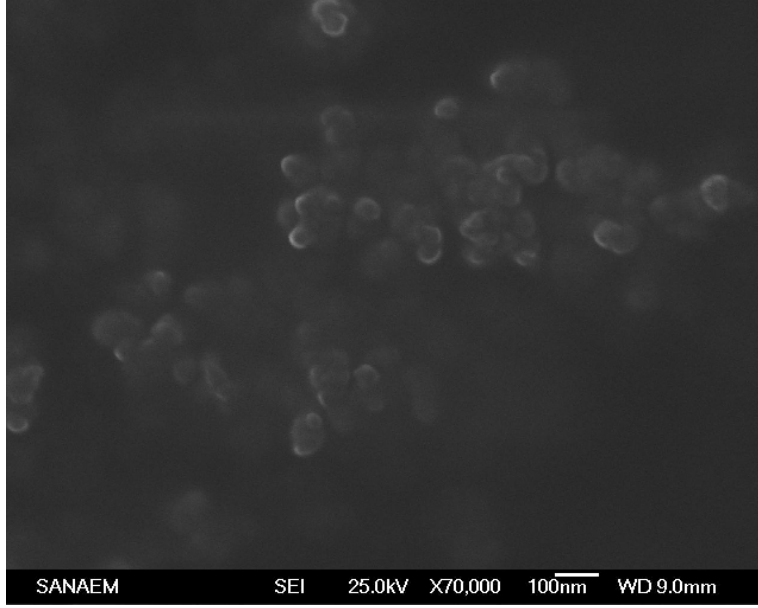
Sıvı içerisinde asetat iyonları, CdS ve CdS:Mn yapıları oluşmuştur. Sıvı yaklaşık bir saat bekletildiğinde asetat iyonları koloidal şekilde çökelti oluşturmuş ve sıvı yüzeyinde CdS-CdS:Mn nanoparçacıklar ayrılmıştır. Deney sonrası elde edilen CdS nanoparçacıkları nedeniyle DMF çözeltisi renksiz yapıdan açık sarı renge dönüşmüştür.

4.2. SEM Ölçümleri

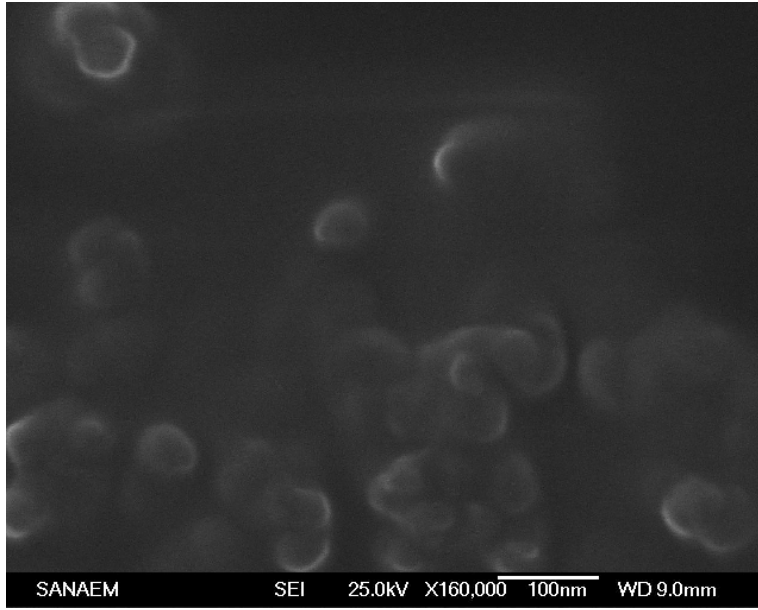
Sol-jel yöntemi ile üretilen farklı oranlarda Mn katkısı yapılmış CdS nanoyapıların yüzey yapısını ve oluşum özelliklerini belirlemek için SEM görüntüleri alınmıştır. Deney sonucunda elde edilen DMF içerisinde dağınık halde bulunan CdS nanoparçacıkları damlalık ile alınmış ve iletken karbon bant üzerine damlatılmıştır. DMF'in buharlaşması ile CdS nanoparçacıkları karbon zemin üzerine öbekler halinde istiflenmiştir.

Resim 4.1' deki SEM fotoğrafları incelendiğinde oluşan CdS nanoparçacıkların boyutlarının 30 nm ile 50 nm aralığında değiştiği görülmektedir. Görüntülerden CdS nanoyapıların topak şeklinde olduğu, bu topakların bir araya gelmesiyle de yüzey üzerinde öbekler olduğu görülmüştür. Bu yapıların parçacık boyutları tek tip olmayıp farklı boyutlarda olduğu belirlenmiştir. Aynı öbek içinde farklı büyüklüklerde parçacıklar bir arada bulunabilmektedir. Yapının kendi içinde homojen bir dağılım söz konusudur.

Jeol JSM-6390LV cihazı ile çekilen taramalı elektron mikroskop görüntüleri Resim 4.1' de verilmiştir.

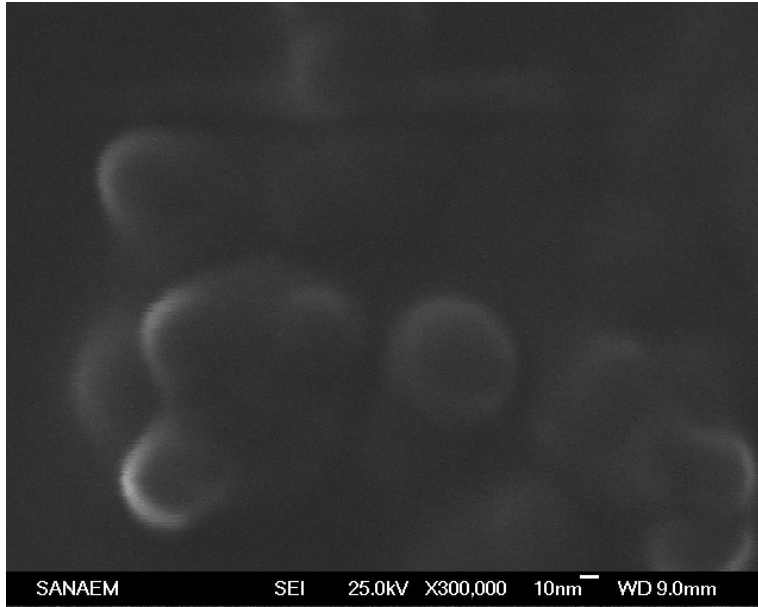


(a)

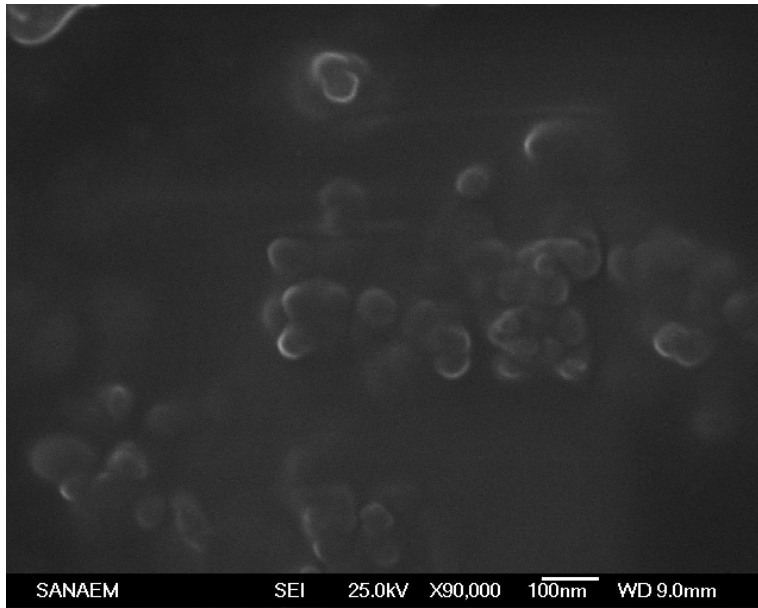


(b)

Resim 4.1. CdS ve Mn katkılı CdS nanoparçacıklarının
a) 70000 büyütmede, b) 160000 büyütmede,
c) 300000 büyütmede, d) 90000 büyütmede,
e) 190000 büyütmede, f) 65000 büyütmede,
g) 65000 büyütmede, h) 70000 büyütmede,
ı) 50000 büyütmede SEM görüntüleri



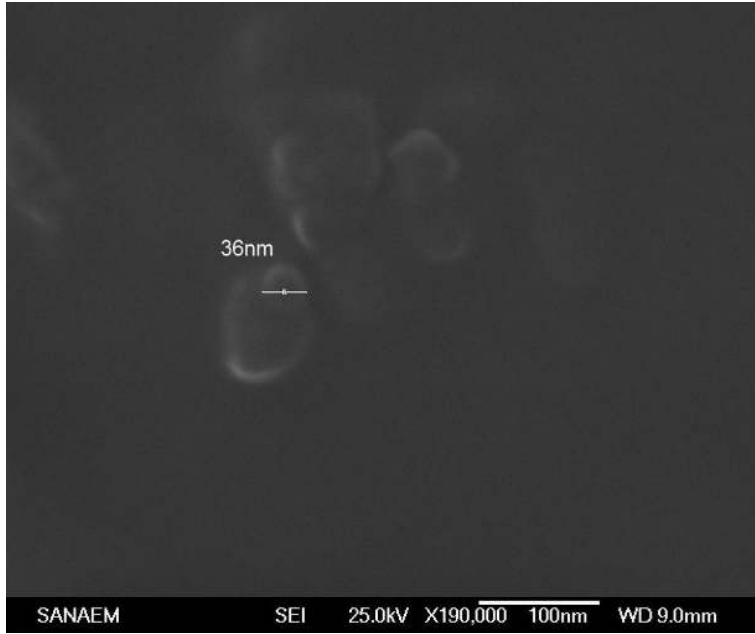
(c)



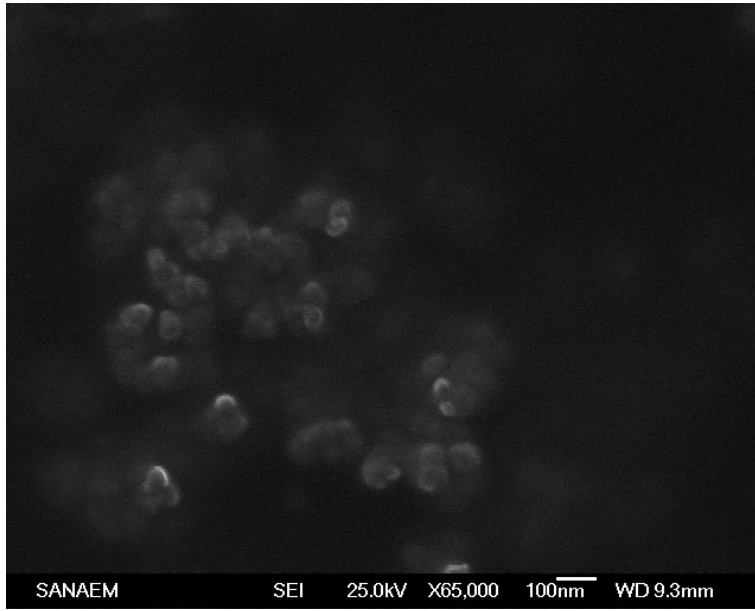
(d)

Resim 4.1. (Devam) CdS ve Mn katkılı CdS nanoparçacıklarının

- a) 70000 büyütmede, b) 160000 büyütmede,
- c) 300000 büyütmede, d) 90000 büyütmede,
- e) 190000 büyütmede, f) 65000 büyütmede,
- g) 65000 büyütmede, h) 70000 büyütmede,
- ı) 50000 büyütmede SEM görüntüleri

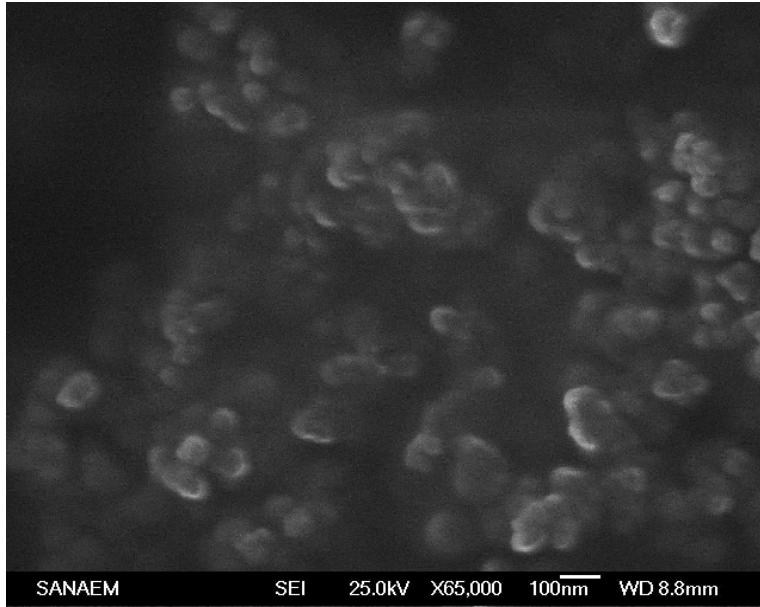


(e)

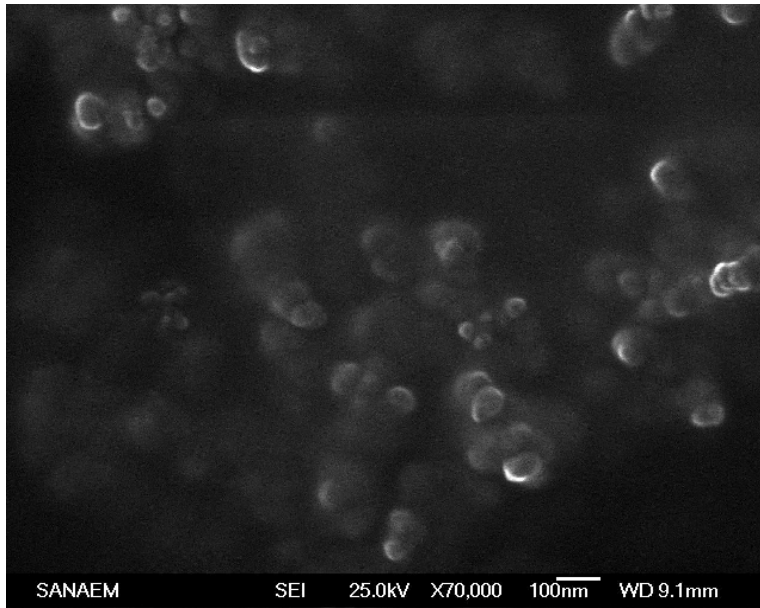


(f)

Resim 4.1. (Devam) CdS ve Mn katkılı CdS nanoparçacıklarının
 a) 70000 büyütmede, b) 160000 büyütmede,
 c) 300000 büyütmede, d) 90000 büyütmede,
 e) 190000 büyütmede, f) 65000 büyütmede,
 g) 65000 büyütmede, h) 70000 büyütmede,
 ı) 50000 büyütmede SEM görüntüleri



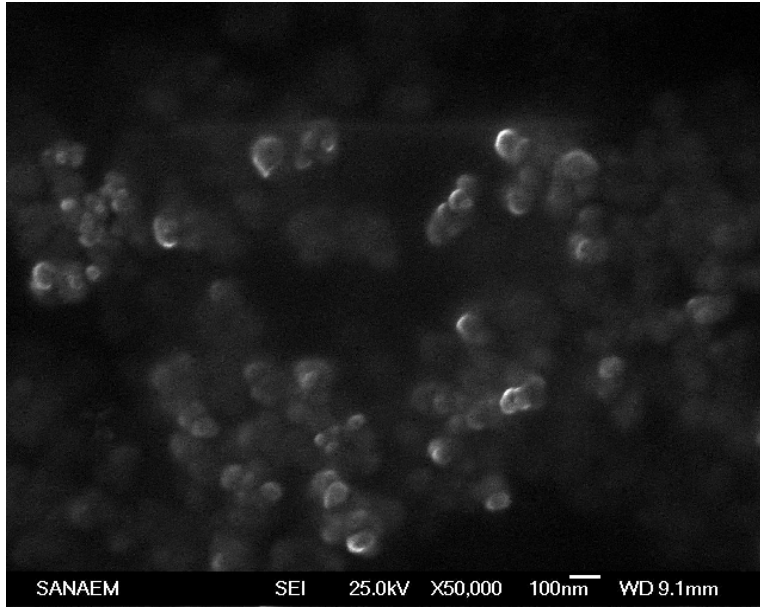
(g)



(h)

Resim 4.1. (Devam) CdS ve Mn katkılı CdS nanoparçacıklarının

- a) 70000 büyütmede, b) 160000 büyütmede,
- c) 300000 büyütmede, d) 90000 büyütmede,
- e) 190000 büyütmede, f) 65000 büyütmede,
- g) 65000 büyütmede, h) 70000 büyütmede,
- ı) 50000 büyütmede SEM görüntüleri



(1)

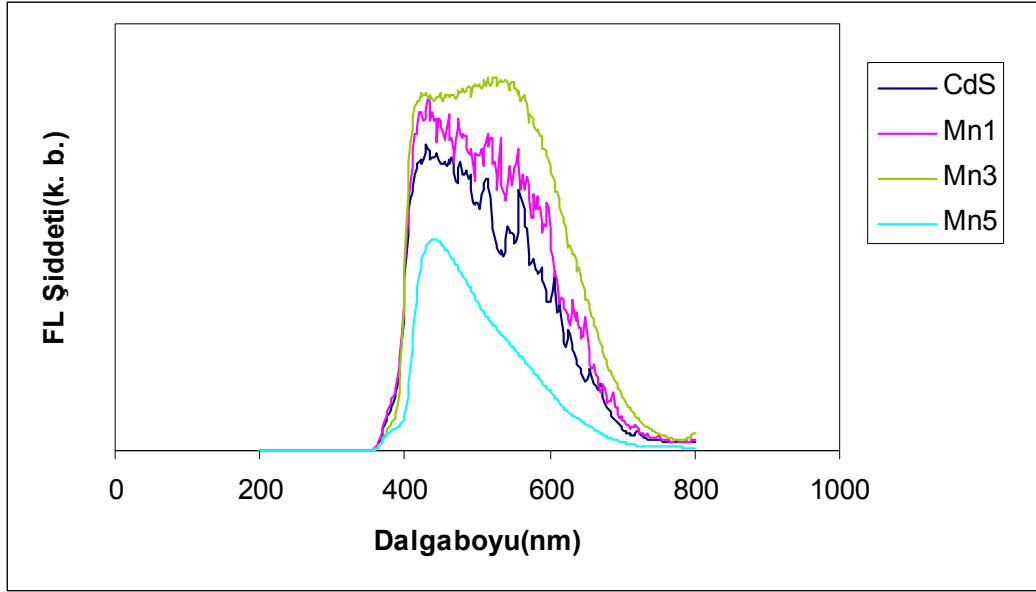
Resim 4.1. (Devam) CdS ve Mn katkılı CdS nanoparçacıklarının

- a) 70000 büyütmede, b) 160000 büyütmede,
- c) 300000 büyütmede, d) 90000 büyütmede,
- e) 190000 büyütmede, f) 65000 büyütmede,
- g) 65000 büyütmede, h) 70000 büyütmede,
- ı) 50000 büyütmede SEM görüntüleri

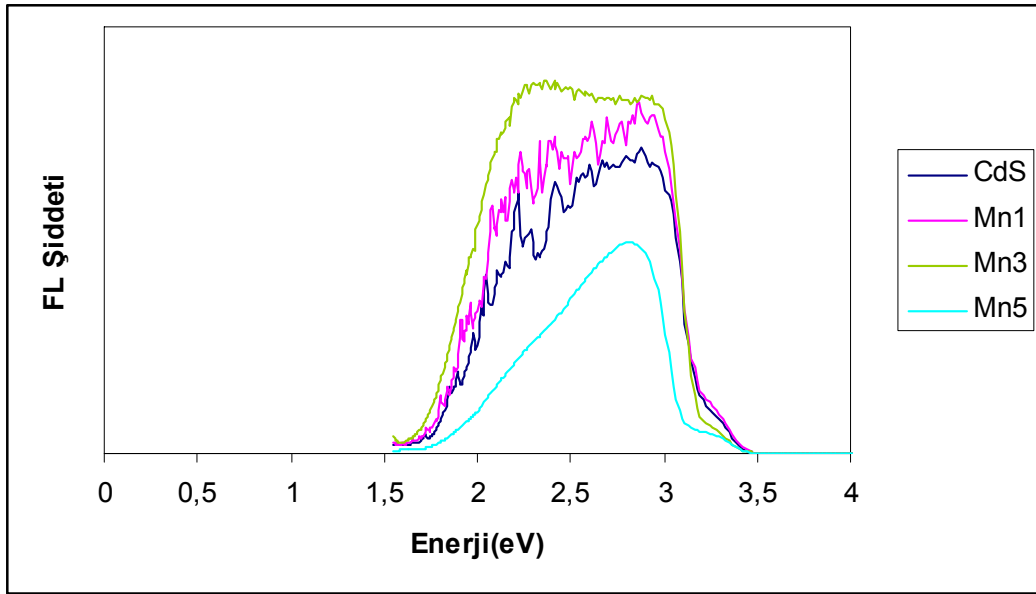
4.3. FL Ölçümleri

CdS nanoparçacıkların ve Mn katkılı CdS nanoparçacıklarının optik özelliklerinin incelenebilmesi için FL spektroskopisi kullanılmıştır. FL ölçümleri için Fluorolog-3 fotoluminesans spektrometresi kullanılmıştır. Ölçümler sırasında optik uyarma kaynağı olarak 55 mW gücünde, 325 nm dalgaboylu He-Cd lazer kullanıldı ve ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirildi.

Deney sonrası elde edilen, DMF içerisine dağılmış, CdS ve %1, %3 ve %5 oranında Mn katkılanmış CdS nanoparçacıkları damlalık ile ölçümlerin alınacağı numune kaplarına alınmış ve ölçümler yapılmıştır.



(a)



(b)

Şekil 4.1. CdS ve Mn katkılı CdS nanoparçacıklarının a)Dalgaboyuna göre, b)Enerjiye göre Fotolüminesans spektrumu

Şekil 4.1' de CdS ve ve %1, %3 ve %5 oranında Mn katkılanmış CdS nanoparçacıkları için FL ölçüm sonuçları verilmiştir. Şekil 4.1' deki Mn1 eğrisi %1 Mn katkılı CdS nanoparçacıklarının fotolüminesans eğrisini, Mn3 eğrisi %3 Mn katkılı CdS nanoparçacıklarının fotolüminesans eğrisini ve Mn5 eğrisi ise %5 Mn katkılı CdS nanoparçacıklarının fotolüminesans eğrisini temsil etmektedir. Şekil 4.1

a' da CdS nanoparçacıkları için 434nm'de, %1 Mn katkılı CdS nanoparçacıkları için 438nm'de, %3 Mn katkılı CdS nanoparçacıkları için 438nm'de ve %5 Mn katkılı CdS nanoparçacıkları için 440nm'de pikler elde edilmiştir. Bu sonuç Mn katkısı arttıkça dalgaboyunun daha büyük değerlere kaydığı şeklinde yorumlanır.

Şekil 4.1 incelendiğinde, %1 Mn katkısı ve %3 Mn katkısı için FL şiddeti artarken, %5 Mn katkısı için ise FL şiddetinin azaldığı görülmüştür. CdS içerisine %5 Mn katkılamanın kritik katkılama oranı olduğu düşünülmektedir.

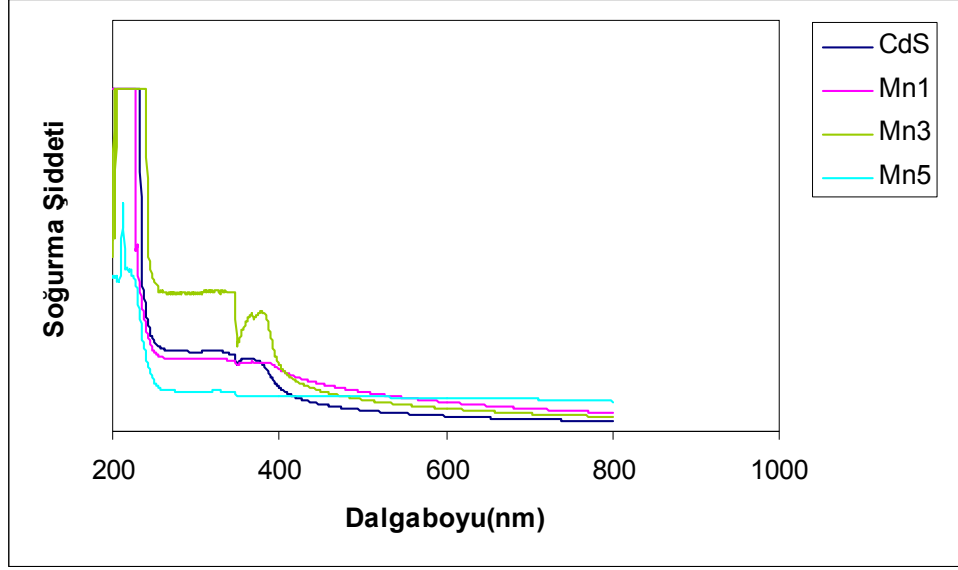
Ayrıca Şekil 4.1 b' den açıkça görüldüğü gibi Mn katkısının enerji bandı üzerinde herhangi bir etkisi gözlenmemiştir. Fakat yığın haldeki CdS yarıiletkeninin enerji aralığı 2,5eV civarında iken, CdS nanoparçacıklarının enerji aralığının daha büyük değerlere kaydığı gözlenmiştir. Bunun sebebi nanoboyutlarda parçacığa etki eden kuantum hapis etkisidir.

4.4. UV-Visible Ölçümleri

CdS nanoparçacıkların ve Mn katkılı CdS nanoparçacıklarının optik özelliklerinin incelenebilmesi için FL spektroskopisi kullanılmıştır.

Deney sonrası elde edilen, DMF içerisine dağılmış, CdS ve %1, %3 ve %5 oranında Mn katkılanmış CdS nanoparçacıkları damlalık ile ölçümlerin alınacağı numune kaplarına alınmış ve ölçümler yapılmıştır.

Şekil 4.2' de CdS ve ve %1, %3 ve %5 oranında Mn katkılanmış CdS nanoparçacıkları için UV-görünür spektrumu ölçüm sonuçları verilmiştir. Şekil 4.2 incelendiğinde, %5 Mn katkılamanın kritik katkılama oranı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.2. CdS ve Mn katkılı CdS nanoparçacıklarının UV-visible spektrumu

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

CdS nanoparçacıklarını sentezlemek için bir çok yöntem vardır. Bu tez çalışmasında CdS nanoparçacıklarının sentezinde sol jel yöntemi kullanılmıştır. Sol jel yönteminin tercih edilmesinin nedeni, yöntemin kolay ve ucuz olmasıdır. Aynı yöntemle CdS nanoparçacıklarının içerisine farklı oranlarda Mn katkısı yapılmıştır. Elde edilen yapıların yüzey yapılarını ve oluşum özelliklerini incelemek için SEM görüntüleri çekilmiştir. Bu yapıların optik özelliklerini belirlemek için ise FL spektroskopisi ve UV-görünür bölge spektroskopisi kullanılmıştır.

Sol-jel yöntemi ile üretilen CdS nano parçacıkların taramalı elektron mikroskobu ile çekilen fotoğrafları Resim 4.1 de verilmiştir. Elde edilen SEM görüntülerinden CdS nano parçacıklarının, küreler halinde kümelerinin bir araya gelmesiyle oluşan parçalıklı bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Bu yapıların parçacık boyutlarının değiştiği belirlenmiştir.

Resim 4.1 de 50 nm ve daha küçük parçacıkların bir araya gelmesiyle oluşan nanoküreler görülmektedir. SEM fotoğraflarından görüldüğü gibi küme CdS nanokristaller sıkı bir yapıdadır. Nanokristaller arasında boşluklar bulunmamaktadır. Bu sık dokulu yapı CdS nanokristallerin optik özelliklerini etkilemektedir. Elektronlar bir nanokristalden diğerine geçerken, nanokristaller arası mesafeler az olduğundan, rahatlıkla ilerleyebilmektedir.

Şekil 4.1' de ise nanoparçacıkların FL ölçüm sonuçları verilmiştir. Katkılama oranlarının yapı üzerindeki etkileri incelenmiştir. %1 ve %3 Mn katkılama için FL şiddeti artış gösterirken, %5 Mn katkısında FL şiddetinde görülen azalma %5 Mn katkılamanın CdS nanoparçacıkları için kritik katkı oranı olduğunu göstermektedir. Katkılamanın enerji aralığı üzerinde herhangi bir etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

1. Erkoç, Ş., “Nanobilim ve Nanoteknoloji, 1. Baskı”, **ODTÜ Yayıncılık**, Ankara, 10-50 (2007).
2. Nabok, A., “Organic and inorganic nanostructures”. **Artech House**, Narwood, 30-50 (2005).
3. Ross, C., “Electrodeposited multilayer thin-films” **Annu. Rev. Mater. Sci.**, 24:159-188 (1994).
4. Zhang, P., Kim, PS., Sham, TK., “Electrochemical route for the fabrication of alkanethiolate-capped gold nanoparticles” **Appl. Phys. Lett.**, 82 (9): 1470-1472 (2003).
5. Sarkar, DK., Zhou XJ., Tannous A., Louie M., Leung KT., “Growth of self-assembled copper nanostructure on conducting polymer by electrodeposition” **Solid State Commun.**, 125 (7-8): 365-368 (2003).
6. Kozuka, H., Kuroki, H., Sakka, S., “Flow characteristics and spinnability of sols prepared from silicon alkoxide solution”, **J. Non-Cryst. Solids**, 100(1-3):226-230 (1988).
7. Gallagher, D., Klein, L., “Silica membranes by the sol-gel process” **J. Colloid Interface Sci.**, 109 (1):40-45 (1986).
8. Knauth, P., Schoonman, J., “Nanostructured materials, selected synthesis methods, properties and applications”, **Kluwer Academic Publishers**, Massachusetts, 1-21 (2002).
9. Tamura, S., Takeuchi, K., Mao, G., Csencsits, R., Fan, L., Otomo, T., Saboungi, ML., “Colloidal silver iodide: Synthesis by a reverse micelle method and investigation by a small-angle neutron scattering study” **J. Electroanal. Chem.**, 559:103-109 (2003).
10. Gürkaynak T., Boz İ., Gürkaynak M. A., “Polyol yöntemi ile metal nano partiküllerin hazırlanması” **II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi MBGAK**, İstanbul, 683-690 (2005).
11. U.S Patent Appl. No: US6436167B1 “Synthesis of nanostructured composite particles using polyol process” (2002).
12. Kınacı, B., “In_xGa_{1-x}As / GaAs Çoklu Kuantum Kuyu Yapısının MBE Tekniği ile Büyütülmesi: Yapısal, Optik ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 3-5, 30-33 (2009).

13. Sze, S. M., Kwok, K. Ng., Rosenberg, “Physics of Semiconductor Devices, Third Edition”, *John Wiley&Sons*, 6-20 (2007).
14. Enderlein, R., Horing, N. J. M., “Fundamentals of Semiconductor Physics and Devices”, *World Scientific*, 1-32 (1997).
15. Klein, D. L., Roth, R., Lim, A. K., Alivisatos, A. P., McEuen P. L., “A Single-Electron Transistor Made From A Cadmium Selenide Nanocrystal”, *Nature*, 389:699-701 (1997).
16. Balkanski, M., Wallis, R. F., “Semiconductor Physics and Applications” *Oxford University Press*, New York, 10-68 (2000).
17. Wolf, E. L., “Nanophysics and Nanotechnology, Second Updated and Enlarged Edition”, *Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA*, 226-229 (2006).
18. Brus, L.E., “Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state”, *J. Chem. Phys.*, 80(9): 4403-4409 (1984).
19. Rosetti, R., Ellison, J. L., Gibson, J. M. and Brus, L. E., “Size effects in the excited electronic states of small colloidal CdS crystallites”, *J. Chem. Phys.*, 80(9): 4464-4469 (1984).
20. Erwin, S. C., Zu, L., Haftel, M.I., Efros, A. L., Kennedy, T. A. & Norris, D. J. “Doping semiconductor nanocrystals”, *Nature*, 436:91-94 (2005).
21. Norris, D. J., Efros, A.L., Erwin, C., “Doped nanocrystals”, *Science*, 319:1776-1779 (2008).
22. İnternet: Niğde Üniversitesi Hidrojen Teknolojileri ve İleri İmalat Yöntemleri Araştırma Merkezi “Elektron Taramalı Mikroskop (SEM)”
http://host.nigde.edu.tr/hytem/YAYINLAR/ELEKTRON%20TARAMALI%20M%C4%B0KROSKOP%20_SEM.pdf.
23. Brundle, C. R., Evans, C. A., “Encyclopedia of materials characterization”, *Butterworth-Heinemann*, USA, 70-99, 371-401 (1992).
24. Gfroerer, T. H., “Encyclopedia of Analytical Chemistry”, *John Wiley & Sons Ltd*, Chichester, 9209–9231 (2000).
25. Gilliland, G. D., “Photoluminescence spectroscopy of crystalline semiconductors”, *Materials Science and Engineering*, R18:99-400 (1996).
26. Rojas, F. S., Ojeda, C. B., “Recent development in derivative ultraviolet/visible absorption spectrophotometry:2004-2008”, *Analytica Chimica Acta*, 635:22-44 (2009).

27. Diffey, B. L., “Sources and measurement of ultraviolet radiation”, *Methods*, 28:4-13 (2002).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ERBİLEN, Esra
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 22.07.1985 Ankara
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (312) 202 14 58
 e-mail : eerbilen@gazi.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Fizik Bölümü	2007
Lise	Gazi Çiftliği Lisesi	2003

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2009-	Gazi Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce

Ulusal Kongreler

1. E. ERBİLEN, H. KORALAY, Ş. ÇAVDAR, H. DIŞBUDAK ve A. GÜNEN
 “Mn Katkılı CdS Nanoparçacıklarının Sentezlenmesi” Türk Fizik Derneği
 26. Fizik Kongresi 24-27 Eylül 2009, Bodrum, Türkiye. Sözlü sunum olarak
 kabul edildi.
2. E. ERBİLEN, H. KORALAY, Ş. ÇAVDAR, H. DIŞBUDAK ve A. GÜNEN
 “CdS Nanoparçacıklarının Sentezi” Türk Fizik Derneği 25. Fizik Kongresi 25
 – 29 Ağustos 2008, Bodrum, Türkiye. Sözlü sunum olarak kabul edildi.