

**T.C.
SİİRT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Ce, Mo ve La KATKILI ZnS NANOPARTİKÜLLERİN KARAKTERİZASYONU
VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS

**Muhammed GÜNBAT
(163115002)**

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Arzu EKİNCİ

**Temmuz-2019
SİİRT**

TEZ KABUL VE ONAYI

Muhammed GÜNBAT tarafından hazırlanan “Ce, Mo ve La katkılı ZnS Nanopartiküllerin Karakterizasyonu ve Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 30/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Unvanı Adı SOYADI

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Şakir ECE



Danışman

Unvanı Adı SOYADI

Dr. Öğr. Üyesi Arzu EKİNCİ



Üye

Unvanı Adı SOYADI

Doç Dr. Sabit HOROZ



Yukarıdaki sonucu onaylarım.


Doç. Dr. Fevzi HANSU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tez çalışması BAP tarafından 2018-SİÜFEB-008 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖN SÖZ

Bu çalışma, Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında “Yüksek Lisans Tezi” olarak gerçekleştirildi. Bu çalışmada, ZnS nanoparçacıkları kimyasal çökertme ve SILAR yöntemiyle elde edildi. Daha sonra bu nanoparçacıklara La, Mo ve Ce katkılanması gerçekleştirilerek elde edilen örneklerin bazı yapısal, yüzeyel ve optik özellikleri incelendi.

Muhammed GÜNBAT
SİİRT-2019



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖN SÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ.....	vii
ÖZET	viii
ABSTRACT.....	ix
1.GİRİŞ.....	Er
ror! Bookmark not defined.	
1.1.TEMEL BİLGİLER.....	3
1.1.1.Yarıiletkenler Hakkında Genel Bilgiler.....	3
1.1.2. II-VI Grup Yarıiletken Bileşikler.....	4
1.1.3. Nanopartiküller.....	6
2.1.3. Kuantum Hapsi Etkisi.....	7
1.1.4. Nanomalzemenin Özellikleri.....	9
1.1.4.1. Optik özellikler.....	9
1.1.4.2. Kimyasal özellikler.....	9
1.1.4.3. Termal özellikleri.....	10
1.1.4.5. Elektriksel özellikleri.....	10
1.1.5. Nanopartiküllerin sentezi için teknikler.....	10
1.1.5.1. Yukarıdan aşağıya yaklaşım.....	10
1.1.5.2. Aşağıdan yukarıya yaklaşım.....	11
1.1.5.2.1. Mikroemülsiyon.....	11
1.1.5.2.2. Isıl ayrışma.....	12
1.1.5.2.3. Sol-gel Yöntemi.....	12
1.1.6. Nanomalzemelerde Katkılama.....	13
1.1.7. Çinko Sülfid Malzemesinin Nano Yapısı Ve Özellikleri.....	13
1.1.8. Karakterizasyon Teknikleri.....	15
1.1.8.1. X-ışını kırınımı (XRD).....	15
1.1.8.2. UV-Görünür Spektroskopisi.....	16
1.1.8.3.EDX spektroskopisi	17
1.1.8.4.Foton-akım dönüşüm verimi (IPCE) özellikleri.....	18
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	19
3. MATERYAL VE METOT.....	24
3.1. Kimyasal Çökeltme.....	24
3.2. SILAR (iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyonu) Yöntemi.....	24
3.3. Malzemeler.....	26
3.4. Katkısız / katkılı ZnS nanoparçacıkların sentezi.....	26
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	28
4.1. Yapısal Özellikler.....	28

4.1.1. ZnS ince filmlerinin X-ışını kırınım ölçümleri.....	28
4.2. Yüzeysel Özellikler.....	32
4.2.1. ZnS ince filmlerinin SEM spektroskopisi.....	32
4.2.2. ZnS ince filmlerinin EDX spektroskopisi.....	34
4.3. Optik çalışmaları.....	37
4.3.1. UV-Vis çalışmaları.....	37
4.3.1.1. ZnS: La UV-vis absorpsiyon çalışmaları.....	37
4.3.1.2. ZnS: Ce UV-vis absorpsiyon çalışmaları.....	38
4.3.1.3. ZnS:Mo UV-vis absorpsiyon çalışmaları.....	40
4.3.2. Foton-akım dönüşüm verimi (IPCE) özellikleri ölçümleri.....	41
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	45
5.1. Sonuçlar	45
5.2. Öneriler	46
6. KAYNAKLAR	47
ÖZGEÇMİŞ	52

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Yüzey merkezli kübik (fcc) yapı	5
Şekil 1.2. kübik (sphalerite) kristal yapısı.....	5
Şekil 1.3. Nanoparçacık içeren metallerin şekle göre sınıflandırılması.....	7
Şekil 1.4. (b) 0-D Kuantum Noktalı vakanınine kıyasla (a) 3-D dökme yarı iletken durum için Enerji Dağıtımı.....	8
Şekil 1.5. Işık saçılımı üzerindeki boyut ve şeklin etkisi, ve elde edilen renkler, gümüş ve altın nanoparçacıkların.....	9
Şekil 1.6. Nanomalzemelerin sentezinde "yukarıdan aşağı" ve "aşağıdan yukarıya" yaklaşımının karşılaştırılması.....	11
Şekil 1.7. (a) Sfalerit (3.54 eV bant boşluklu küp), (b) Wurtzite (3.67 eV bant boşluklu altıgen).....	14
Şekil 1.8. Bir kristalde bulunan farklı düzlemlerin farklı boşlukları.....	16
Şekil 1.9. FWHM ve tepe noktasının Θ değeri, kristalit boyutunun hesaplanmasında yardımcı olur.....	16
Şekil 3.1.: Çökeltilerin Oluşumu	24
Şekil 3.2.: ZnS Çökeltilerinin Oluşumu	24
Şekil 3.3. SILAR Yöntemi	26
Şekil 4.1. ZnS nanoparçacığının x ışınları kırınım deseni	28
Şekil 4.2. La katkılı ZnS nanoparçacığının x ışınları kırınım deseni.....	29
Şekil 4.3. Mo katkılı ZnS nanoparçacığının x ışınları kırınım deseni.....	30
Şekil 4.4. Ce katkılı ZnS nanoparçacığının x ışınları kırınım deseni.....	31
Şekil 4.5. ZnS ince filminin 10000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	33
Şekil 4.6. La katkılı ZnS ince filminin 10000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	33
Şekil 4.7. Ce katkılı ZnS ince filminin 50000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	34
Şekil 4.8. Mo katkılı ZnS ince filminin 10000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....	34
Şekil 4.9. La (%1)-katkılı ZnS nanoparçacıklarına ait EDX spektrumları.....	35
Şekil 4.10. Ce(%2.5)-katkılı ZnS nanoparçacıklarına ait EDX spektrumları.....	36
Şekil 4.11. Mo (%3)-katkılı ZnS nanoparçacıklarına ait EDX spektrumları.....	37
Şekil 4.12. ZnS ve La (%1)- katkılı ZnS nanoparçacıklara ait $\alpha h\nu=A(h\nu-E_g)n$ eğrileri.....	38
Şekil 4.13. ZnS ve La (%1)- katkılı ZnS nanoparçacıklara ait optik absorpsiyon spektrumu.....	38
Şekil 4.14. ZnS nanoparçacıklara ait $\alpha h\nu=A(h\nu-E_g)n$ eğrileri.....	39
Şekil 4.15. Ce (%0.25)- katkılı ZnS nanoparçacıklara ait $\alpha h\nu=A(h\nu-E_g)n$ eğrileri.....	40
Şekil 4.16. ZnS nanoparçacıklara ait $\alpha h\nu=A(h\nu-E_g)n$ eğrileri.....	41
Şekil 4.17. Mo (%3)- katkılı ZnS nanoparçacıklara ait $\alpha h\nu=A(h\nu-E_g)n$ eğrileri.....	41
Şekil 4.18. ZnS nanoparçacıklara ait IPCE (%) spektrumları.....	42
Şekil 4.19. Ce katkılı ZnS nanoparçacıklara ait IPCE (%) spektrumları.....	42
Şekil 4.20. ZnS nanoparçacıklara ait IPCE (%) spektrumları.....	43
Şekil 4.21. Mo katkılı ZnS nanoparçacıklara ait IPCE (%) spektrumları.....	43
Şekil 4.22. ZnS ve La-katkılı ZnS QD'lara ait IPCE (%) spektrumları.....	44

KISALTMALAR VE SİMGELERLİSTESİ

<u>Kısaltma</u>	<u>Açıklama</u>
SILAR	: iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyonu
CdS	: Kadmiyum Sülfür
ZnS	: Çinko Sülfür
ZnSe	: Çinko Selenür
EDX	: X-Işını Enerji Dağılımı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X-Işını Kırınımı
FWHM	: Yarı Maksimum Genişlik

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
λ	: Dalga Boyu
E_g	: Yasak Enerji Aralığı
E_F	: Fermi Enerjisi
E_v	: Valans Bandı Enerjisi
E_c	: İletkenlik Bandı Enerjisi
E_a	: Aktivasyon Enerjisi

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ce, Mo VE La KATKILI ZnS NANOPARTİKÜLLERİN KARAKTERİZASYONU VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Muhammed GÜNBAT

**Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı**

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Arzu EKİNCİ

2019, 62 Sayfa

Geçiş metali (Ce, Mo ve La) ile katkı ZnS nanoparçacıkları, Kimyasal çökertme ve SILAR yöntemleri ile ardaşık olarak sentezlendi. Çeşitli reaksiyon koşullarının ve katkı konsantrasyonlarının nanoparçacıkların oluşumu, fazı, morfolojisi ve optik özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmış ve tartışılmıştır. XRD çalışmaları, ZnS nanoparçacıkları çinko blende fazının (kübik) oluşumunu açıkça gösterdi ve aynı zamanda, geçiş metal atomlarının, katyonların hiçbir kirlilik zirvesi bulunmadığı için ZnS nanoparçacığının kafesine dahil olduğunu doğruladı. Ancak geçiş metal iyonlarının farklı molar konsantrasyonları ile difraksiyon zirvelerinde genişleme, ZnS nanoparçacık yüzeyinde iyonların varlığını düşündürmektedir. Katkılama konsantrasyonu arttıkça ortalama kristalit büyüklüğü değişti. Nanoparçacıkların bant aralığı, absorpsiyon spektrumlarından hesaplandı. Ayrıca, UV-görünür çalışmalar, katkılama konsantrasyonu arttıkça ZnS nanoparçacıklarının bant boşluğunun değiştiğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Kimyasal Çökertme, Katkılama, nanoparçacık, SILAR, ZnS

ABSTRACT

MS THESIS

**CHARACTERIZATION AND PROPERTIES OF ZnS NANOPARTICLES
DOPED WITH Ce, Mo AND La**

Muhammed GÜNBAT

**The Graduate School of Natural and Applied Science of Siirt University
The Degree of Master of Science
Physics Engineering**

Supervisor : Asisst. Prof. Arzu EKİNCİ

2019, 62 Pages

ZnS nanoparticles doped with transition metal (Ce, Mo and La) were synthesized by chemical precipitation and SILAR methods. The effect of various reaction conditions and additive concentrations on the formation, phase, morphology and optical properties of nanoparticles was investigated and discussed. XRD studies clearly demonstrated the formation of the ZnS nanoparticles zinc blende phase (cubic) and also confirmed that the transition metal atoms were included in the cage of the ZnS nanoparticle because there was no pollution peak of the cations. However, expansion of diffraction peaks with different molar concentrations of transition metal ions suggests the presence of ions on the ZnS nanoparticle surface. The average crystallite size changed as the doping concentration increased. The band spacing of the nanoparticles was calculated from the absorption spectra. Furthermore, UV-visible studies have shown that as the doping concentration increases, the band gap of the ZnS nanoparticles changes.

Keywords: Chemical Precipitation, Doping, SILAR, Nanoparticle, ZnS,

1.GİRİŞ

Teknolojideki hızlı gelişmeler, beraberinde büyük enerji ihtiyacı ve enerji problemleri doğurmaktadır. Enerji ihtiyacını karşılamak için küresel anlamda büyük çaba sarf edilmektedir. Son zamanlarda küresel ısınmanın kendini hissettirmesiyle beraber, çevresel sorunları göz önüne alarak ve sürekli bir enerji kaynağı olan güneş büyük önem taşımaktadır. Güneş ışınlarından faydalanarak enerji ihtiyacımızı karşılamak için güneş pilleri ve yarıiletken ince filmler üzerine yapılan çalışmalar artmış bulunmaktadır (Arabacı, 2001).

İnce filmler, kalınlıkları 10^2Å - $1\mu\text{m}$ arasında değerler alabilen bir kaplama çeşididir. Bu kaplama ile atomların ya da moleküllerin seçilmiş olan yüzeye tek tek dizilmesi sağlanmaktadır. Günümüzde ince film kaplamanın en yaygın kullanım alanı olarak yarıiletkenler bilinmektedir. Entegre devreler, transistörler, diyotlar, lazerler ve ekranlar bu teknoloji sayesinde üretilmektedir. Termal kameralar (gece görüş kameraları), güneş pilleri gibi optik özellikli sinyal alıcılarda bu teknoloji ile üretilmektedir. Optik ve manyetik kayıt cihazları, kimyasal ve fiziksel aşınmaya dirençli ve sert tabakalarda ince film kaplama yöntemi ile elde edilmektedir. Bu kaplamalar hacmi büyük olan diğer kaplamalara oranla hem daha dayanıklı hem de daha uzun ömürlü olarak kullanılmaktadır (Göde, 2007).

Yarıiletken ince film kaplama, tek katlı epitaxial (homoepitaxial) filmler, çok katlı epitaksiyal (heteroepitaxial) ve polikristal olmak üzere üç şekilde üretilirler. Homoepitaxial ve heteroepitaxial yöntemleri ileri teknoloji gereksinimi ve yüksek maliyetleri sebebi ile akademik çalışmalarda genellikle polikristal filmler tercih edilmektedir (Peker, 1999).

Tarihteki ilk yarıiletken ince film 1838 yılında elektroliz yöntemi ile elde edilmiştir. 1852 yılında Bunsen Kimyasal Tepkime Yöntemi ile Grove ise Glowdischarge Sputtering Yöntemi ile metal filmleri büyütmiştir. 1857 yılında asal gaz içinde buharlaştırma yoluyla Faraday ilk metal filmi, 1887 yılında Nahrwold Joule ısıtması yöntemi ile platin ince filmleri ve 1888 yılında Kundt yine aynı yöntemi kullanarak farklı metal filmleri büyütmeyi başarmışlardır. Buharlaştırma yöntemi ile ince film büyütme işlemi vakumlama işlemi geliştirilene kadar bilimsel çalışmalarda popüleritesini korumuştur (Zor, 1982).

Çağımızın ekonomik ve sosyal yaşantısının ayrılmaz bir parçası haline gelen yarıiletkenler, periyodik tabloda Si, Ge gibi IV. grup elementlerinden, GaAs ve InSb gibi III-V. grup bileşiklerinden ve kısmen de olsa ZnS, CdS ve ZnO gibi II-VI grup

bileşikleri ile bu bileşiklerin üçlü, dörtlü bileşiklerinden oluşacak şekilde geniş bir yelpaze oluşturmaktadır. IV. grup elementleri genellikle kovalent bağ yapısına sahiptirler. Günümüzde özellikle en iyi bilinen ve en çok kullanılanlar IV. grup elementleri silisyum (Si) ve germanyum (Ge) materyalleridir. Bir diğer önemli yarıiletkenler III-V grup ikili (binary) bileşikleri oluşturur. Bu gruptaki yarıiletken bileşiklere GaAs, GaP, InSb ve InAs gibi örnekler verilebilir. Bu grup bileşikler kübik kristal yapısına sahiptirler ve atomlar arası bağlar kovalent bağlıdır (Arabacı, 2001).

ZnS, periyodik cetvelin II A grubu elementlerinden Zn ile VI A grubu elementlerinden S'un kimyasal bileşimi sonucunda açığa çıkan bir yarıiletkendir. ZnS son zamanlarda birçok elektronik aletin tasarımı için umut verici bir yere sahiptir. Toprak alkali sülfürler gibi fosforesans özelliğe sahip olup görünmeyen ışınlarla dahi aynı özelliği gösterdiğinden radyoaktif parçalanma ürünlerini ve röntgen ışınlarını görünür hale getirmesinde, mavi ışık yayan diyotlarda, değişik optoelektronik aletlerinde ve güneş pillerinde kullanılmaktadır (Özakın, 2010).

ZnS yarıiletken bileşiği doğal olarak n-tipi elektriksel iletkenliğe meyilli olarak büyümekte olup direk bant geçişliliğine sahiptir. ZnS bileşiğinin yasak enerji aralığı oda sıcaklığında 3,5-3,7 eV olup hegzagonal (wurtzite) ve kübik (çinko sülfür) yapıda kristalleşir. Bu malzemenin optik geçirgenliği (% 80-90) ve kırılma indisi (2,37) büyük olması dielektrik filtre ve reflektör olarak kullanılmasına imkan verir. ZnS yaklaşık olarak $10^7 \Omega\text{cm}$ gibi büyük öz dirence sahiptir (Yaluk, 2002).

Bu çalışmada, Önemli bir II -VI yarı iletken materyali olarak ZnS, kimyasal olarak daha stabildir ve teknolojik olarak diğer kalkojenitlerden (ZnSe gibi) daha iyidir, bu nedenle umut verici bir konakçı materyali olarak kabul edilir. Geçiş elementleri iyonları (La, Mo ve Ce) ZnS nanoyapılarına kimyasal çökertme ve SILAR (iyonik tabaka absorpsiyon ve reaksiyonu) yöntemi ile dahil edilmiştir. Bu katkılı ZnS yarı iletken malzemeleri, elektrolüminesans cihazlarında, fosforlarda, ışık yayan ekranlarda ve optik sensörlerde çok çeşitli uygulama alanlarına sahiptir.

Mevcut çalışma aşağıdakilere odaklanmıştır:

1-Sentezlenen örnekler, X-ışını difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM), UV-absorpsiyon ve foton-akım dönüşümü (IPEC) teknikleri kullanılarak tanımlandı.

2- La, Mo ve Ce katkılı - ZnS nanoparçacıklarının sentezi ve karakterizasyonu incelendi.

3-La, Mo ve Ce katkılı ZnS'nin optik özellikleri (IPEC ve UV-vis) oda sıcaklığında incelenmiştir.

4- Optik bant aralığı değerleri UV-vis absorpsiyon spektrumları kullanılarak absorbe karşı enerji alanlarına karşı saf ve katkılı ZnS nanoparçacıklar için hesaplandı.

1.1.TEMEL BİLGİLER

1.1.1.Yarıiletkenler Hakkında Genel Bilgiler

Akademik çalışmalarda ve elektronik sanayinde çok önemli bir yere sahip olan yarıiletkenlerin tarihi Faraday ve Besquerel'e kadar uzanmaktadır. Besquerel 1839 yılında elektroliz yöntemini kullanarak bulmuş olduğu yarıiletken malzeme üzerine ışık düşürünce elektrotlar arasında bir potansiyel farkın olduğunu keşfetmiştir. Faraday ise 1883 yılında gümüş sülfatın direncinin sıcaklığa bağlı olarak direncinin negatif olduğunu gözlemlemiştir.

Katı maddeler elektriksel özellikleri bakımından iletken, yalıtkan ve yarıiletken olmak üzere üç gruptan oluşmaktadırlar. İletken maddeler, valans bandı iletkenlik bandı içiçe olan, yapısında serbest elektron bulunduran ve genellikle metallerden oluşan katı maddelerdir. Yalıtkanlar, valans bandı tamamen dolu, iletkenlik bandında elektron bulundurmayan, valans bandı ile iletkenlik bandı enerji aralığı geniş olan ve genelde ametallerden oluşan yapılardır. Yarıiletkenler ise iletken ve yalıtkan maddeler arasında bulunan, duruma göre iletken ve yalıtkan özellikler gösterebilen yapılardır. Yarıiletkenler temel durumda valans bandı dolu iletkenlik bandı boş olan yapılardır. Fakat valans bandı ile iletkenlik bandı birbirine yakın oldukları için valans bandında bulunan elektronlar iletkenlik bandına geçer ve madde iletken özellik göstermeye başlar. Yarıiletkenler bu özelliklerinden dolayı araştırma çalışmalarında ve elektronik endüstrisinde önemli bir yere sahiptir.

Özellikleri en iyi bilinen ve en çok kullanılan yarıiletkenler periyodik tablonun IV. grup elementleri alan silisyum ve germanyum elementleridir. Silisyum ve germanyum elmas kristal yapısına sahip olduklarından dolayı bazen elmas türü yarıiletken olarak adlandırılırlar. IV. grup elementleri kovalent kristallerdir. Diğer yarıiletkenler bileşik yapıda olanlardır. Kimyasal yapısı AB olan yarıiletken bir bileşikte, A elemanı üç değerlikli ve B elemanı beş değerlikli ise, bunlara III-V bileşikleri denir. Buna örnek olarak indiyum antimonit ve galyum arsenik sayılabilir. III-V bileşikleri kübik yapıda kristallenirler. III-V bileşiklerinin bağlanma tipi de ağırlıklı olarak kovalenttir. A iki değerlikli ve B altı değerlikli ise AB bileşiğine II-VI

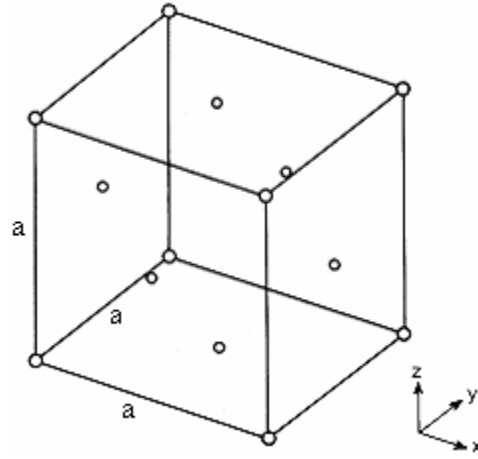
bileşik adı verilir. Bu grubun örnekleri çinko sülfür ve kadmiyum sülfür'dür (Göde, 2007).

1.1.2. II-VI Grup Yarıiletken Bileşikler

En önemli farklı iki elementten oluşan yarıiletken bileşiklerinden birisi de II-VI yarıiletkenleridir. Bu tür genel olarak X gibi elektropozitif ve Y gibi elektronegatif iki elementin XY formunda birleşmeleri sonucu oluşur. Bunlardan X elementi genel olarak, IIA grubu elementlerinden Zn, Cd ve Hg, Y elementini ise, VIA grubu elementlerinden S, Se ve Te gibi elementler oluşturmaktadır. Bu bileşiklerde IIA grubu elementleri iki değerlikli, VIA grubu elementleri ise altı değerlikli olmaktadır. II-VI grup bileşiklerinin iyonik bağ karakterleri, III-V bileşiklerinin iyonik bağ karakterlerinden yüksek olduğu için, II-VI grup bileşiklerinin enerji bant aralığı da III-V grup bileşiklerinin enerji bant aralığından daha geniş olur.

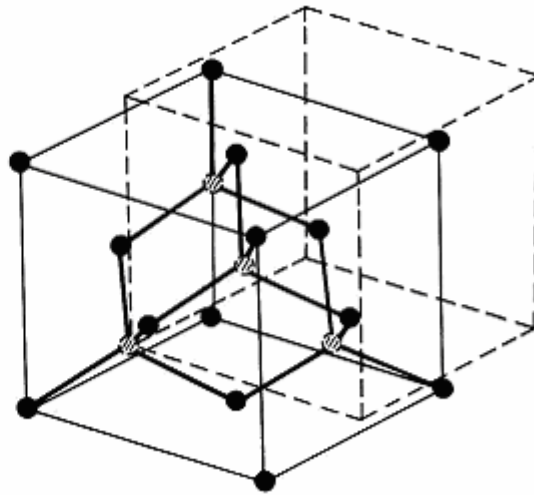
II-VI grup ikili bileşikler, 1,8-4eV arasında olmak üzere oldukça geniş enerji bant aralığına sahiptir. Bu nedenle, geniş bant aralıklı yarıiletken materyaller olarak bilinirler ve farklı optiksel dalga boyuna sahip laserlerin yapımında kullanılmaktadırlar (Nag, 1980). Bu bileşiklerin hızlı gelişmiş tekniklerle elde edilmesi ve gelişmiş olan optoelektronik aletlerde kullanılabilmesinden dolayı araştırma çalışmalarında büyük ilgi görmektedir.

II-VI grup bileşikler, yarıiletkenlerin ve yarıiletken aletlerin üretiminde oldukça önemli bir yere sahiptirler. Bu bileşikler katot ışını tüplerinde pencere materyali olarak, elektrolüminesans cihazlarda, fotoiletkenlerde, güneş pillerinde, laser diyotlarda, ince film transistörlerde, flash ve ultraviyole dedektörlerde kullanılmaktadır (Ilıcan, 2001). II-VI grup yarıiletkenleri, kübik zincblende (sphalerite) ve hegzagonal wurtzite yapılarında kristalize olmaktadır.



Şekil 1.1. Yüzey merkezli kübik (fcc) yapı (Göde, 2007).

Kübik yapıda bir atom ikinci tür dört atomdan eşit uzaklıkta olacak şekilde yerleşmiştir. Atomlar tetrahedrat olarak birbirine bağlanmıştır. Kübik çinko blende kristal yapı, elmas yapının birbirinden çeyrek cisim köşegeni uzunluğu kadar ötelenmiş iki yüzey merkezli kübik yapı (fcc) şeklindedir. Elmas yapıda her komşu iki atomun orta noktasına göre inversiyon simetri olmasına karşın, kübik ZnS kristal yapısında inversiyon simetri yoktur. Elmas yapıya sahip yarıiletkenler genellikle elemental yarıiletkenler olarak adlandırılırlar. Bununla birlikte, çinko blende yapıdaki yarıiletkenler bileşik yarıiletkenler olarak adlandırılırlar.



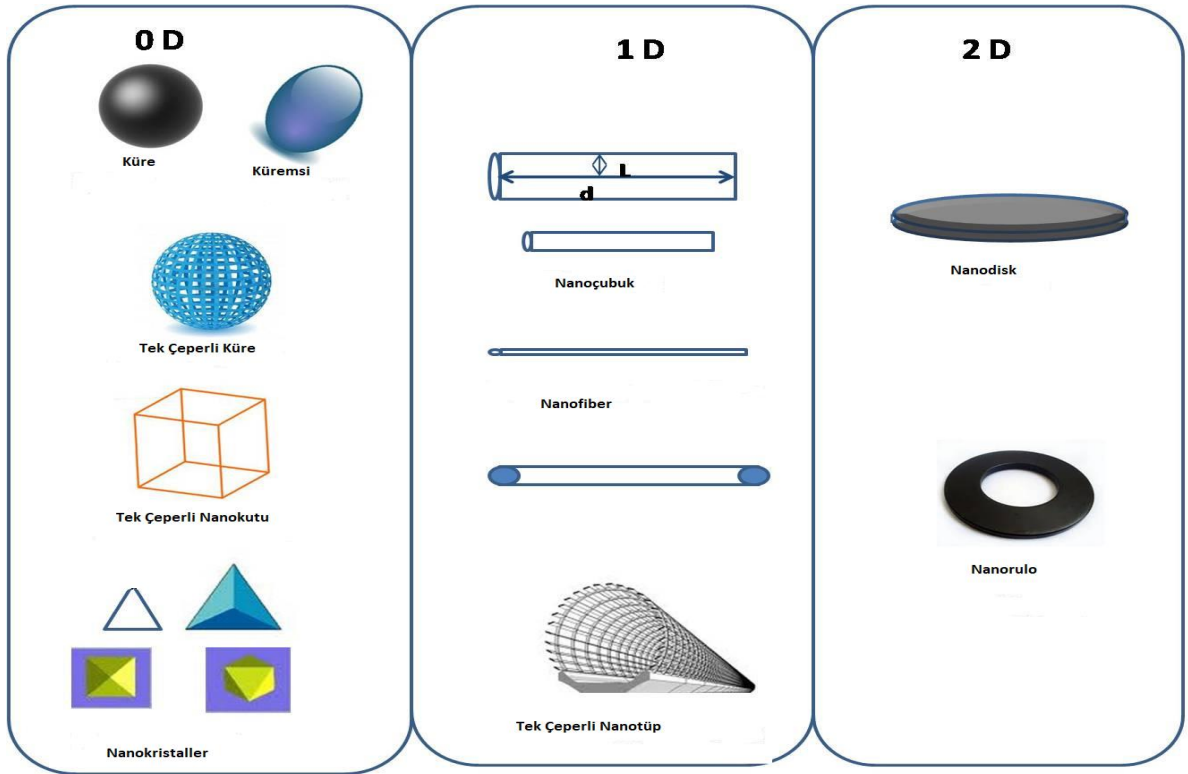
Şekil 1.2. Kübik (sphalerite) kristal yapı (Göde, 2007).

1.1.3. Nanopartiküller

Her şeyden önce, nano boyutlu nesnelere ilgili genel kavramları göz önünde bulundurmak gerekir. Nanoteknolojide, parçacık, taşınması ve özellikleri bakımından tüm birim olarak davranan ancak, küçük bir nesne olarak tanımlanır. Boyutlarına ve çaplarına göre kategorize edilebilir. Temel olarak kompakt malzemeler ve nanodispersiyonlar olarak sınıflandırılırlar. Birinci tip, nano yapıya sahip materyalleri içerir, yani materyaller, makroskopik kompozisyonda izotropiktir ve tekrar eden yapısal elemanlar olarak temas eden nanometre büyüklüğündeki birimlerden oluşur (Bradwell ve ark., 2001; Ortega-Vinuesa ve ark., 1998). Nanoyapılı malzemelerden farklı olarak nanodispersiyonlar, homojen bir dispersiyon ortamı (vakum, gaz, sıvı veya katı) ve bu ortamda dağılmış ve birbirlerinden izole edilmiş nanoboyutlu kalıntılar içerir. Bu dağılımlardaki nano nesnelere arasındaki mesafe onlarca nanometreden nanometrenin fraksiyonlarına kadar geniş limitlerde değişiklik gösterebilir.

Bir nanopartikül, karakteristik tüm lineer boyutların aynı büyüklük sırasına (100 nm'den fazla değil) sahip olduğu yarı sıfır (0D) bir nano-nesnedir. Nanopartiküller, özelliklerinde daha büyük partiküllerden, örneğin, 0.5 nm'nin üzerinde bir tane büyüklüğüne sahip uzun ve iyi bilinen ultra dağılmış tozlardan farklı olabilir. Kural olarak, nanopartiküller sferoidler şeklindedir. Açık bir şekilde düzenlenmiş atomların (veya iyonların) nanopartiküllerine nanokristalitler denir (Gubin, 2009). Kesikli enerji seviyelerine sahip nanopartiküller genellikle kuantum noktaları ya da yapay atomlar olarak adlandırılırlar. Çoğu zaman, tipik yarı iletken malzemelerin bileşimlerine sahiptir, ancak her zaman değildir.

Nanorotlar ve nanoteller yarı boyutlu (1D) nano nesnelere aittir. Nanopartiküller, dökme malzemeler ile atomik veya moleküler yapılar arasında etkili bir köprü oluştururlar. Bir dökme malzemenin büyüklüğünden bağımsız olarak sabit fiziksel özelliklere sahip olması gerekir, ancak nano ölçekte boyut bağımlı özelliklere sıklıkla rastlanır. Nanopartiküller, dökme malzemeye göre bir dizi özel özellik gösterir. Böylece, malzemelerin özellikleri, boyutları nano ölçeğe yaklaştıkça ve materyal yüzeyindeki atomların yüzdesi belirginleştikçe değişir (Sambasivam ve ark., 2009). Genel olarak, nanopartiküller küresel, plaka benzeri, çubuk benzeri veya daha karmaşık geometrilere sahip olabilir.



Şekil 1.3. Nanoparçacık içeren metallerin şekle göre sınıflandırılması (Draz, 2014).

Malzemenin boyutu nano ölçüye düştüğünde, erime noktası, renk (örneğin, bant aralığı ve optik geçişlerin dalga boyu), iyonlaşma potansiyeli, sertlik, katalitik aktivite veya zorlama, geçirgenlik ve doygunluk mıknatıslanması gibi manyetik özelliklerde boyuta karşılık büyük değişiklikler meydana gelir.

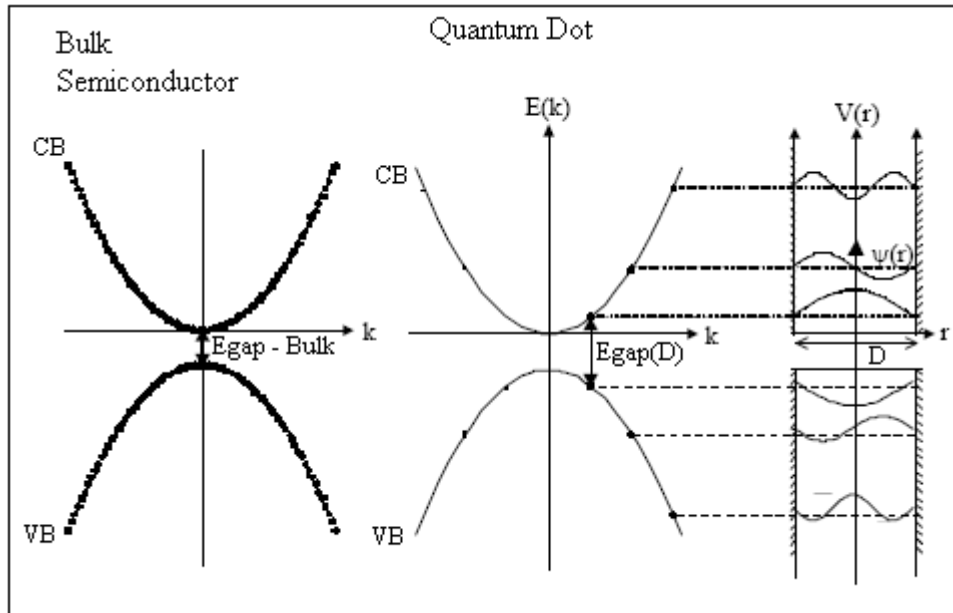
1.1.4. Kuantum Hapsi Etkisi

Kuantum hapsetme etkisi, yarı iletken malzemenin bant boşluğundaki parçacık büyüklüğü azaldıkça artış olarak tanımlanmaktadır. Küçük nanokristallerde, elektronik enerji seviyeleri kütlede (bulk) olduğu gibi sürekli değildir, ancak elektronik dalga fonksiyonunun parçacıkların fiziksel boyutlarıyla sınırlandırılması nedeniyle ayrıktır. Bu fenomene kuantum hapsi denir ve bu nedenle nanokristaller kuantum noktaları (QD'ler) olarak da adlandırılır. Sınırlandırmanın arkasındaki fikir, elektronların ve deliklerin küçük bir alanda sıkışıp kalmamasıdır. Etkili bir sınırlandırma için, partikül boyutlarının 30 nm'den az olması gerekir (Sambasivam ve ark., 2009). 1-D hapsi nanotellerde gerçekleşir ve 0-D hapsi sadece kuantum noktasında bulunur. Doğada, 0-D hapsi atomlarda bulunur. Bir kuantum noktası, 0-D sınırlandırması sergiler, bu da

elektronların üç boyutta da sınırlı kalması anlamına gelir. Yani, kuantum noktası yapay bir atom olarak tanımlanabilir.

Bu yüzden, bir kuantum noktası, taşıyıcıların kuantum sınırlandırmasından kaynaklanan iletim ve değerlik bantlarının ayrıklaştırılmasından dolayı genel olarak yapay bir atom (Ferneer ve ark., 2004) olarak tanımlanabilir. Bir eksiton, elektron ve delik arasında zayıf bir çekim kuvveti olduğunda oluşur. Yarı iletkenlerde, bir elektron değerlik bandından ayrıldığında ve uyarma nedeniyle iletim bandına girdiğinde bir elektron-delik çifti oluşturulur. Lüminesans, elektronun ve deliğin yeniden birleşmesinden kaynaklanabilir. Eksitonlar yarı iletken yarı iletken kadar değişen doğal bir fiziksel ayrılığa sahiptir.

Bu ortalama ayrılma mesafesi, eksitonik bohr yarıçapı olarak adlandırılır. Bulk, yarı iletken kristalin boyutları eksitonik bohr yarıçapından çok daha büyüktür ve eksitonun doğal sınırına kadar uzamasına izin verir (Wang ve ark., 2000; Li ve ark., 2006; Bhargava ve ark., 1994). Bir dökme yarı iletkenin enerji seviyeleri, sürekli olarak tanımlandıkları şekilde birbirine çok yakındır; bu, şekil (1.4) (a) 'da gösterildiği gibi, aralarında neredeyse hiçbir enerji farkı olmadığı anlamına gelir (Rogach ve ark., 2007).



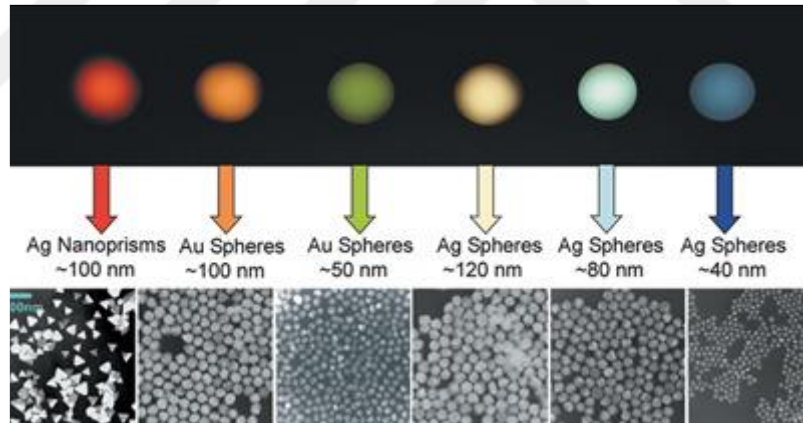
Şekil 1.4. Kıyasla (a) 3-D dökme yarı iletken durum için Enerji Dağılımı, (b) 0-D Kuantum noktalı durumları (Draz ,2014).

1.1.5. Nanomalzemenin Özellikleri

Nanomalzemelerin Özellikleri, genellikle atomların veya moleküllerin büyüklüklerine ($\sim 10^{23}$) bakılarak ölçülür.

1.1.5.1. Optik özellikler

Bir malzemenin optik özellikleri de o malzemenin büyüklüğüne bağlı olabilir. Renk, ışığın madde içindeki elektronlar tarafından kısmende olsa absorbe edilmesinden kaynaklanır, bu da ışığın tamamlayıcı bölümünün görünürlüğünü sağlar. Pürüzsüz metal yüzeylerin çoğunda, ışık yüksek elektron yoğunluğu tarafından tamamen yansıtılır. Bu durumda renk oluşmaz sadece ayna benzeri bir görünüm ortaya çıkar. Küçük parçacıklar absorbe edilerek bir renge yol açılır. Bu boyuta bağlı bir özelliktir. Örneğin, gümüş, parçacık boyutuna bağlı olarak farklı renkler sergiler. Parçacıklar o kadar küçüktür ki elektronlar bulk gümüş gibi hareket etmekte serbest değildir. Bu hareket kısıtlandığından, parçacıklar, şekil 1.5'de gösterilen ışıkla farklı tepki verirler (Mirkin, 2005).



Şekil 1.5. Işık saçılımı üzerindeki boyut ve şeklin etkisi (Mirkin, 2005).

1.1.5.2. Kimyasal özellikler

Katalizde yüzey kimyası önemlidir. Nano yapı malzemelerin bazı avantajları vardır. Büyük yüzey alanı, yüzeydeki yüksek orandaki atomlardan kaynaklanır. Büyüklük arttıkça, geliştirilmiş doğal kimyasal aktivite azalır ve bu durum kristal şeklindeki değişikliklerden kaynaklanır (Ogawa ve ark., 1982). Şekil kübikten çok polihedral yapıya dönüştüğünde, kenarların ve köşe bölgelerinin sayısı önemli ölçüde artar. Kristal boyutu küçüldükçe, anyon/kasyon boşlukları artabilir ve böylece yüzey enerjisi etkilenir; ayrıca yüzey atomları, bağlanma düzenlerinde bozulabilir. Nano

gözenekli hale geldiğinde katının yüzey alanı artar; bu, katalizör etkilerini, absorpsiyon özelliklerini geliştirir.

1.1.5.3. Termal özellikleri

Sonlu sıcaklıklarda nanoparçacıklar makroskopik sistemlerden oldukça farklı davranabilir. Örneğin, erime sıcaklığı normalde yoğun bir özelliktir ancak nanoparçacıklar için partikül büyüklüğü azaldıkça düşer (Kamat ve ark., 2004; Hod ve Zaban, 2014). Yüzey parçacıkları daha az komşuya sahip olduğundan, erimeleri için daha az ısı gerekir. Bu, yüzey parçacıklarının daha fazla komşu içeren bulk parçacıklara kıyasla daha düşük erime noktasına sahip olduğu anlamına gelir. Nano ölçekte yüzey alanı arttığından, nanopartiküller daha düşük erime noktalarına sahiptir. Yüzey atomları hareket etmek için daha az enerji gerektirir, çünkü gösterilen maddenin daha az atomuyla temas halindedirler.

1.1.5.4. Elektriksel özellikleri

İletkenlik, malzemenin bant yapılarına dayanır. İletim bandı sadece kısmen elektronlar tarafından doldurulmuşsa, direnç olmadan (mükemmel bir metalik kristal kafes olması şartıyla) her yöne hareket edebilir. Metal parçacıklar küçüldüğünde bant yapısı değişmeye başlar ve kesikli enerji seviyeleri oluşmaya başlar. Makroskala üzerinde iletken olan materyaller nano ölçekte iletkenliklerini kaybedebilir ve bunun tersi de meydana gelebilir (Göde, 2007).

1.1.6. Nanopartiküllerin Sentezi İçin Teknikler

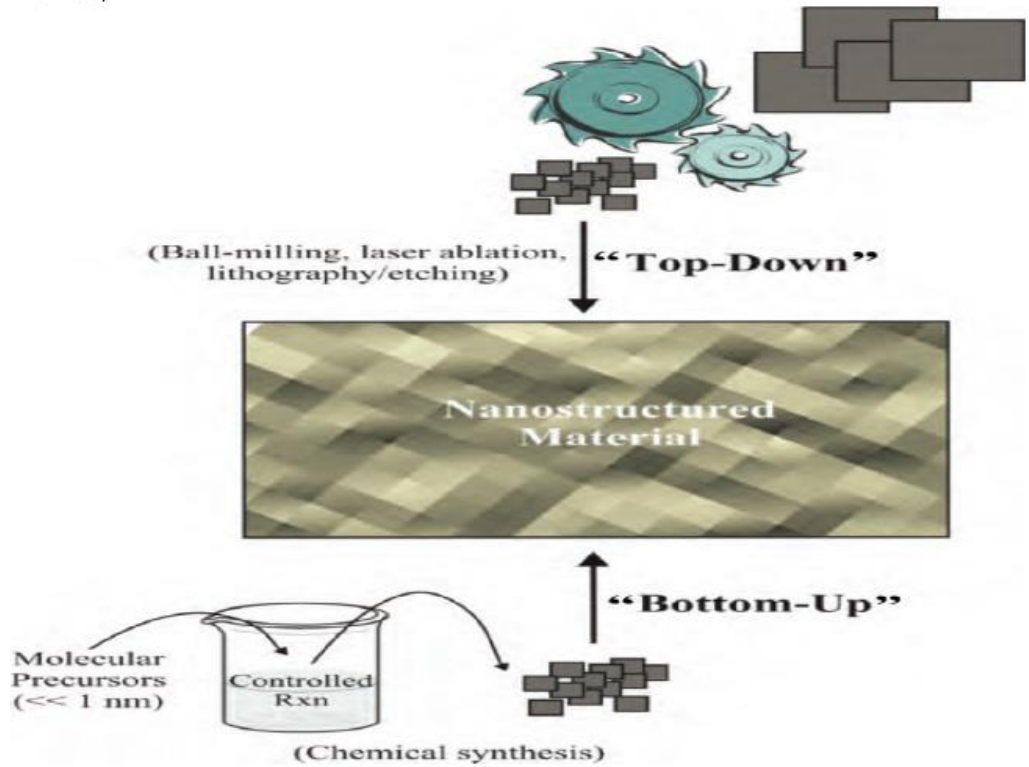
Nanomalzemeleri oluşturmak için birkaç teknik bulunmaktadır. Nanoteknolojide üretim açısından iki ana yaklaşım kullanılır.

1.1.6.1. Yukarıdan aşağıya yaklaşım

Yukarıdan aşağıya yaklaşım, nano boyutlu bir parçacık elde etmek için birdökme (yığın-kütle) malzemenin dilimlenmesi veya art arda kesilmesi anlamına gelir. Bununla birlikte, bu tür küçük birimleri elle istenen pozisyonlarına yerleştirmek sentetik olarak pahalıdır (endüstriyel olarak ölçeklendirilemez). Yukarıdan aşağıya yaklaşımla ilgili en büyük sorun, yüzey yapısının kusurudur. Litografi gibi geleneksel yukarıdan aşağıya teknikleri, işlenen modellerde önemli kristalografik hasara neden olabilir ve dağlama aşamalarında bile ek kusurlar ortaya çıkabilir (Das ve ark., 2000).

1.1.6.2. Aşağıdan yukarıya yaklaşım

Aşağıdan yukarıya doğru yaklaşıma yöntemi, bir malzemenin aşağıdan başlayarak kurulması anlamına gelir: atom atom, molekül molekülü veya küme küme. Bu yaklaşım şu süreçlere sahiptir: (Kimyasal çöktürme, Sol-gel, Solvotermal, Hidrotermal). Malzeme kimyacıları büyük ölçüde nano ölçekli türlerin kendiliğinden toplanmasını sağlayan "aşağıdan yukarıya" tekniklerine odaklanırlar (Das ve ark., 2000).



Şekil 1.6. Nanomalzemelerin sentezinde "yukarıdan aşağı" ve "aşağıdan yukarıya" yaklaşımının karşılaştırılması (Draz, 2014).

1.1.6.2.1. Mikroemülsiyon

Mikro emülsiyonlar veya ters miseller, nano partiküllerin morfolojisinin iyi kontrol edilebildiği nanopartiküller hazırlamak için çekici bir mikro reaktör sağlayabilir. Mikro emülsiyonlar, üçlü bir su karışımı, bir sürfaktant (yüzey aktif madde) ve yağ karışımından oluşur. Bu yöntem, organik bileşiğin sulu fazdaki (su içinde yağ (o/w) emülsiyonu) çözünürlüğünün artırılmasına veya yağ fazındaki (yağda su (w/o) emülsiyonu) hidrofilik bileşime dayanmaktadır. Bu işlem, uygun tepkenler içeren iki mikro emülsiyonun karıştırılmasıyla çeşitli nanoparçacıkların sentezi için kullanılmıştır. Bu yöntemle, çok çeşitli nano malzemeleri sentezlemek ve/veya hizalamak mümkündür. Altın ve gümüş nanopartikülleri ve bimetalik nanopartikülleri NaBH_4 ile

indirgenmesiyle elde edilir. Ayrıca monodispers metal oksit, metal sülfid ve alaşımlı nanopartiküller de bu yöntemle sentezlenir (Herron ve ark., 1989).

1.1.6.2.2. Isıl ayrışma

İnorganik metal nanopartikülleri sentezlemek için termal ayrışma tekniği kullanılır. Metal nanopartikülleri, metal karboniller gibi sıfır değerli metaller içeren moleküllerin termal olarak parçalanması yoluyla üretilir. Bu yöntemde organometalik öncü bileşikler ve yüzey aktif madde, metalik tuzun yanma sıcaklığına kadar ısıtılır. Yanma sentezi ile metal oksit nanoparçacıklarının sentezi konuları iyi belgelenmiştir.

1.1.6.2.3. Sol-gel yöntemi

Genel olarak sol-gel işlemi, bir sistemin sıvı bir "sol" dan (çoğunlukla partiküllerin koloidal süspansiyonu) jelatinli bir ağ "jel" fazına geçişine dayanır. Sol-gel yöntemi genellikle metal oksit nanoparçacıkların yanı sıra oksit nano kompozitlerinin sentezi için kullanılır. Sol-gel işlemi, metal öncüllerinin hidrolizini ve yoğunlaşmasını içerir. Sol-gel işlemi sulu veya susuz ortamda olabilir. Sulu çözelti işleminde, oksit oluşumu için oksijen su molekülleri tarafından sağlanır. Sulu olmayan çözelti işleminde oksijen, bir çözücü (eterler, alkoller, ketonlar veya aldehitler) veya öncülün organik bir elementi (alkoksitler veya asetilasetonlar) ile sağlanır. Sol-gel işleminde "sol", sıvı alkoksit öncüsü (örneğin, tetrametoksisilan, TMOS veya tetraetoksisilan, TEOS gibi), su, bir yardımcı çözücü ve bir asit veya baz katalizörün oda sıcaklığında mekanik olarak karıştırılmasıyla hazırlanır. Bu aşama sırasında, alkoksit grupları asit ya da baz katalizli hidroliz reaksiyonları ile uzaklaştırılmakta ve sonraki yoğunlaşma reaksiyonlarında O-M-O bağlantı ağları oluşturulmaktadır. Bu aşamadan sonra, "sol"un işlemi istenen nihai ürünlere bağlı olarak değişir. Örneğin, eğirme veya daldırma teknikleri ince film kaplaması oluşturabilir ve "sol"un bir yüzey aktif cismine maruz bırakılması tozlara yol açabilir. Su-alkoksit mol oranı R'ye, pH'a, sıcaklığa ve seçilen çözücünün tipine bağlı olarak, ilave yoğunlaşma adımları, doğrusal, dolaşmış zincirler, kümeler ve koloidal parçacıklar gibi farklı polimerik yapılara yol açabilir. Bazı durumlarda, ortaya çıkan sol bir kalıbın içine dökülür ve çözücüyü çıkarmak için kurutulur. Bu, büyük yüzey-hacim oranları, yüksek gözenek bağlanabilirliği ve dar gözenek büyüklüğü dağılımına sahip kalıp (örneğin aerogeller ve xerogeller) şeklinde katı bir yapının oluşumuna yol açar. Belirli uygulamaları hedeflemek için karıştırma

aşamasında çeşitli organik/inorganik malzemelerle doplanabilirler. ZnO, ZnO₂, demir oksit, CeO₂ ve ferritler gibi çeşitli metal oksitler bir sol-gel yöntemiyle sentezlenmiştir.

1.1.7. Nanomalzemelerde katkılama

İç yarı iletkenlerin özelliklerini değiştirmek için katkılı olmaları gerekir. Normalde bulk olarak kullanılan maksimum katkılama, 10⁵ atom başına bir dopant atomu düzenindedir. Bu seviyelerde nanokristallerin katkılanması gerçekçi değil, çünkü; katkılı nanokristaller çoğunlukla 10⁵ atomun altındadır. Ayrıca nanokristaller, kuantum hapsi nedeniyle eksitonik karakterin yanı sıra farklı bir bant yapısına sahiptir. Yarı iletken nanokristaller, elektronlar ve deliklerle etkileşime giren safsızlık merkezleri oluşturmak için safsızlıkların yüzde birkaçına katılır. Bu etkileşimin yararlı bir etkisi, yüzey türlerinden kaynaklanan orta boşluk durumlarının boşluk bölgesi dışına kaydırılabilmesidir. Katkılama absorpsiyon spektrumunu etkilemez, ancak emisyon yoğunluğu büyük ölçüde artar. Katkılama, sadece katkı maddesini reaksiyona giren karışım içine sokmak suretiyle gerçekleştirilir. Katkılamanın başarısının, katkı iyonlarının büyüyen nanokristalin açığa çıkan yüzeyine bağlanma enerjisi ile ilgili olduğu öne sürülmüştür. Yüksek bağlanma enerjileri başarılı adsorpsiyon ve katkılama sağlarken, düşük bağlanma enerjileri katkılamanın gerçekleşmediği anlamına gelir. Yarı iletkenler, nanokristalize yapıda, bulk yapıya kıyasla belirgin bir şekilde farklı elektriksel, optiksel ve yapısal özellikler sergilerler (Chander, 2006). Bunlardan fosforlu konakçı malzemesi olarak uygun olanlar, saf olmayan malzeme kuantumla sınırlı bir yapıda katkılandığı zaman önemli ölçüde bağımlı lüminesans özellikleri gösterir.

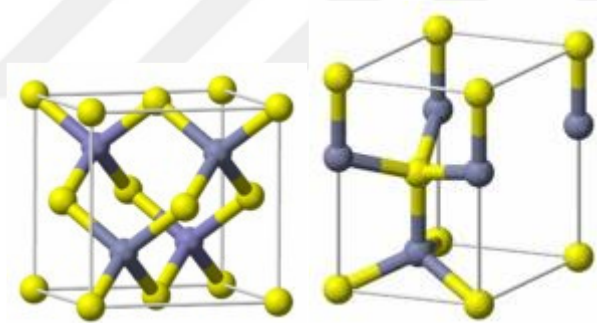
Safsızlık katılımı, baskın rekombinasyon yolunu yüzey durumlarından safsızlık durumlarına aktarır. Safsızlığın oluşturduğu geçiş, metallerin veya nadir toprak elementlerinin geçişinde olduğu gibi lokalize edilebilirse, safsızlığın oluşturduğu emisyonun ışınım verimliliği önemli ölçüde artar. Bu nedenle fosforların emisyon ve bozulma özellikleri nanokristalize formda modifiye edilir. Ayrıca, emme kenarının kuantum hapsetme etkisinden dolayı daha yüksek enerjiye sürekli kayması, bu malzemelere bir dereceye kadar ısınabilirlik kazandırır. Açıkçası, katkılı bir nanokristal fosfor malzemesinin tüm bu özellikleri optoelektronik cihaz için çok çekicidir.

1.1.8. Çinko sülfid malzemesinin nano yapısı ve özellikleri

Yarı iletken nanoparçacıklarla ilgili araştırmalar, eşsiz optik ve elektriksel özellikleri nedeniyle son yıllarda büyük ilgi uyandırdı. Yarı iletken nanoparçacıklar

arasında, önemli bir II-VI yarı iletken olarak çinko sülfür, uzun süredir katalizörler, katod ışını tüpleri (CRT), saha emisyon gösterimi (FED) fosforları gibi geniş potansiyel uygulamaları yelpazesi nedeniyle kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Elektrominesanslı cihazlar ve fotodiyotlar için de kullanılabilir (Wang ve ark., 2006; Habubi ve ark., 2010). Son yıllarda, katkılı metal kalkoloid nano yapıları malzemelerin araştırılmasında büyük çaba harcanmıştır.

Bu tür nanomalzemeler, bulk malzemelerine kıyasla bant aralığı enerjisinin boyuta bağlı değişimi gibi sıradışı fiziksel ve kimyasal özellikler sergilerler. Ayrıca, bu nano yapıları katılmış olan safsızlık iyonları elektronik yapıyı ve geçiş olasılıklarını etkileyebilir (Peng ve ark., 2006). Özellikle, manyetik iyonlarla (örneğin Mn^{+2} , Eu^{+2}) katıldığı zaman, bu malzemeler benzersiz manyetik ve manyeto optik özellikler üretebilir ve yeni spintronics alanı için eşsiz fırsatlar sağlayabilir (Xu ve ark., 1998; Samuelson, 2000;). Önemli bir II-VI yarı iletken materyali olarak ZnS, kimyasal olarak daha stabildir ve teknolojik olarak diğer kalkojenitlerden (ZnSe gibi) daha iyidir, bu nedenle umut verici bir konakçı materyali olarak kabul edilir.



Şekil 1.7. (a) Sfalerit (3.54 eV bant boşluklu küp), (b) Wurtzite (3.67 eV bant boşluklu altıgen)(Greenwood ve Earnshaw, 1984).

Bu katkılı ZnS yarı iletken malzemeleri, elektro lüminesans cihazlarında, fosforlarda, ışık yayan ekranlarda ve optik sensörlerde çok çeşitli uygulamalara sahiptir. ZnS, iki yaygın poli tipinde, çinko blende (ayrıca sfalerit olarak da adlandırılır) ve wurtzitte yapıdan meydana gelir. Çinko blende/sfalerit anyonların bir fcc (yüz merkezi kübik) kafesine dayanırken, wurtzit bir hcp (altıgen kapalı paketlenmiş) anyon dizisinden elde edilir (Wells, 1984). Her iki yapıda da katyonlar, mevcut iki tetrahedral delikten birini kaplar. Her iki yapıda da en yakın komşu bağlantıları benzer, ancak daha ileri komşulara olan mesafeler ve açılar farklıdır. Çinko blende birim hücresinde 4 asimetrik ünite varken, wurtzite 'dir. Çinko blende en iyi, tetrahedral deliklerin yarısını

kaplayan yüz merkezli kübik anyon ve katyon dizisi olarak düşünülür. Her iyon 4 koordinattır ve yerel dört yüzlü geometriye sahiptir (Greenwood ve Earnshaw, 1984). Wurtzitten farklı olarak, çinko blende kendi antitiptir - hücredeki anyon ve katyon pozisyonlarını değiştirebiliriz (NaCl'de olduğu gibi). Aslında, hem Zn hem de S'nin C ile değiştirilmesi, elmas yapısını verir.

1.1.9. Karakterizasyon teknikleri

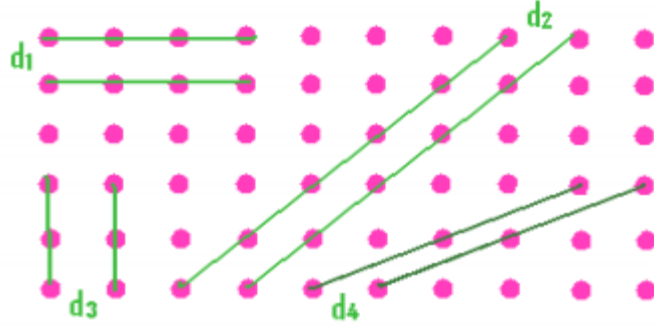
1.1.9.1. X-ışını kırınımı (XRD)

Kristallerin atomlarının geometrik düzeni ve aralarındaki mesafe incelenmesinde kullanılan en önemli yöntemlerden birisi X-ışınları kırınımı (XRD) yöntemidir.

XRD ile analizde kullanılacak malzeme zarar görmez ve malzemenin küçük bir parçası analiz için yeterlidir. Her malzeme farklı bir kırınım desenine sahiptir ve Malzemenin karakteristik özelliği XRD ile elde edilen desenlerdir. Filmlerin kristalleşme seviyeleri ile ilgili bilgiler kırınım desenindeki piklerin şiddetleri ve pik genişlikleri referans alınarak filmlerin kristalleşme düzeyleri ile ilgili bilgi, filmlerin kalınlığı, filmlerin yapısı yani, tek kristal ya da polikristal durumu, kristal yapıdaki bozukluklar, örgü parametreleri, parçacık boyutu incelenebilmektedir. Çünkü bu ışınların şiddeti; birim hücredeki atomların konumları hakkında bilgi verirken, X-ışınının enerjisi, dalgaboyuyla ters orantılıdır ve enerjisi $E=hc/\lambda$ şeklindedir.

X-ışını dalgaboyu, görünür ışığın dalgaboyundan daha küçük olup 0,1 Å ile 100 Å arasında değişmektedir. Malzemelerin Kristal yapılarıyla ilgili çalışmalarda, genellikle 0,2 Å ile 2,5 Å arasında değişen dalga boyların da olan X-ışınları kullanılmaktadır.

X-ışını kristalografisi, kristal yapılarını çözmek için standart bir tekniktir. Bu teknik x-ray ışınlarının keşfinden kısa bir süre sonra yani yaklaşık 1 yüzyıl kadar süre önce geliştirildi. Öncelikle bir kristal malzemenin faz tanımlaması için kullanılan hızlı bir analitik tekniktir ve birim hücre boyutları hakkında bilgi verebilir. Uluslararası Toz Kırınım Dosyasında bulunan kalıpları karşılaştırmak, JCPDS (Toz Kırınım Standartları Ortak Komitesi) tarafından onaylanmıştır.

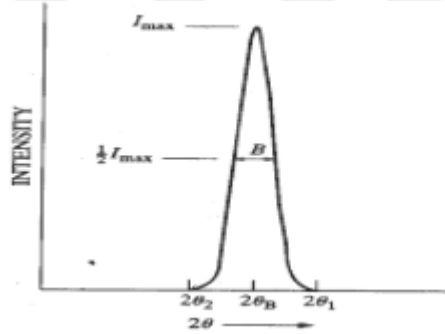


Şekil 1.8. Bir kristalde bulunan farklı düzlemlerin farklı boşlukları (Cullity ve Stock, 2001)

Tepe yoğunluğu, kırılma düzlemindeki atomlar tarafından belirlenir. Kırınım genişliği tepe değeri Scherrer's denklemini kullanarak kristalit boyutunu belirlemek için kullanılır (Cullity ve Stock, 2001).

$$D = \frac{k\lambda}{(B \cos\theta)} \quad (1)$$

B'nin yarı maksimum (FWHM) değerinin en geniş aralığında sahip olduğu Θ açısı Bragg açısını verir.



Şekil 1.9. FWHM ve tepe noktasının Θ değeri, kristalit boyutunun hesaplanmasında yardımcı olur.

1.1.9.2. UV-görünür spektroskopisi

UV-görünür absorpsiyon spektroskopisi UV-görünür bölgedeki fotonların spektroskopisini içerir. Bu Ultraviyole (UV) ve Kızılötesi aralığındaki görünür ışığı kullandığı anlamına gelir. Görünür alanlardaki absorpsiyon, ilgili kimyasalların rengini doğrudan etkiler. Elektromanyetik spektrumun bu bölgesinde, moleküller elektronik geçişlere uğrarlar (Rathore ve ark., 2001). Bu teknik, floresan spektroskopisini tamamlayıcı niteliktedir, absorpsiyon ölçümlerinde stabil durumdan uyarılmış duruma geçiş olurken, bu flüoresans uyarılmış durumdan stabil durumuna geçişleri ele alır. Bir bileşiğin absorbe edeceği ışığın dalga boyu kimyasal yapısının karakteristik özelliğidir.

Öncelikle bilinen bileşiklerin kantitatif analizi için kullanılan UV-Vis, farmasötik, gıda ve boya endüstrilerinde ve ayrıca su laboratuvarlarında en popüler 20 teknikten biridir.

Veri analizi

Geçirgenliği: $T = P / P_0$

Soğurma: $A = -\log_{10} T = \log_{10} P_0 / P$

Beer-Lambert Yasası: $A = ebc$

Absorbans A'nın birimi olmadığı durumlarda, $A = \log_{10} P_0 / P$ olduğundan

P_0 ilk ışığa gücü

P ışık numuneden geçtikten sonra yayılan güç

e, L mol⁻¹ cm⁻¹ birimleri ile molar emilim,

b, örneğin cm cinsinden yol uzunluğu

C, mol L⁻¹ ile ifade edilen, çözelti içindeki bileşiğin konsantrasyonudur.

Değerlik bandından iletken bandına elektron uyarımına karşılık gelen temel absorpsiyon, optik bant boşluğunun değerini belirlemek için kullanılabilir.

Absorpsiyon katsayısı (α) ile olay foton enerjisi (hv) arasındaki ilişki şöyle yazılabilir.

$$(\alpha hv) = A (hv - E_g)^n \quad (2)$$

A sabit olduğu zaman, Örnek malzemenin bant aralığı ve n üssü geçiş türüne bağlı olduğu durumlarda, Optik bant boşluğunun değeri, $(\alpha hv)^2$ 'ye karşı (hv) grafiğın düz çizgi kısmının hv eksenine ekspolasyonu ile hesaplanır.

1.1.9.3. EDX spektroskopisi

EDX Analizi, Enerji Dağıtıcı X-ışını analizi anlamına gelir. Enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDS), bir numunenin elementel analizi veya kimyasal karakterizasyonu için kullanılan analitik bir tekniktir. Bu XRF'nin değişkenlerinden biridir. Bir spektroskopi türü olarak, bir numunenin elektromanyetik radyasyon ve madde arasındaki etkileşimler yoluyla araştırılmasına ve maddenin yüklü parçacıklara çarpmasına cevaben maddenin yaydığı x ışınlarının analizine dayanır. Karakterizasyon yetenekleri, büyük ölçüde, her bir elementin x-ışınlarına izin veren benzersiz bir atomik yapıya sahip olması temel prensibinden kaynaklanmaktadır. Elementlerin bu atomik yapısının karakteristik özelliği, birbirlerinden benzersiz bir şekilde ayrılmasını sağlamaktadır. Bir numuneden karakteristik X-ışınlarının salınımını uyarmak için, elektronlar veya protonlar gibi yüklü parçacıkların yüksek enerjili bir ışını ya da bir X-ışını üzerinde çalışılan numuneye odaklanılır. En sonunda, numune içindeki bir atom ayırık enerji seviyelerinde temel durumlu (veya açıklanmayan) elektronlar veya

çekirdeğe bağlı elektron kabukları içerir. Gelen ışın, iç kabuğun içindeki elektronu dışarı çıkarabilir ve kabuğun içinden çıkarırken elektronun olduğu yerde bir elektron deliği oluşturabilir. Daha sonra dışarıdan, daha yüksek enerjili bir kabuktan gelen bir elektron deliği doldurur ve daha yüksek enerjili kabuk ile daha düşük enerji kabuğu arasındaki enerji farkı bir X ışını şeklinde serbest bırakılabilir. Bir numuneden yayılan X ışınlarının sayısı ve enerjisi, bir enerji dağıtıcı spektrometresi ile ölçülebilir. X ışınlarının enerjisi, iki kabuk arasındaki enerji farkı ile yayıldıkları elementin atomik yapısının özelliği olduğundan, bu, numunenin elementer bileşiminin ölçülmesine izin verir. EDX spektrumu normalde çoğu X ışınının alındığı enerji seviyelerine karşılık gelen tepeleri gösterir. Bu tepe noktalarının her bir atom için benzersizdir, dolayısıyla tek bir elemana karşılık gelir. Bir spektrumda bir pik ne kadar yüksek olursa, element numunede o kadar konsantredir. Böylece EDX elemental bileşimi hakkında bilgi verir.

1.1.9.4. Foton-akım dönüşüm verimi (IPCE) özellikleri

Gelen Fotonun Elektrik Akımına Dönüşüm Verimi olarak adlandırılan (IPCE) Düşük ışınım şiddetindeki monokromatik ışık altında gelen fotonun, elektrik akımına dönüşüm verimi olarak nitelendirilen IPCE ölçümler, 400-600 nm dalgaboyu aralığında eldivenli bir kabin içerisinde güneş pilinin üst elektrot yönünde alınmıştır. IPCE, belirli bir dalga boyunda (λ), güneş pilinin aktif yüzeyi üzerine gelen foton sayısına ($n_{\text{foton}}(\lambda)$) karşılık, oluşan elektron/boşluk çifti sayısı ($n_{\text{elektron}}(\lambda)$) oranı olarak tanımlanmaktadır.

$$IPEC(\lambda) \frac{n_{\text{elektron}}(\lambda)}{n_{\text{foton}}(\lambda)} = \frac{\frac{I(\lambda)}{e}}{\frac{P_{\text{ışık}}(\lambda)}{h \cdot \vartheta}} = \frac{I(\lambda)}{n \cdot P_{\text{ışık}}(\lambda)} \cdot \frac{h \cdot c}{\vartheta} \quad (3)$$

$I(\lambda)$, güneş pilinin, λ dalga boyundaki ışık altında vermiş olduğu akım, $P_{\text{ışık}}(\lambda)$ ise, λ dalga boyunda elde edilen güçtür. Genellikle, IPCE, kısa devre şartlarında ölçülmektedir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Yarı iletken nanoparçacıklar arasında, önemli bir II-VI yarı iletken olarak çinko sülfür, uzun süredir katalizörler, katod ışını tüpleri (CRT), saha emisyon gösterimi (FED) fosforları gibi geniş potansiyel uygulamaları yelpazesi nedeniyle kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Önemli bir II-VI yarı iletken materyali olarak ZnS, kimyasal olarak daha stabildir ve teknolojik olarak diğer kalkojenitlerden (ZnSe gibi) daha iyidir. Geçiş elementleri iyonları (Peng ve ark. 2006; Bol ve ark., 2002) ve nadir toprak iyonları termal buharlaştırma, çözelti işleme, birlikte çökeltme, mikro emülsiyon vb. Bu katkılı ZnS yarı iletken malzemeleri, elektrominesans cihazlarında, fosforlarda, ışık yayan ekranlarda ve optik sensörlerde çok çeşitli uygulamalarına sahiptir.

Yarıiletkenler, teknolojinin birçok alanında kullanılmaktadır, bunlardan bir tanesi güneş pilleri yani fotovoltaiik pillerdir. Bu yapılarda GaAs, Ge, Si, ZnS, CdTe ve CdS gibi kristaller kullanılmaktadır. Bu kristallerin kullanıldığı ince film kaplamaları metal, seramik, cam ve grafit taban malzemeleri üzerine uygulanabilmektedir (Özakın, 2010).

Metal-yarıiletken ara yüzeylerinin geçmişi bir asır öncesine dayanmaktadır. Braun, 1874 yılında metal sülfat kristallerinde elektriksel iletkenliğin asimetric boyutta gerçekleştiğini keşfetmiştir. Bu çalışmadan yararlanılarak elde edilen kristaller, dedektörlerde ve daha birçok cihazın yapımında kullanılmıştır. Pickard, 1906 yılında silisyumu kullanarak metal- yarıiletken dedektörlerini geliştirmiştir. Pierce ise 1907 yılında püskürtme yöntemini kullanarak metal- yarıiletken diyotları bulmuş ve bu diyotların doğrultucu olarak kullanılabilceğini keşfetmiştir (Rhoderick ve Williams, 1988).

Bakır katkılı çinko sülfidin (ZnS: Cu) nanopartikülleri incelenmiştir. Bu ZnS: Cu nanoparçacıkları, kolay bir ıslak kimyasal yöntemle sentezlenmişlerdir. Bakır konsantrasyonu %0 ila 2 mol arasında değiştirmişlerdir. Saf ZnS nanopartiküllerinin PL spektrumu, her ikisi de ZnS'nin kusur durumlarının rekombinasyonuna atfedilebilecek iki mavi ışılda zirvesine (sırasıyla 411 nm ve 455 nm'de ortalanmıştır) ayrıştırılmıştır. Cu⁺² konsantrasyonunun artması ile Lüminesans konsantrasyonunun söndürülmesi CuS bileşiğinin oluşumundan kaynaklanabildiğini belirtmişlerdir (Peng ve ark., 2006).

Kobalt katkılı çinko sülfid sentezlenmişlerdir (ZnS: Co). ZnS: Co, hidrotermal 150°C'ye kadar düşük sıcaklıklarda hazırlandı. Hazırlanan ZnS: Co nano kristallerin'in

yapısı ve optik özelliklerini karakterize etmişlerdir. X ışını kırınım desenleri yaklaşık 5 nm boyutunda saf altıgen ZnS fazını ortaya koymaktadır (Bi ve ark., 2009).

Yaklaşık 590 nm'de bir emisyon tepe noktasına sahip manganez katkılı çinko sülfidin (ZnS: Mn) ışıldayan nanoparçacıklarını hazırlamışlardır. Bu nanopartiküller, sodyum tripolifosfat (STTP) ve heksametafosfat (SHMP) polifosfatları kullanılarak sterik olarak stabilize edildiğini belirtmişlerdir. Nanopartiküllerin çapı 60-80 nm olan parçacıklardan oluştuğunu kaydetmişlerdir (Warad ve ark., 2005).

Oda sıcaklığında kimyasal çökeltme yöntemiyle Mn^{+2} katkılı ZnS nanopartikülleri sentezlenmiştir. Parçacık büyüklüğünün (HRTEM) 'den 2.8 nm olduğu ve X-ışını difraksiyonu (XRD) modelinin tepe genişlemesinden 2.6 ± 0.4 nm olarak hesaplamışlardır (Lu ve ark., 2001).

Polivinil alkol (PVA) başlıklı ZnS: Mn nanopartiküllerinin fotoluminesans özelliklerini bildirmişlerdir. Parçacıklar kimyasal çökeltme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Nanopartiküller, X-ışını kırınımı (XRD), geçiş elektron mikroskobu (TEM), ultraviyole görünür (UVvis) ve fotoluminesans (PL) ile karakterize edilmiştir. XRD ve TEM çalışmaları, ortalama büyüklüğü yaklaşık ~ 3 nm olan kübik PVA-ZnS: Mn parçacıklarının oluşumunu göstermektedir. katkılı ZnS: Mn nanoparçacıkları, katılanmamış ZnS: Mn parçacıklarıninkine kıyasla arttırılmış ışık yayma özelliği gösterdiğini belirtmişlerdir (Murugadoss ve ark., 2010).

ZnS ve metal (Mn, Cu) katkılı-ZnS'yi kimyasal sentetik yolla bildirmişlerdir. Fourier dönüşümü kızılötesi ve X ışını kırınımı, sırasıyla kimyasal bağ ve kristal yapısını belirlemek için kullanmışlardır. Metal katkılı ZnS'nin varlığını doğrulamak için floresan analizi yapmışlar. Fotoluminesans spektroskopisi, sentezlenmiş ZnS ve metal (Mn, Cu) katkılı ZnS'nin ışık emisyonu gösterdiğini belirtmişlerdir (Ummartyotin ve ark., 2012).

Organik moleküller ile nanopartiküllerin yüzeyi arasındaki etkileşimi, yüzey modifiye metal sülfid yarı iletken nanokristallerin büyüklüğünü, özelliklerini ve uygulamalarını güçlü bir şekilde etkiler. Bu açıdan, ZnS nanopartiküllerin sulu ortamda sentezi sırasında yüzey değiştiriciler olarak katyonik yüzey aktif cisimlerinin, çeşitli zincir uzunlukları ve anyonik yüzey aktif cisimlerinin etkilerini farklı kafa gruplarıyla karşılaştırmışlardır. Sürfaktan, parçacıkların yüzeyinde misel benzeri agregatları olarak adsorbe eder. Genel olarak, ZnS NP'lerin boyutu, yapısı ve stabilitesi, uygun yüzey aktif madde seçimi ile kontrol edilebilir olduğunu idda etmişlerdir (Mehta ve ark., 2011).

ZnS ve geçiş metali (Mn, Co, Ni, Cu, Ag ve Cd) katkılı ZnS, bir hava atmosferinde kimyasal çökeltme yöntemi kullanılarak sentezlenmişlerdir. Yapısal ve optik özellikler, çeşitli teknikler kullanılarak çalışılmıştır. X-ışını kırınımı (XRD) analizi, parçacıkların kübik yapı içinde olduğunu göstermektedir. Scherrer denklemi ile hesaplanan nanoparçacıkların ortalama büyüklüğü 4-6.1 nm arasında olduğunu kaydetmişlerdir. Saf ve katkılı örneklerin optik karakterizasyonu ultraviyole görünür (UV-vis) ve fotoluminesans (PL) spektroskopisi ile gerçekleştirmişlerdir. Tüm numunelerin absorpsiyon spektrumları, mavi, ZnS kütlesinden kaydığını belirtmişlerdir (Ramasamy ve ark., 2011).

Basit bir kimyasal yöntem kullanarak kübik ZnS: Ni²⁺ nanopartikülleri sentezlediler. Sentezlenen ZnS: Ni²⁺ nanopartiküller, X-ışını difraksiyon modeli (XRD) ve enerji dağıtıcı X-ışını (EDX) analizi ile karakterize edildi. Maddedeki Ni ve Zn miktarları, endüktif olarak eşleşmiş plazma-atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES) ile belirlenmiştir. Nanopartiküllerin morfolojisi transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile incelenmiştir. Optik çalışmalar, UV-görünür ve Fotoluminesans (PL) spektroskopileri kullanılarak gerçekleştirilir. PL yoğunluğunun artırılması ve söndürülmesi, "faz saflığı" ile ilişkilidir. Konakçı materyalin moleküllerinin paketlenmesindeki değişimin doğrudan dopant iyonunun konsantrasyonuna bağlı olduğu görülmektedir (Dixit ve ark., 2013).

Nikel ve farklı oranlarda bakır içeren katkılı çinko sülfid nanoparçacıkları, sulu çözeltideki sodyum sülfid ile çinko asetat nikel klorür ve bakır klorür karışımından sentezlenmiştir. X ışını kırınım desenleri, kübik faza karşılık gelen tipik ara planer aralayıcıyı göstermiştir. Kristalografik araştırmalar, çinko harman kristallerinin, ZnS: Cu ve ZnS: Ni için sırasıyla 4.27 ve 4.56 nm yaklaşık ortalama kristalit boyutlarında değiştiğini göstermektedir ki bu, neredeyse etkili kütle yaklaşımından hesaplanan ortalama parçacık boyutuna benzemektedir. UV-vis spektrofotometresi her iki katkı elemanı için mavi kaymayı gösterdiğini belirtmişlerdir (Al-Rasoul ve ark., 2013).

Kimyasal çökeltme yöntemi kullanılarak saf ve katkılı ZnS ve ZnS: Ni nanopartikülleri sentezlediler. Hazırlanan numunelerin yapısı ve optik özellikleri, X-ışını difraksiyonu (XRD), Yüzey Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) ve UV ile karakterize etmişlerdir. XRD desenleri, ZnS ve ZnS: Ni nanopartiküllerinin, yaklaşık 6-10 nm aralığında kristalit boyutlarına sahip çinko blende yapısına sahip olduğunu göstermişler. Optik bant boşluğunun değeri 4.88- 3.93 eV aralığında bulmuşlardır (Pathak ve ark., 2012).

Kimyasal çökeltme yöntemiyle saf ve ZnS: farklı Fe iyon konsantrasyonlarına sahip katkılı ZnS:Fe nanoparçacıkları sentezlemiştir. XRD ve EDX verileri, tek kübik çinko bağ fazında ZnS oluşumunu doğrular ve daha sonra Fe iyonları kristal kafes içine katıldığını idda etmişler. TEM ve HRTEM görüntüleri, nanopartiküllerin bir araya toplandığını ve bu toplanan partiküllerin, 3.3 ve 5.5 nm arasında olan daha küçük nanokristalitlerden oluştuğunu göstermektedir. Fe iyonlarının dopingi yeni enerji bantları veya kusur durumlarını ithal etmiyor, fakat Zn ve S stokiometrik oranını değiştiriyor. Sonuç olarak, emisyon spektrumları, Fe iyonlarının katkısıyla PL yoğunluğunun azalması dışında çok az değiştiğini belirtmişlerdir (Eryong ve ark., 2011).

ZnS bileşiğindeki Zn II A grubu, S ise VI A grubu elementlerinden oldukları için ZnS bileşiği bir II-VI grubu yarıiletkenidir. ZnS bileşiğinin çalışma kolaylığı sayesinde birçok elektronik aletin tasarımında kullanılmak için fırsat sunmaktadır. ZnS yarıiletkeni fosforesans özelliğe sahip olduğundan dolayı gözle görünmeyen ışınlarla aynı özelliği göstermesinden dolayı radyoaktif parçalanmaları, X-ışınları görünür hale getirmede ve mavi ışık yayan diyotlarda kullanılmaktadır (Özakın, 2010).

ZnS yarıiletkeni n-tipi yarıiletkeni özelliği gösterip direkt bant geçişliliğine sahiptir. Yasak bant aralığı oda sıcaklığı için 3,5-3,7 eV 'tur. ZnS yarıiletkeninin optik geçirgenliği %80-%90, kırılma indisinin ise 2,37 gibi büyük bir değere sahip olmasından dolayı, reflektör ve dielektrik filtre kullanılmasına olanak sağlamaktadır (Yaluk, 2002).

ZnS ince filmlerini SILAR yöntemini kullanarak cam taban üzerinde büyütme işlemini gerçekleştirmiştir. SILAR yöntemi ile elde edilen bu ZnS ince filmlerinin yüzey morfolojisi SEM ile incelenmiştir. Bu filmlerin kristal yapı analizi ise XRD ile yapılmış ve film yapısının polikristal olduğu gözlenmiştir. UV-Vis değerlerine bakılarak yasak bant aralığı hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda 10 K-320 K sıcaklık değerlerine karşılık 3,83 eV-3,72 eV yasak bant aralıkları hesaplanmıştır. Tavlama işlemi uygulanarak, tavlama sıcaklığı ile yasak enerji bant aralığı ve optiğin elektriksel özellik üzerindeki etkisi incelenmiştir (Ateş ve ark., 2007).

SILAR yöntemini kullanarak CdS-ZnS ince filmlerini cam taban, ZnS ince filmini ise GaAs taban üzerinde büyütüştür. SEM analizleri sonucunda filmlerin genellikle düz ve homojen olduğunu gözlemiştir. İnce film kalınlığı ise AAS ve RBS yöntemi ile ortaya konmuştur (Valkonen ve ark., 1997).

Oda sıcaklığında kimyasal depolama yöntemi ile ZnS ince film büyütme işlemi yapılmıştır. Büyütülen bu ince filmlerin, Lambda 2 UV/VIS spektrometresi kullanılarak optik geçirgenliğin %90 civarında olduğu tespit edilmiştir. İnce film kalınlığının kimyasal depolama süresi ve ortamın sıcaklığına bağlı olarak değişiklik gösterdiği gözlenmiştir. Soğurma işlemlerine bakılarak yasak enerji bant aralığı 3,8 eV olarak bulunmuştur (Yaluk, 2002).

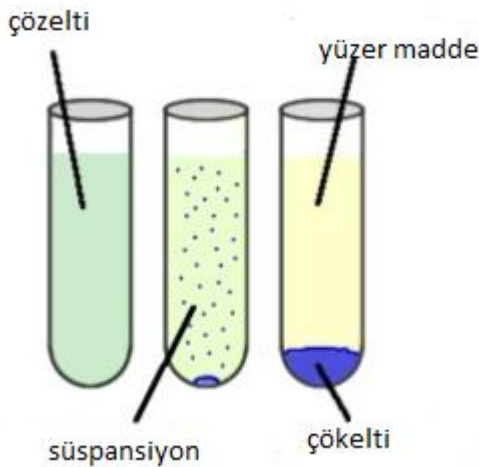
Püskürtme yöntemiyle ZnS ince filmi elde edilmiştir. Elde edilen bu ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optiksel, yüzeysel, değişik altlık sıcaklığı, tavlama sıcaklığı, püskürtme zamanı ve bileşen oranlarına bakarak incelenmiştir. Üretilen ince filmlerin büyüme hızına pH değerinin etkisini incelemek için çözeltiliye asit ve baz eklenerek çözeltinin pH değeri 4-10 arasında değiştirilmiştir. Sıcaklığın sabit 500 C'de ve püskürtme hızı 5ml/dk olduğu ortamda ZnS ince filmleri elde edilmiştir (Öztürk, 2003).

3. MATERYAL VE METOT

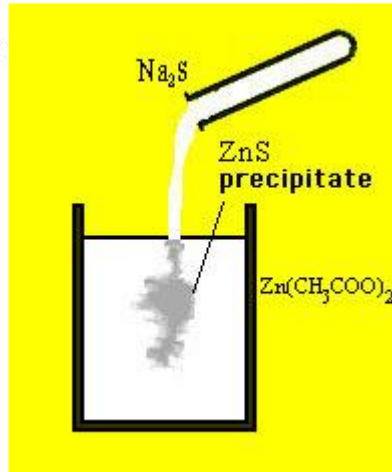
3.1. Kimyasal Çökeltme

Çökeltme, bir kimyasal reaksiyon sırasında bir çözelti içinde bir katı oluşumdur. Reaksiyon meydana geldiğinde, oluşan katı çökelti olarak adlandırılır ve katı maddenin üstünde kalan sıvıya süpernat denir. Doğal çökeltme yöntemleri arasında yer çekimi veya çökeltme yer alır; burada yerçekimi gibi ortam kuvvetleri nedeniyle belirli bir zaman zarfında katı formlar oluşur. Kimyasal reaksiyonlar sırasında, özellikle çözünmeyen bir madde bir çözeltiliye eklendiğinde ve yoğunluğun daha büyük olduğu durumlarda da çökeltme meydana gelebilir. Çökelti, yüzer veya bir süspansiyon oluşturur. Çözünür maddelerle, çözelti süpersatüre edildikten sonra çökme hızlanır (Zhang ve ark., 2012). Kimyasal çökeltme tekniğinin, katkı kimyası üzerinde iyi bir kontrol, nanopartiküllerin sentez sürecinde yer alan çeşitli farklı basamaklarla yüzey kaplamanın kolaylığı, oda sıcaklığında bile yüksek katkı konsantrasyonuna sahip farklı türde safsızlıkların katkı olasılığı, ortam koşullarında kolay işlenebilirlik dahil olmak üzere birçok avantajı olduğu bulunmuştur.

Yaygın bir örnek, iki berrak çözeltilinin karıştırılmasıdır: Reaksiyon (1) Çinko asetat Zn (CH_3COO)₂ ve (2) sodyum sülfür (Na_2S).



Şekil 3.1.:Çökeltilerin Oluşumu



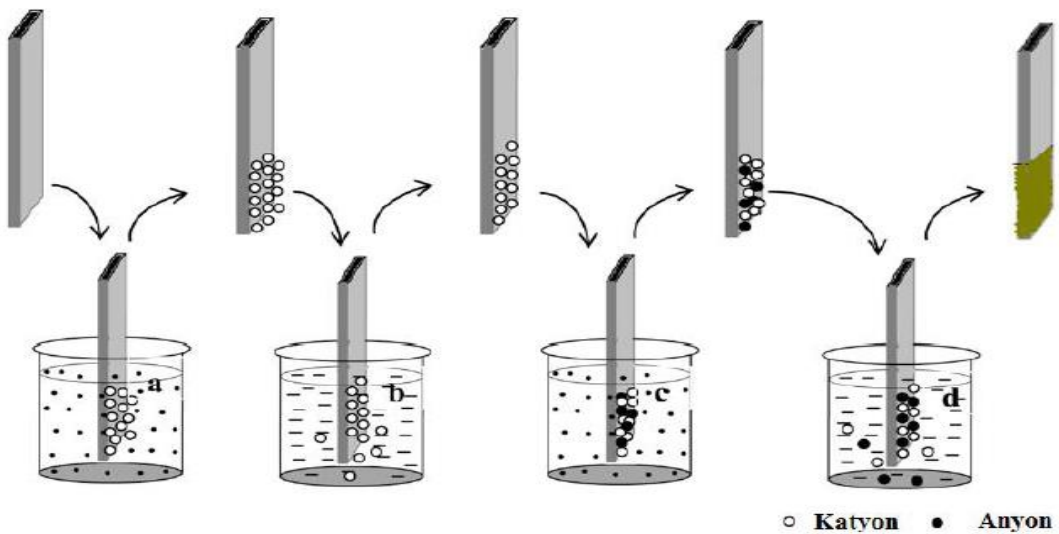
Şekil 3.2.:ZnS Çökeltilerinin Oluşumu

3.2. SILAR (iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyonu) Yöntemi

SILAR, ucuz, basit, kolay uygulanabilen, vakum gerektirmeyen bir yöntem olması ve büyütme parametrelerinin kolay kontrol edilebilmesi gibi birtakım avantajları nedeniyle öne çıkmaktadır. Bu yöntemde ince film büyütme işlemi, altlık malzeme

yüzeyinde ardışık reaksiyonlar meydana getirmek suretiyle gerçekleştirilir. Uygun şekilde temizlenen altlık malzeme, katyonik ve anyonik öncül çözeltiler içerisinde ayrı ayrı daldırılır. Her bir daldırma işlemi sonrası altlık malzeme, yüzeye zayıf bağlı ve reaksiyona girmeyen iyonların uzaklaştırılması için, ultra saf su içerisinde bir süre çalkalanır. Bu adımlar bir SILAR döngüsü diye adlandırılır. SILAR yönteminde katyonik ve anyonik öncül çözeltilerin ayrı ayrı kaplarda bulunması; hem altlık malzeme yüzeyi dışında reaksiyonun meydana gelmesini engellerken, hem de katyonik ve anyonik öncül çözeltiler için konsantrasyon, pH, sıcaklık, adsorpsiyon ve reaksiyon süreleri gibi büyütme parametrelerinin ayrı ayrı kontrol edilebilmesine olanak sağlar.

Taban malzeme, şekil 3.3a'da ki Çinko asetat çözeltisine batırılıp 1 dakika tutulur, çinko (Zn^{2+}) ve az miktarda klor (Cl^-) iyonları yüzeyde toplanmaya başlar. Taban malzeme şekil 3.3b'deki saf su içerisinde 1 dakika tutularak zayıf bağlı Zn^{2+} ve Cl^- iyonlarının yüzeyden ayrılması sağlanır. Sonra taban malzeme, sodyum sülfid (Na_2S) içerisinde batırılıp 1 dakika tutulur. Böylece sülfür iyonları (S^{2-}), yapışmış Zn^{2+} iyonları ile 3.3c de gösterildiği gibi reaksiyona girer. Reaksiyona girmeyen zayıf bağlı sodyum (Na^+) iyonları ve sülfür (S^{2-}) iyonlarının şekil 3.3d'de saf su içerisinde taban malzeme 1 dakika tutularak yüzeyden ayrılması sağlanır. Böylece bir SILAR döngüsü tamamlanmış olur. Bu şekildeki SILAR döngülerinden sonra taban malzeme üzerinde ZnS ince filmi büyütülmüş olur. Bu SILAR döngüsünü 20, 30, 40, 50 kez ayrı ayrı tekrarlayarak farklı kalınlıkta ZnS ince filmler elde edildi.



Şekil 3.3. SILAR Yöntemi (Pawar ve ark., 2011)

3.3. Malzemeler

Geçiş metali katkılı ZnSnanoparçacıklarını sentezlemek için kullanılan malzemeler; Çinko asetat ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$), cerium (III) chlorideheptahydrate [$(CeCl_3)7H_2O$], lantan nitrat hegzahidrat $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), amonyum molibden tetrahidrat ($Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$) (Mo) ve sodyum sülfür ($Na_2S \cdot xH_2O$) öncüler olarak kullanıldı. Kimyasal reaktifler analitik reaktif derecesine sahipti ve bir daha arıtılmadan kullanıldı. Bu deneysel çalışmada kullanılan tüm cam ürünleri, asitle yıkanmış ve 80 °C'de fırında kurutulmuştur.

3.4. Katkısız / katkılı ZnS nanoparçacıkların sentezi

ZnS nanopartikülleri, oda sıcaklığında hem kimyasal çökeltme yöntemi hem de SILAR yöntemi ile hazırlanmıştır.

Bu çalışmada kullanılan; Zn, S, La, Ce ve Mo metallerinin iyon kaynağı olarak, sırasıyla kullanıldı. Deneyler şekil 3.3.de gösterilen SILAR yöntemi ve şekil 3.2. degösterilen kimyasal çökertme yöntemleri ile yapıldı. ZnS ince filmleri depolama için kullanılan alt tabakalar 75 mm x 25 mm x 2 mm'deki ticari cam lamellerdi. Öncelikle katkısız ZnS ince filmlerin üretilmesinde 80 mL saf su çözeltisi içinde 1.75 gr çinko asetatve 0.62 gr sodyum sülfid ayrı ayrı hazırlandı.

Mo, La ve Ce katkılı ZnS ince filmleri için ise, 80 mL saf su çözücüsü içerisindeki Çinko asetat çözeltisi içerisine sırasıyla %0.25, %0.5, %1, %3 ve %5 oranlarında Lantan hidrat hegzahidrat, amonyum molibden tetrahidrat ve cerium (III) chlorideheptahydrate ilave edilerek her bir kademe 1 dakikalık sürede, farklı daldırma döngüsü ile film büyütme deneyleri yapıldı.

Kimyasal Çökeltme deneyinde, katkısız ZnS nanopartiküllerinin üretimi için, 1.75 gr çinko asetat bir beher de 100 mL saf su içerisinde çözülmüş ve başka bir beher içerisinde 100 mL Na_2S çözeltisi hazırlanmıştır. Na_2S çözeltisi, kuvvetlice karıştırılarak çinko asetat çözeltisine damla damla ilave edildi. Her bir deney için kullanılan Zn (CH_3COO)₂ ve Na_2S molar miktarları eşittir. Tüm reaksiyon işlemi sırasında, reaksiyona giren maddeler hava atmosferi altında oda sıcaklığında kuvvetle karıştırıldı. Oluşan nanopartiküller, filtre kağıdın da süzdürüldü. Oluşan çökelti 3 defa saf su ile 1 defa metanol ile yıkandı ve 80 ° C'de 24 saat boyunca kurutuldu.

Katkılı ZnS nanopartikülleri için ise, yine aynı yöntem izlendi. Bu defa çinko asetat çözeltisi içerisine sırasıyla %0.25, %0.5, %1, %3 ve %5 oranlarında Lantan hidrat

hegzahidrat, amonyum molibden tetrahidrat ve cerium (III) chlorideheptahydrate ilave edilerek işlemler tekrarlandı.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

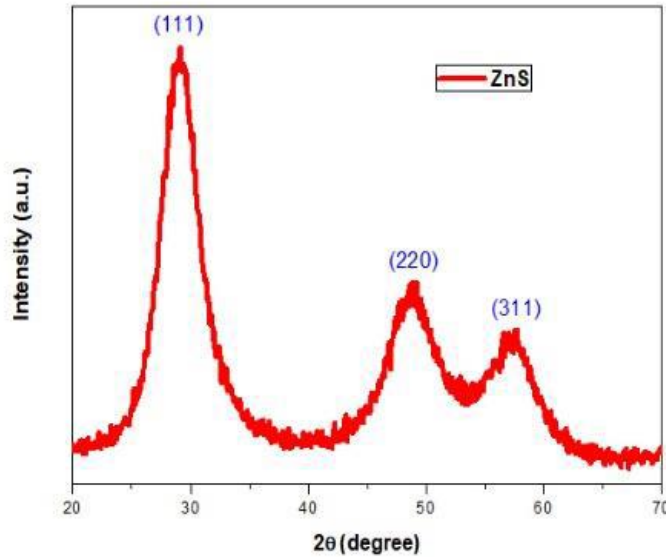
Oda sıcaklığında SILAR ve kimyasal çöktürme yöntemi ile hazırlanan ZnS ve farklı konsantrasyonlarda katkılanan La, Mo ve Ce katkı ZnS ince filmlerin en iyi konsantrasyon değerlerini belirlemek için UV-Vis spektrometresindeki ölçümlerden %1 La oranı, %3 Mo oranı ve %2.5 Ce oranı, en iyi oranlar olarak belirlendi. SILAR yönteminde sentezlenen ince filmlerin 20 döngü sayısında en iyi olduğu tespit edildi. Belirlenen bu en iyi oranların yapısal, yüzeysel ve optiksel özellikleri analiz edildi.

4.1. Yapısal Özellikler

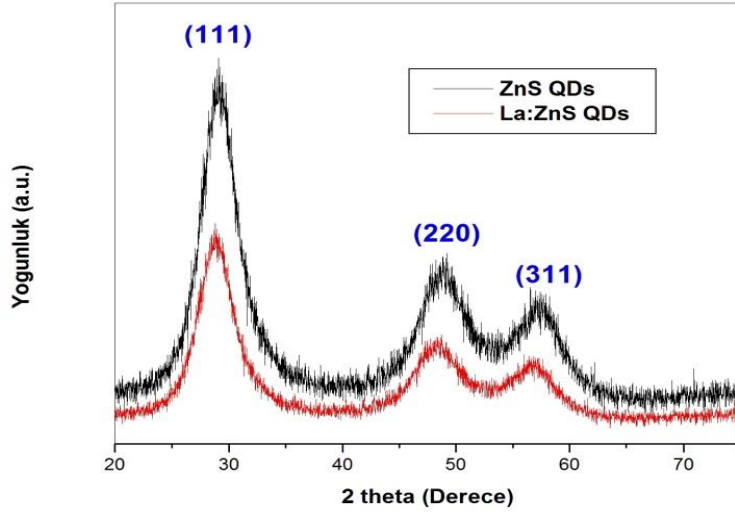
4.1.1. Zns ince filmlerinin x-ışını kırınım ölçümleri

Saf ve katkı ZnS, ZnS:La, ZnS:Mo ve ZnS:Ce nanoparçacıklarının yapısal özelliklerini incelemek amacıyla XRD desenleri Rigaku 2200D/Max Difraktometre cihazında $2\theta = 20-80^\circ$ aralığında $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ dalgaboylu $\text{CuK}\alpha$ ışını kullanılarak 0.1° lik adımlarla alınmıştır.

Katkısız ZnS ince filminin X-ışını kırınım deseni, karşılaştırma yapmak için La katkı ZnS, Mo katkı ZnS ve Ce katkı ZnS ince filmleri sırasıyla şekil 4.1, şekil 4.2., şekil 4.3ve şekil 4.4. de gösterildi.



Şekil 4.1. ZnS nanoparçacığı'nın x ışınları kırınım deseni



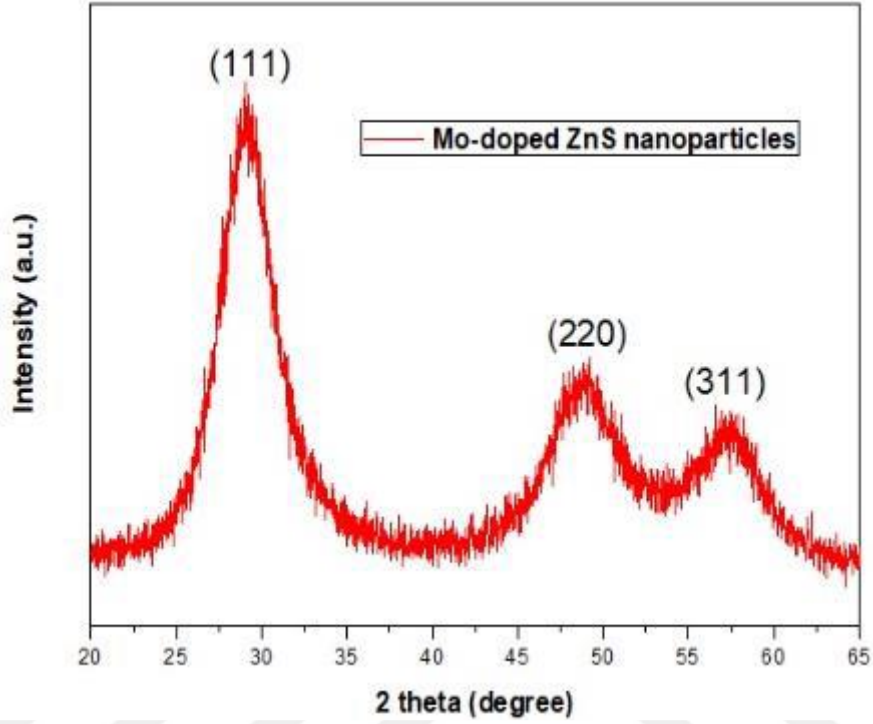
Şekil 4.2. La katkılı ZnS nanoparçacığının x ışınları kırınım deseni

Katkısız ZnS filminin üç kırınım pikinin tamamı yüz merkezli kübik (fcc) yapı sergileyen (JCPDS No. 79-0043) standart verisine karşılık gelen örgü düzlemleri (111), (220) ve (311) yansıma düzlemlerine ait oldukları ve en şiddetli pikin (111) yansıma düzlemine ait olduğu belirlendi.

La-katkılı ZnS nanoparçacıklar için kırınım desenleri $20^{\circ} \leq \theta \leq 65^{\circ}$ aralığında elde edilmiştir. Kırınım deseni kübik yapının tek fazını gösterir ve katyonlar herhangi bir faz değişikliğine yol açmamıştır. La^{+3} iyonlarının yapıda herhangi bir değişiklik olmadan çinko iyonunun yerini alabildiğini göstermesi yani, hiçbir kirlilik tepe noktası gözlenmemesi, La katkılı ZnS nanoparçacıkların mevcut yöntemle başarılı bir şekilde sentezlendiğinin bir kanıtıdır. ZnS nanoparçacıklara kıyasla, La-katkılı ZnS nanoparçacıklara ait kırınım desenlerinin hafifçe daha düşük bir açığa kaydığı gözlemlendi. Bu durum Zn'dan daha büyük olan La çapına atfedilebilir. La^{3+} ün iyonik yarıçapı (103 pm) Zn^{2+} nın iyonik yarıçapından (74 pm) çok daha büyük olduğundan (Jose, 2008), ZnS kafesine La^{3+} iyonunun dahil edilmesi zor olacaktır ve bu da ZnS kafesi içindeki La^{3+} iyonunun katkılama seviyesini sınırlayabilir.

ZnS ve La katkılı ZnS nanoparçacıklara ait kristal boyutları sırasıyla 2,66 ve 2,68 nm olarak hesaplandı. Kristal boyutunun La katkısına bağlı olarak arttığı görülmektedir. Bu kristalliğin daha iyi olduğunun göstergesidir. Şekil 4.3 de Mo katkılı ZnS filmlerinin X-ışını kırınım desenleri verildi. XRD spektrumundaki gözlenen zirveler, malzemenin kristal yapısını açığa çıkarır. Ayrıca, XRD analizi, yapıdaki

parçacık büyüklüğünü tahmin etmek için kullanılır. katkısız ve Mo katkılı ZnS nanoparçacıklarının XRD spektrumları, şekil 4.1 ve şekil 4.3'de gösterilmektedir. Şekil 4.3'de görüldüğü gibi, filmlerin XRD modelleri $20^{\circ} \leq \theta \leq 65^{\circ}$ aralığında elde edilmiştir.



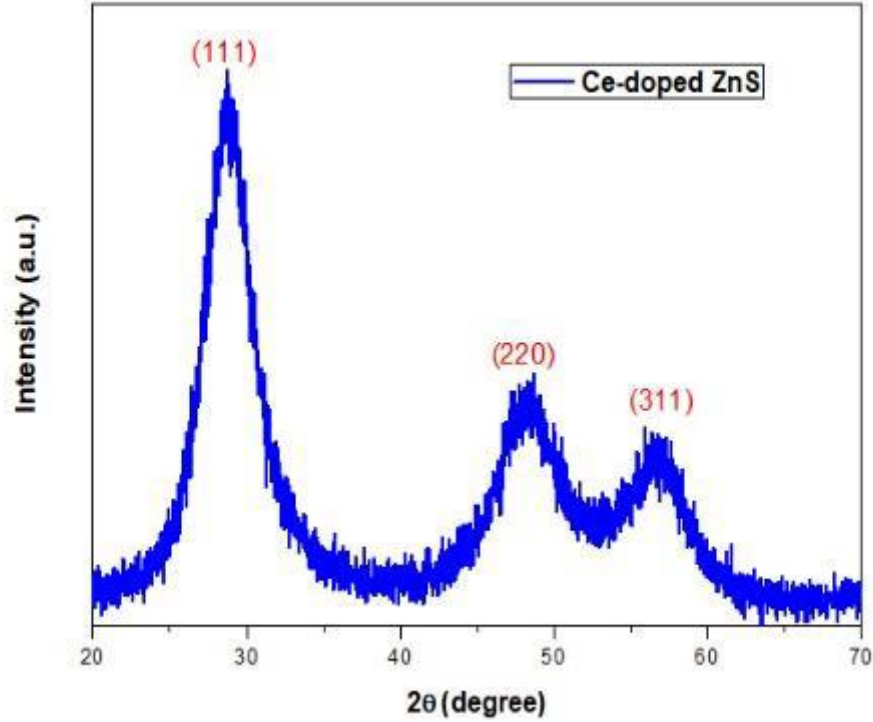
Şekil 4.3. Mo katkılı ZnS nanoparçacığının x ışınları kırınım deseni

Filmlerin bir polikristal yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Kübik çinko karışımı yapısını gösteren standart ICDD verisine karşılık gelen kafes düzlemleri (111), (220) ve (311) ile ilgilidir. Şekil 4.3'de görüldüğü gibi, filmlerin tercih edilen yönelimi (111) yönü boyuncadır. Katkılanan Mo metalinin karakteristik piklerinin gözlenmemesi homojen bir yapı elde edildiğine işaret eder.

ZnS nanoparçacıklarının yapısı Mo katkılanmasıyla hemen hemen hiç değişmemiştir, ancak piklerin tepelerinde genişleme mevcuttur. Piklerin tepelerindeki bu genişleme ZnS nanoparçacıklarının oluşumunu gösterir.

Mo katkılı ZnS nanoparçacıklarının, XRD piklerinin gözlenen yoğunluğu, Mo katkılanması ile azaldı. ZnS ve Mo katkılı ZnS nanoparçacıklarına ait kristal boyutları sırasıyla 2,70 ve 2,68 nm olarak hesaplandı. Şekil 4.4 de Ce katkılı ZnS nanoparçacıklarının X-ışını kırınım desenleri verildi. XRD spektrumundaki gözlenen zirveler, malzemenin kristal yapısını açığa çıkarır. Ce katkılı ZnS nanoparçacıklarının

XRD spektrumları, şekil 4.4'de gösterilmektedir. Şekil görüldüğü gibi, filmlerin XRD modelleri $20^{\circ} \leq \theta \leq 70^{\circ}$ aralığında elde edilmiştir.



Şekil 4.4. Ce katkılı ZnS nanoparçacığının x ışınları kırınım deseni

Filmlerin bir polikristal yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Kübik çinko karışımı yapısını gösteren standart ICDD verisine karşılık gelen kafes düzlemleri (111), (220) ve (311) miller indislerine karşılık gelen üç difraksiyon deseni $2\theta = 28.30, 47.60$ ve 56.20 değerlerinde gözlenmiştir.

Bu üç kırınım deseni, sentezlenen Ce-katkılı ZnS nanopartiküllerinin kübik yapıda olduğuna dair bir göstergedir. Denklem 1'de verilen Bragg'ın ilişkisini kullanarak, saf ZnS ve Ce katkılı ZnS nanoparçacıklarının art arda gelen kafes düzlemleri arasındaki mesafe, sırasıyla (111) düzlemi için sırasıyla 0,311 nm ve 0,307 nm olarak hesaplandı. Hesaplanan değerler gözlem ile iyi bir uyum içinde olduğu görüldü.

Sentezlenen nanoparçacıkların partikül boyutlarını, denklem (2) 'de verilen Scherrer'in ilişkisi ile kaydedilen XRD kırınım desenlerini kullanarak hesaplamak mümkündür. Saf ZnS ve Ce katkılı ZnS nanoparçacıklar için hesaplanan parçacık boyutu sırasıyla 2.23 ve 2.27 nm'dir. Sonuç olarak, iki önemli gözlem not edilmelidir.

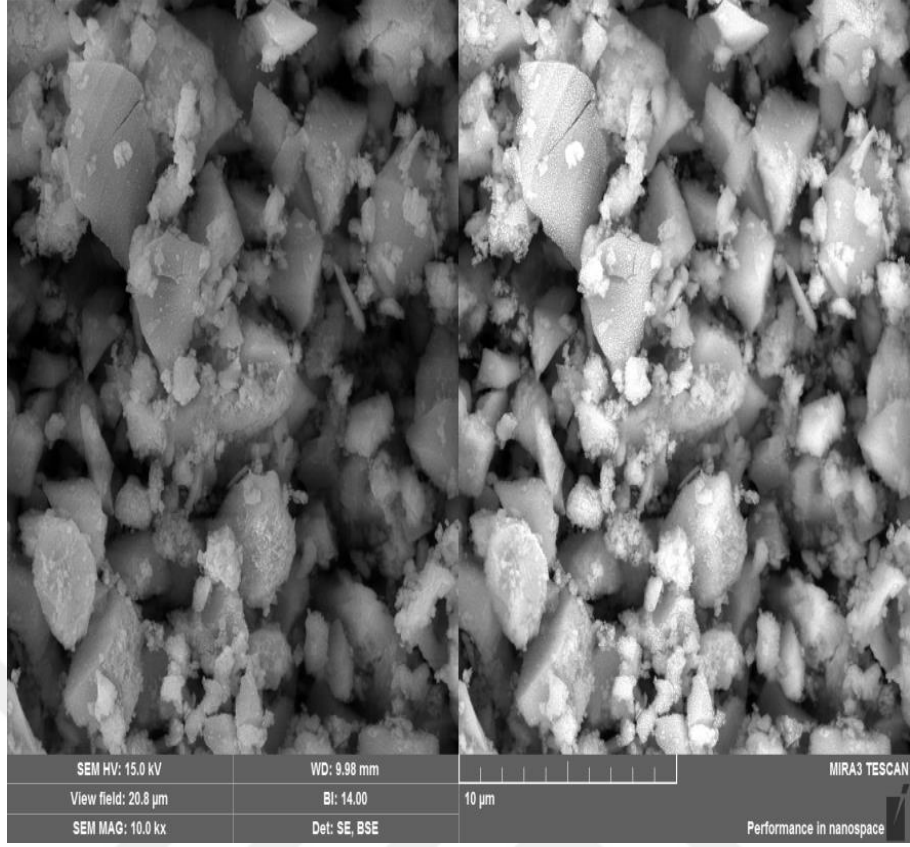
İlk olarak, Ce katkılama, ZnS'nin kristal yapısını değiştirmez. Bu, Ce katkılı ZnS nanoparçacıklarının başarıyla sentezlendiğinin bir göstergesidir. İkincisi, Ce katkılı ZnS nanoparçacıklarının partikül boyutu, Ce katkılıdan dolayı saf ZnS'den daha yüksektir. Bunun nedeni, Zn^{2+} (88 pm) 'nin iyonik yarıçapının Ce^{3+} dan (103 pm) daha küçük olması ile ilgilidir.

4.2.Yüzeysel Özellikler

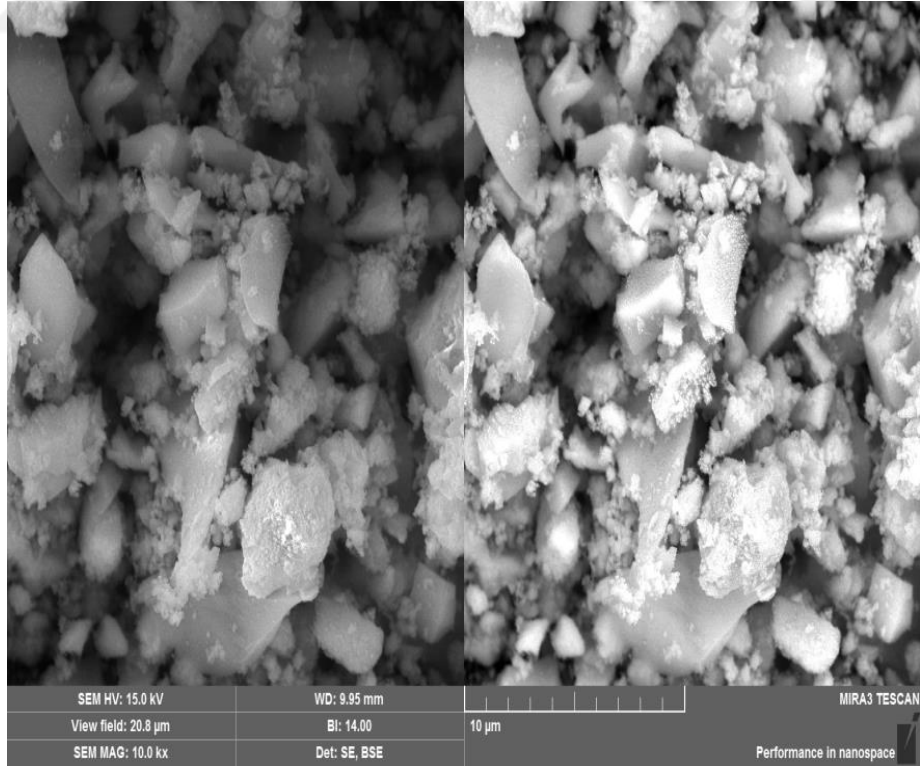
4.2.1. Zns ince filmlerinin SEM spektroskopisi

Yarıiletken film şeklinde elde edilen bir malzemenin yüzeysel özellikleri hem optiksel hem de elektriksel parametreleri önemli ölçüde etkilemektedir. Bu durum malzemenin opto-elektronik uygulamalarda kullanım verimini etkileyecek önemli bir faktör olacaktır. Örnek vermek gerekirse, filmlerin yüzey pürüzlülüğünde meydana gelen artışlar fotovoltatik güneş pillerinin verimini etkileyecektir. Bu nedenle, elde edilen filmlerin yüzeysel özellikleri ayrıntılı bir şekilde analiz edilmesi gerekmektedir. Bunun için kullanılan en yaygın yöntemlerden biri de taramalı elektron mikroskopudur (SEM).

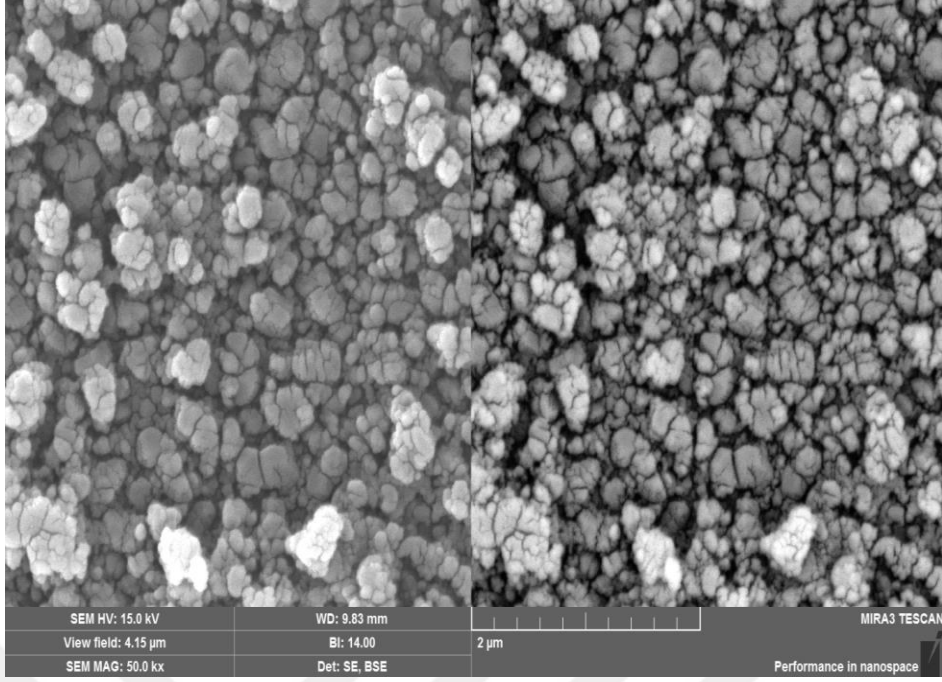
Kimyasal çökertme ve SILAR yöntemi üretilen katkısız ve Ce, Mo ve La katkılı ZnS filmlerinin yüzey fotoğrafları sırasıyla şekil 4.5, şekil 4.6, şekil 4.7, şekil 4.8, gösterildi. SILAR yöntemi ile üretilen ZnS ve katkılı ZnS ince filmleri UV- ortamında en iyi döngü sayısı belirlendikten sonra farklı sıcaklıklarda 60 dakika süre ile sülfür gazı ortamında tavlandı. Katkısız ZnS ve Ce, Mo ve La katkılı ZnS filmlerinin yüzey şekillerinin birbirine benzediği, düzgün dağılmış hegzagonal çubuk benzeri parçacıklardan oluştuğu görüldü.



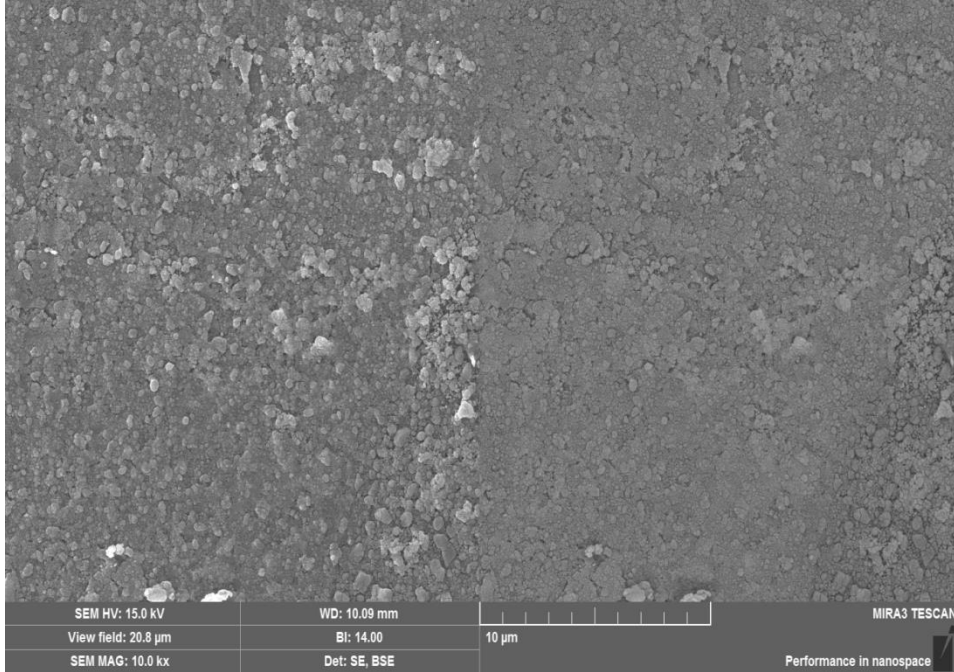
Şekil 4.5. ZnS ince filminin 10000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Şekil 4.6. La katkılı ZnS ince filminin 10000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Şekil 4.7. Ce katkılı ZnS ince filminin 50000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Şekil 4.8. Mo katkılı ZnS ince filminin 10000 büyütmedeki SEM görüntüsü

4.2.2. Zns ince filmlerinin EDX spektroskopisi

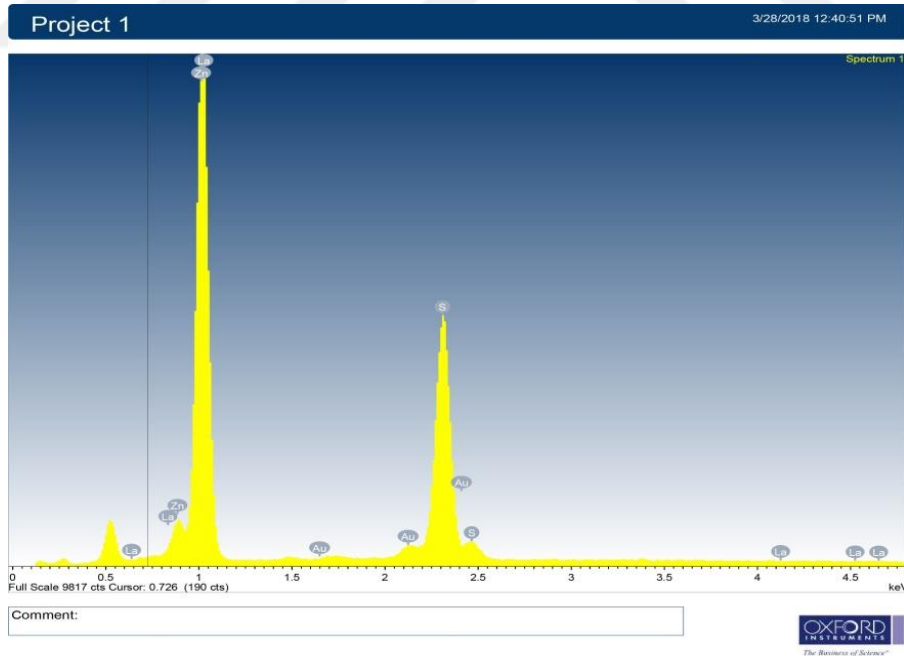
EDX Analizi, Enerji Dağılımlı X ışını analizi anlamına gelir. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS), bir numunenin element analizi veya kimyasal karakterizasyonu için kullanılan analitik bir tekniktir. EDX spektroskopisi, numunenin kompozisyonunu belirlemek için analitik bir araçtır. Bir tür spektroskopi olarak,

elektromanyetik radyasyon ve madde arasındaki etkileşimler yoluyla bir numunenin araştırılmasına dayanır, yüklü parçacıklarla vurulmak suretiyle maddenin yaydığı X-ışınlarını analiz eder.

ZnS: La nanoparçacıkların bileşimi EDX spektroskopisi ile analiz edildi. Şekil 4.9 da gösterildiği gibi. Zn L-floresans (1 keV enerji aralığında $L\alpha$), Zn K-floresans (enerji aralığı 9-10 keV enerji aralığında 8-9 keV ve $K\beta$), S K-floresans (2-3 Ka floresan keV enerji aralığı) ve La K & L-floresans gözlenir. % 1 Eş Katkılı ZnS numunesinin tipik EDX spektrumları, La-katkılı ZnS nanoparçacıklara ait EDX spektrumu, şekil 4.9 da gösterilmektedir.

Spektrumlar, La-katkılı ZnS nanoparçacıklarında sadece üç elementin, Zn, S ve La elementinin bulunduğunu ortaya koymaktadır. Spektrumlarda başka element izleri bulunmadığından numunelerin saflığı doğrulanmıştır.

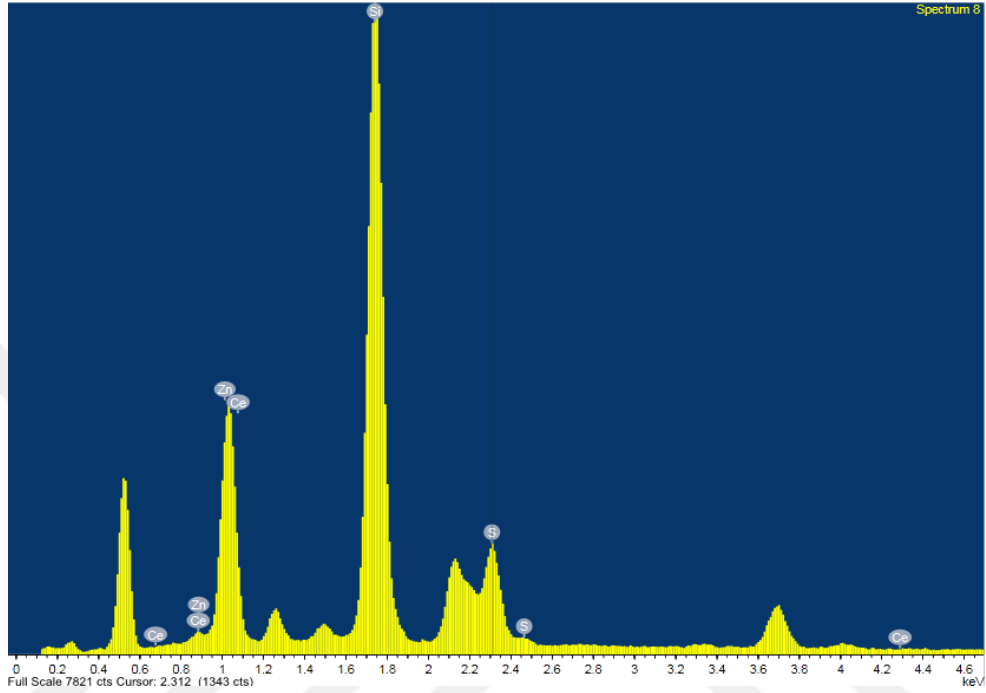
Şekil 3c'de görüldüğü gibi, La'nın EDX spektrumu gözlenmiş olup SILAR metodu ile La katkılı ZnS nanoparçacıkların başarılı bir şekilde sentezlendiği ispatlanmıştır. EDX spektrumunu kullanarak, La katkılı ZnS nanoparçacıklara ait gerçek La konsantrasyonu ~% 0.7 olarak belirlendi.



Şekil 4.9. La (%1)-katkılı ZnS nanoparçacıklarına ait EDX spektrumları.

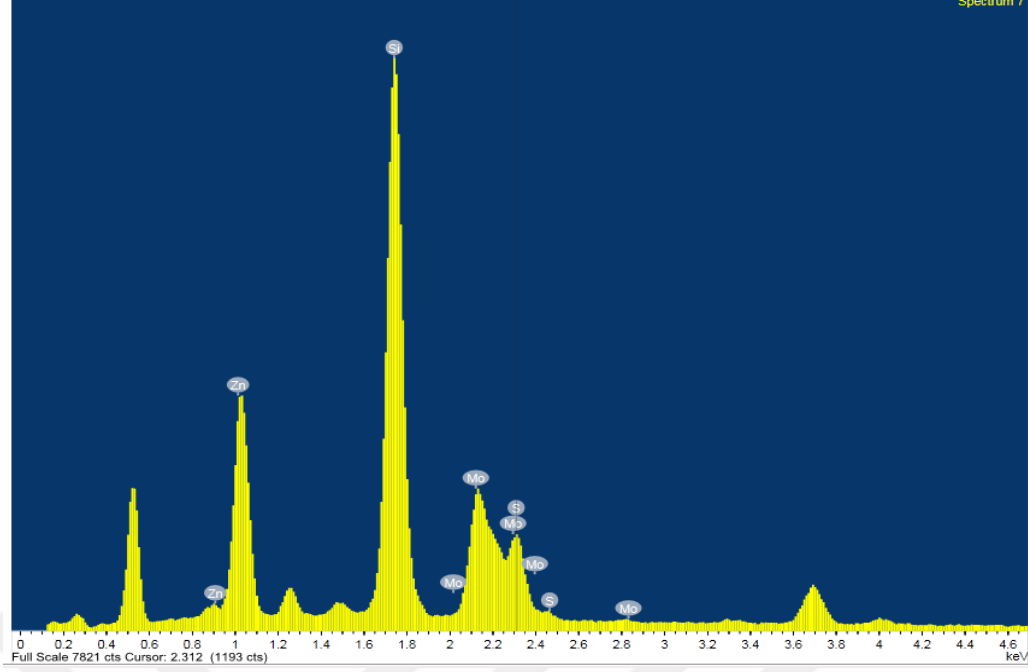
Katkılama işleminin başarıyla gerçekleştirilip gerçekleştirilmediğini belirlemek için Ce-katkılı ZnS nanoparçacıklar üzerinde EDX ölçümü yapıldı. Ce katkılı ZnS nanoparçacıkları için kaydedilen EDX spektrumu, Şekil 4.10 da gösterilmiştir. Bu

nedenle, Ce elemanının tepe noktalarının gözlemlenmesi, Ce içeriğinin ZnS nanoparçacıklarına başarıyla katıldığı bir göstergedir. Ayrıca, Zn, S ve Ce elementlerinin konsantrasyonları (%) sırasıyla 70.142, 29.840 ve 0.018 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.10. Ce(%2.5)-katkılı ZnS nanoparçacıklarına ait EDX spektrumları.

Mo-katkılı ZnS nanoparçacıkların elementsel analizi, enerji dağıtıcı X-ışını (EDX) ölçümü kullanılarak gerçekleştirildi. Mo-katkılı ZnS nanoparçacıklara ait EDX spektrumu, Şekil 4.11 de gösterilmektedir. Mo-katkılı ZnS nanoparçacıklar atomik yüzdesi Zn'nin 56.0, S'nin 43.71'i ve 0.29 Mo'nin olduğu bulunmuştur. Bu da ZnS de Mo iyonunun katkısını doğrular.



Şekil 4.11. Mo (%3)-katkılı ZnS nanoparçacıklarına ait EDX spektrumları.

4.3. Optik Çalışmaları

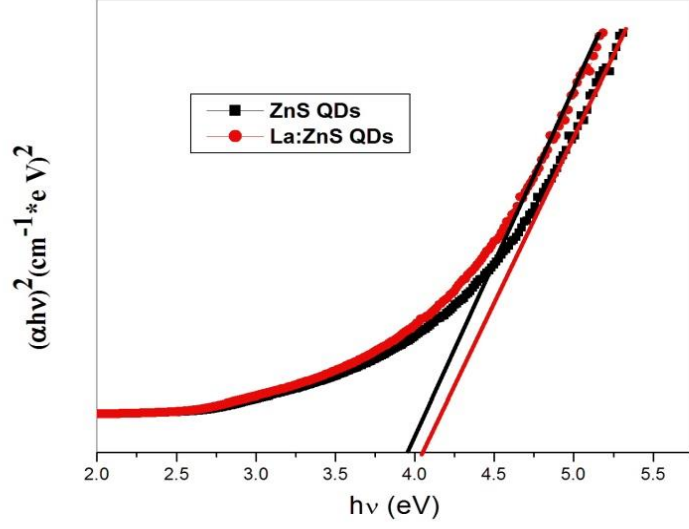
4.3.1. Uv-Vis çalışmaları

4.3.1.1. Zns: La'nın Uv-Vis absorpsiyon çalışmaları

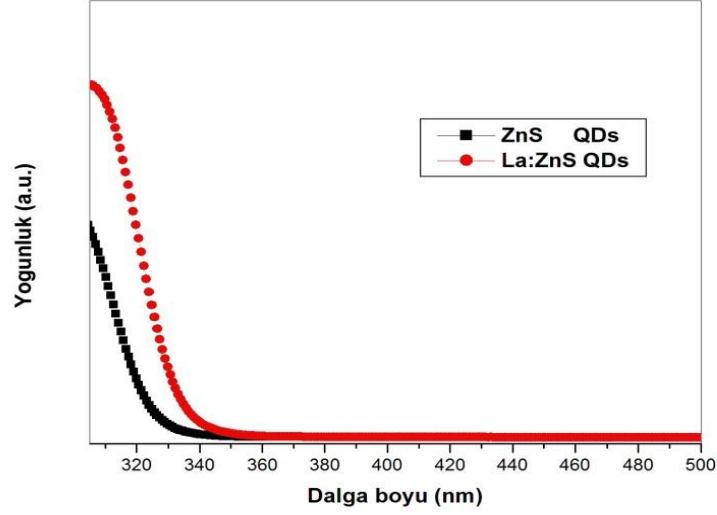
UV-ışık bölgesindeki Absorpsiyon ölçümleri oda sıcaklığında 300-500 Å aralığında yapıldı. Absorpsiyon ölçümleri kullanılarak yoğunluk spektrumu ve $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$ denklemine göre $(\alpha h\nu)^2$ 'nin enerjiye bağlı grafiği Şekil 4.12'de gösterilmektedir. ZnS doğrudan bant geçişli bir yarıiletken olduğu için $n=1/2$ olarak alındı. Enerji bant aralığı hedef noktanın teğet kesişmesinden, ZnS ve La katkı ZnS nanoparçacıklar için sırasıyla 4.05 eV ve 3.96 eV olarak bulundu.

Bant boşluğunun daralması kristal kusurlarına bağlıdır. La katkılanması ile bant boşluğunun daha da daraltılması, La'nın daha büyük çaplı ve elektronların La seviyesinin transferine bağlı olarak kafesin bozulmasına bağlanabilir. Şekil 4.13 de La katkı ZnS nanoparçacıklara ait absorpsiyon kenarında ZnS nanoparçacıklara kıyasla kırmızı bir kayma gözlemlendi. Başka bir deyişle, La katkı maddesinin, ZnS nanoparçacıklara ait bant boşluğu bölgesinde veya ara bantlarda yeni izole edilmiş enerji seviyelerini oluşturduğu, böylelikle bant boşluğunu daralttığı ve görünür bölgede ikinci bir absorpsiyon kenarı oluşturduğu söylenebilir. La-katkılı ZnS nanoparçacık örneklerinin absorpsiyon bandı kenarındaki kırmızı kayma, güneş enerjisi uygulaması için ZnS'nin fotokatalitik davranışının artırılması için bir olanak sağlar. Bunlar, ZnS

nanoparçacıkların absorpsiyonunda artma ve absorpsiyon bant genişliğinin kırmızıya kayması ile sonuçlanır.



Şekil 4.12. ZnS ve La (%1)- katkılı ZnS nanoparçacıklara ait $\alpha hv = A(hv - E_g)^n$ eğrileri.



Şekil 4.13. ZnS ve La (%1)- katkılı ZnS nanoparçacıklara ait optik absorpsiyon spektrumu

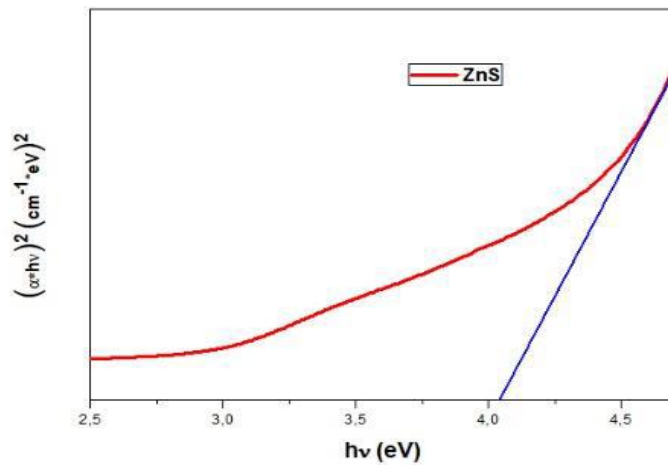
4.3.1.2. ZnS: Ce UV-Vis absorpsiyon çalışmaları

Optik absorpsiyon ölçümleri neticesinde saf ZnS ve Ce-katkılı ZnS nanoparçacıkları için kaydedilen UV-Vis absorpsiyon spektrumları, sırasıyla şekil 4.14 ve şekil 4.15 de gösterilmiştir. Saf ZnS nanoparçacıkların absorpsiyon spektrumu,

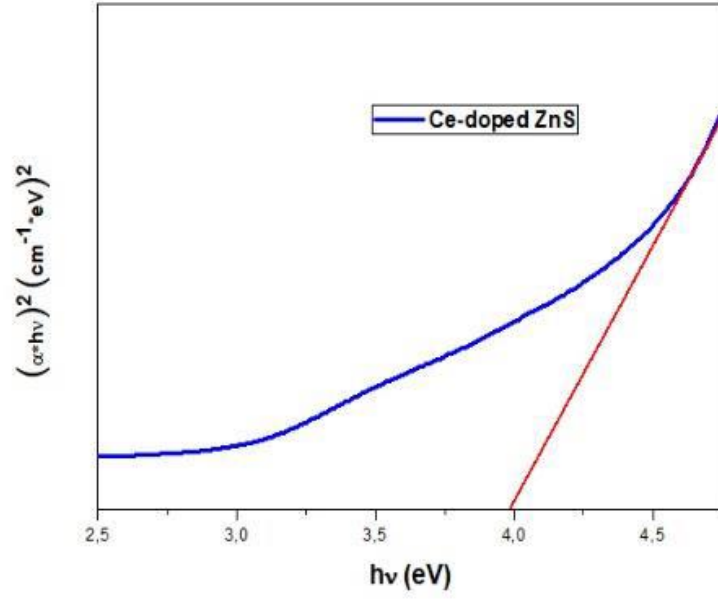
katkılı ZnS'den daha kısa dalga boylarında gözlemlendi. kuantum sınırlama etkisine bağlı olarak ZnS'nin karşılık gelen bant aralığı boşluğuna (3.90 eV) kıyasla mavi kaymıştır. Bununla birlikte, Ce-katkılı ZnS nanopartikülleri için emilim kenarı, katkısız ZnS'ye kıyasla hafif dalga boylarında (mavi kayma) hafifçe değişmiştir. Sentezlenen ZnS nanopartiküllerin optik bant boşluğunun değerini belirlemek için, valans bandından iletim bandına elektron uyarımına karşılık gelen temel emilim kullanılabilir.

Benzer sonuç Ce'nin kovalent olarak ZnS'ye bağlanabileceğini açıkladılar. Buna ek olarak, Ce katkılı ZnS nanopartiküllerinin enerji bandı boşluğunun, saf ZnS'den daha dar olduğunu göstermektedir. Başka bir deyişle, ZnS nanopartiküllerinin enerji bandı boşluğu yüzeyinde yeni bir enerji durumu ortaya çıkabilir. Olay foton enerjisi ($h\nu$) ve emme katsayısı (α) arasındaki ilişki, aşağıdaki ilişkiyle verilir: verilen Tauc denklemini kullanarak, her iki numune için de şekillerde gösterilen $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$ eğrisi çizildi. Burada α : soğurma katsayısı, $h\nu$: foton enerjisi. Böylece, saf ZnS ve Ce katkılı ZnS nanopartiküllerinin enerji bandı boşluk değerleri sırasıyla 4.04 ve 3.97 eV olarak belirlenmiştir.

Kuantum hapsedme etkisi göz önüne alındığında, saf ZnS nanopartiküllerine kıyasla daha dar bir enerji bandı boşluğuna sahip Ce-katkılı ZnS nanopartiküllerinin partikül boyutunun daha büyük olması beklenir. Saf ZnS ve Ce-katkılı ZnS nanopartiküllerinin partikül büyüklüğü sırasıyla 2.45 ve 2.42 nm olarak hesaplandı. Bu sonuç, Scherrer denklemi kullanılarak her iki numune için elde edilen değerlerle uyumludur.



Şekil 4.14. ZnS nanoparçacıklara ait $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$ eğrileri.



Şekil 4.15. Ce (%0.25)- katkılı ZnS nanoparçacıklara ait $\alpha hv=A(hv-E_g)^n$ eğrileri.

4.3.1.3. ZnS:Mo UV-Vis absorpsiyon çalışmaları

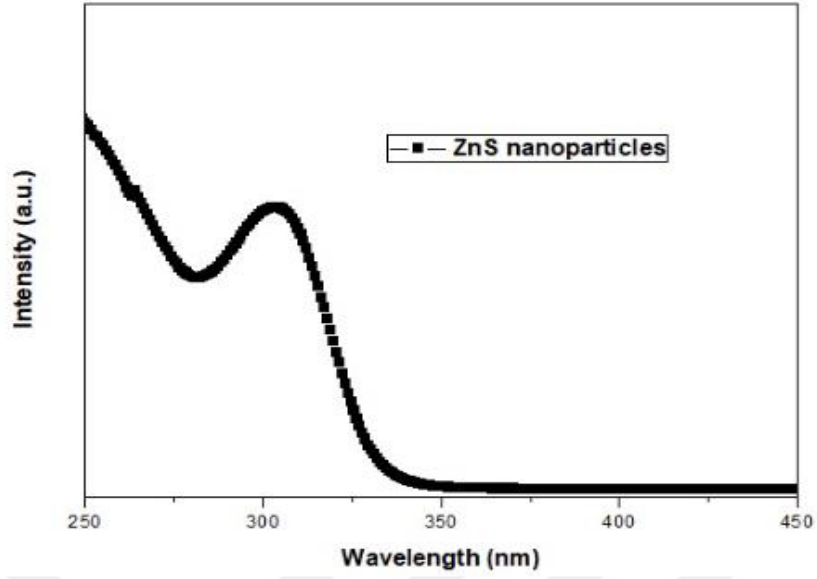
Sentezlenen ZnS ve Mo katkılı ZnS nanopartiküllerin UV-Vis absorpsiyon spektrumları oda sıcaklığında 300-500Å° aralığında (şekil 4.16 ve şekil 4.17)) yapıldı. ZnS ve Mo katkılı ZnS nanopartiküllerinin optik bant aralığını hesaplamak için Tauc'un denklemi kullanıldı

Spektrumlar, Mo katkılı ZnS nanoparçacığının 320 nm aralığındaki absorpsiyon kenarını göstermekte olup, bu nanopartikül pikin 336 nm'de olduğu ZnS'e kıyasla mavi-kayması göstermektedir.

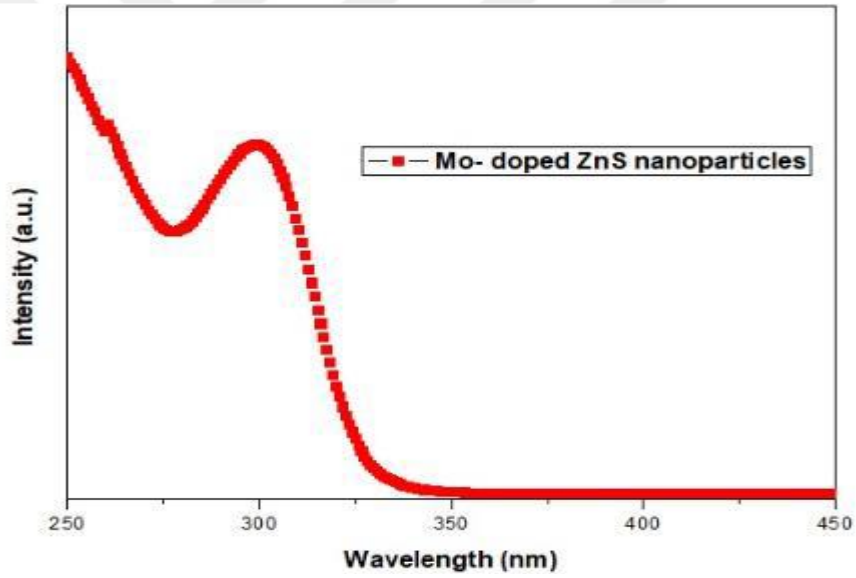
Hesaplanan enerji bandı aralığı, saf ZnS nanopartikülleri için 4.07 eV'dir. Bununla birlikte, Mo katkı durumunda, enerji bandı boşluğu değeri, 3.89 eV'ye kayda değer bir azalma göstermiştir.

Enerji bant boşluğundaki bu azalış kuantum sınırlama etkisi ile açıklanabilir. Ev sahibi kristalin boyutu azaldıkça, hapsedilme derecesi ve etkisi artar. Kuantum boyut etkisine göre, nanopartikül büyüklüğü bant boşluğu ile ters orantılıdır. Parçacık boyutunun yanı sıra, elektro-delik çiftinin konsantrasyonu da aynı zamanda bant boşluğuna etki eder. Mo katkılmasında band boşluğunun azalmasının sebebi budur.

Sonuç olarak, ZnS'de ki Mo iyonlar filmin enerji bant değerini azaltmıştır ve direk geçişler ile ilgili enerji bant aralığındaki azalma valans bant değerine yakın daha ayrı bir enerji spektrumu ile sonuçlanır.



Şekil 4.16. ZnS nanoparçacıklara ait $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$ eğrileri.

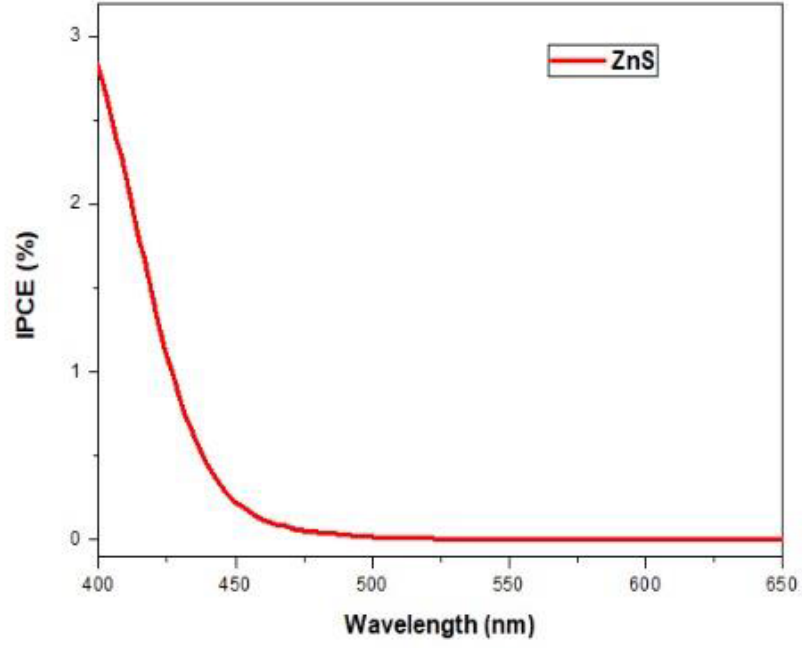


Şekil 4.17. Mo (%3)- katkılı ZnS nanoparçacıklara ait $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$ eğrileri.

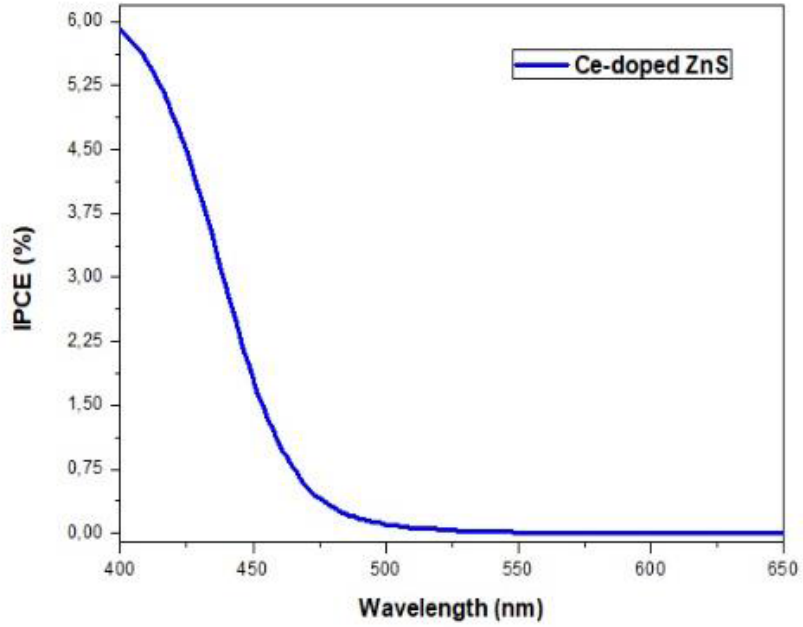
4.3.2. Foton-akım dönüşüm verimi (IPCE) özellikleri ölçümleri

Şekil 4.18 ve şekil 4.19 da gösterilen saf ve Ce-katkılı ZnS nanoparçacıkları için oda sıcaklığında kaydedilen PL spektrumu Saf ve ZnS ve Ce katkılı ZnS nanoparçacıkları için sırasıyla 450 ve 453 nm'de bir levha emisyon bandı gözlenmiştir. 453 nm'deki pik, Ce dopant sayesinde yüzey durumlarının varlığına atanabilirken, 450 nm'deki pik, ZnS'nin tuzak/kusur emisyonuna bağlanmıştır. Ce katkılı ZnS nanoparçacıklarında gözlenen kaymanın nedeni, Zn^{2+} (88 pm) iyonik yarıçapının Ce^{3+} (103 pm) değerinden daha küçük olması nedeniyle Ce^{3+} iyonlarının ZnS kafesine dahil

edilmesinin zor olması olabilir. Bu nedenle Ce^{3+} , ZnS nanoparçacıkları ile çevrelenmiş olabilir.



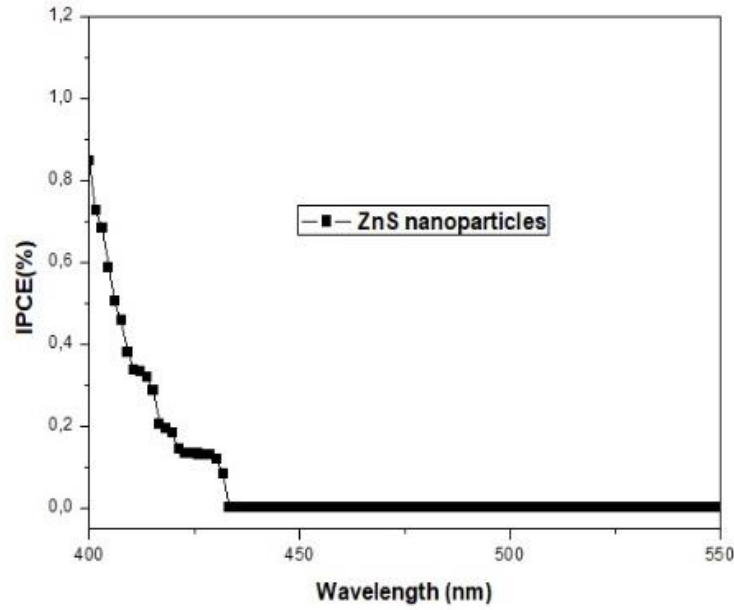
Şekil 4.18. ZnS nanoparçacıklarına ait IPCE (%) spektrumları.



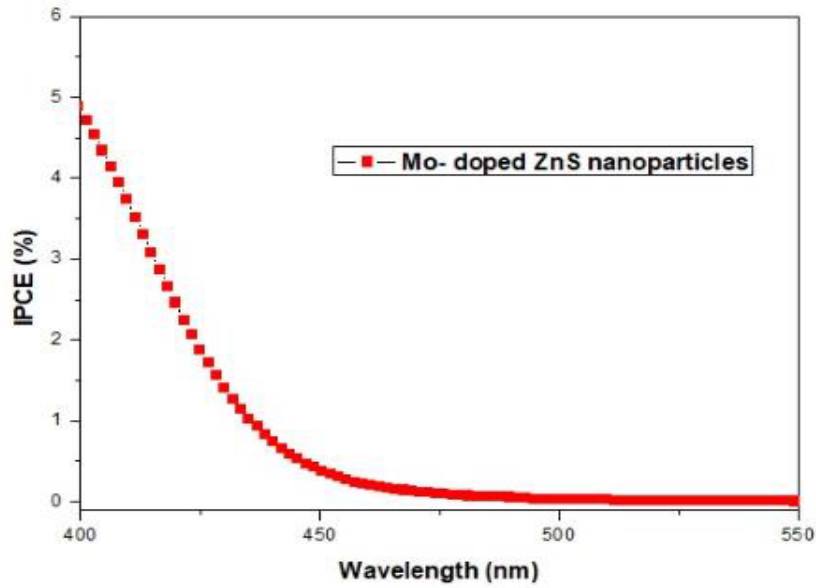
Şekil 4.19. Ce katkılı ZnS nanoparçacıklarına ait IPCE (%) spektrumları.

Şekil 4.20 ve şekil 4.21 de gösterilen, Foton-akım dönüşüm verimi (IPCE) ölçümleri, 400-600 nm dalgaboyu aralığında, katkısız ve %3 Mo katkılı ZnS

nanoparçacıkları için alındı. IPCE verimliliği Mo katkılı ZnS nanoparçacıklar için % 10 iken saf ZnS nanoparçacıklar için bu değer yaklaşık % 8'tür. Ayrıca şekilde gösterilen ZnS ve Mo katkılı ZnS nanoparçacıkların akım-voltaj (I-V) karakteristiği incelendi. ZnS güç dönüşüm verimliliği %1,59 olarak bulunurken, bu değer Mo (%3):ZnS için 1,81 olarak elde edildi. Bu sonuç ile, Mo katkı maddesinin ZnS tabanlı güneş pil performansının artırılmasında etkin bir rol oynadığı görülmektedir.



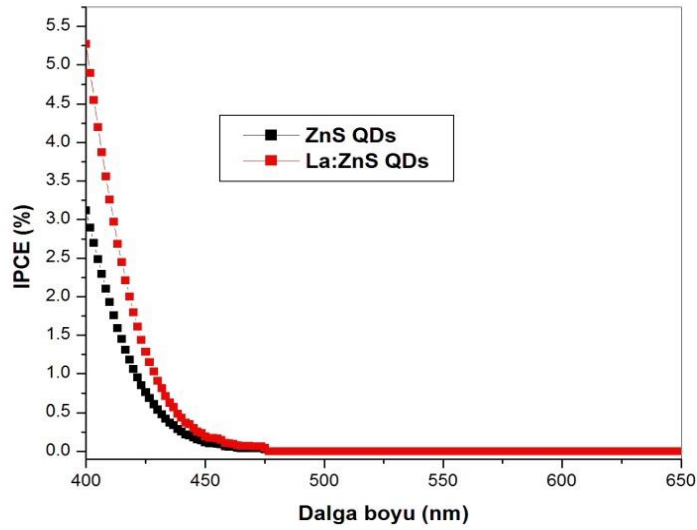
Şekil 4.20. ZnS nanoparçacıklara ait IPCE (%) spektrumları.



Şekil 4.21. Mo katkılı ZnS nanoparçacıklara ait IPCE (%) spektrumları.

ZnS ve La katkılı ZnS nanoparçacıklar, kuantum nokta duyarlı güneş hücrelerinin verimliliğinin ölçülmesinde sensitizörler olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada, ilk defa La katkılı ZnS nanoparçacıklara ait fotovoltaiik özellikler IPCE ölçümü yapılarak incelendi. ZnS ve La katkılı ZnS nanoparçacıklara ait IPCE spektrumları şekil 4.22’de gösterilmektedir.

400 nm’de gözlenen IPCE verimliliği La (%1)-katkılı ZnS nanoparçacıklar için % 5.28 iken saf ZnS nanoparçacıklar için bu değer yaklaşık % 3.14’tür. ZnS ve %1 La katkılı ZnS nanoparçacıkların 400 nm dalga boyundaki % IPCE değeri karşılaştırıldığında, La katkısının güneş pili verimliliğinin geliştirilmesinde önemli bir rol oynadığı gözlemlenmiştir. Bu sonuç, nadir toprak metallereinden biri olan La'nın ZnS nanoparçacıklara katkılıandığı zaman, bu yarı iletkenin güç dönüşüm verimliliğini arttırdığını göstermektedir. Böylece, elde edilen IPCE sonuçları baz alındığında, La-katkılı ZnS nanoparçacıkların güneş pilleri uygulamalarında kullanılabilir umut verici malzemeler olduğu ortaya koyulmuştur.



Şekil 4.22. ZnS ve La-katkılı ZnS QD'lara ait IPCE (%) spektrumları.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Saf ve geçiş metali (La, Mo ve Ce) katkılı ZnS nanoparçacıkları, kimyasal çökertme yöntemi ve SILAR yöntemi ile ard arda sentezlendi. Bu nanoparçacıklar yapısal olarak XRD ile karakterize edildi ve kırılma tepe noktalarında (111), (220) ve (311) gibi bir küp kristal yapıya sahip oldukları bulundu.

Saf ve katkılı ZnS nanoparçacıklarının kristalit boyutları Debye Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmıştır, bu da dopantın molar konsantrasyonu arttıkça bir kristalit boyutunun azaldığını göstermektedir. Nanopartikülün yüzey morfolojisi SEM tarafından analiz edilmiştir. SEM analizi, saf ve katkılı ZnS nanoparçacıklarının küresel simetrisi ve tekdüzeliğini gösterir.

La, Mo ve Ce katkılı ZnS nanoparçacıklarının elementsel analizi EDX tarafından yapılmıştır. Spektrum, spektrumda başka elementlerin bulunmadığını, numunelerin saflığını onayladığını ortaya koymaktadır. La katkılı ZnS nanoparçacıklara atomik yüzdesi Zn'nin 55.487, S'nin 43.83 ve La 0.7 olarak belirlendi. Mo-katkılı ZnS nanoparçacıklarının atomik yüzdesi Zn'nin 56.0, S'nin 43.71 ve 0.29 Mo'nin olduğu bulunmuştur. Ce katkılı ZnS nanoparçacıklarının atomik yüzdesi Zn'nin 70.142, S'nin 29.840 ve 0.018 Ce olduğu bulunmuştur Bu da ZnS de geçiş metali iyonlarının katkısını doğrular.

Saf ve katkılı ZnS nanoparçacıkları için optik bant boşluk değerleri, UV absorpsiyon spektrumları kullanılarak, absorbansa karşı enerji grafiklerinden hesaplandı. ZnS ve La katkılı ZnS nanoparçacıkları için 4.05 eV ve 3.96 eV olarak hesaplandı. ZnS ve Mo katkılı ZnS nanoparçacıkları için 4.07 eV ve 4.17 eV olarak hesaplandı. ZnS ve Ce katkılı ZnS nanoparçacıkları için 4.04 eV ve 3.97 eV olarak hesaplandı. La ve Ce metali ZnS enerji bant aralığını daraltırken Mo elementi enerji bant aralığını büyüttüğü sonucuna varılmıştır.

ZnS ve La katkılı ZnS nanoparçacıklarının yapısal özelliği incelendiğinde yüz merkezli kübik yapıya sahip ve kristal boyutlarının sırasıyla 2.66 ve 2.68 nm olduğu gözlemlendi. ZnS ve Ce katkılı ZnS nanoparçacıklarının yapısal özelliği incelendiğinde yüz merkezli kübik yapıya sahip ve kristal boyutlarının sırasıyla 2.23 ve 2.27 nm olduğu gözlemlendi. ZnS ve Ce katkılı ZnS nanoparçacıklarının yapısal özelliği incelendiğinde yüz merkezli kübik yapıya sahip ve kristal boyutlarının sırasıyla 2.70 ve 2.68 nm olduğu gözlemlendi. Kristal boyutu artığında enerji bant aralığı azaldığı sonucuna varıldı.

IPCE ölçümlerine dayanarak, 400 nm'de gözlenen IPCE verimliliği La katkılı ZnS nanoparçacıklar için % 5.28 iken saf ZnS nanoparçacıklar için bu değer yaklaşık % 3.14'tür. IPCE ölçümlerine dayanarak, IPCE verimliliği Ce katkılı ZnS nanoparçacıklar için % 2.27 iken saf ZnS nanoparçacıklar için bu değer yaklaşık % 2.02'dir. IPCE ölçümlerine dayanarak, IPCE verimliliği Mo katkılı ZnS nanoparçacıklar için % 4.71 iken saf ZnS nanoparçacıklar için bu değer yaklaşık % 0.9 olarak belirlendi. La, Ce ve Mo-katkılı ZnS nanoparçacıklarının güneş pilleri uygulamalarında kullanılabilecek umut verici malzemeler olduğu ortaya koyulmuştur.

5.2. Öneriler

1. Yarı iletken malzemeler bir çok uygulama alanına sahip olduğu için bu tür çalışmalar genişletilebilir.
2. Uygulama açısından, La, Ce ve Mo katkılı ZnS nanoparçacıkların güneş pili uygulamalarında etkinliği arttıran bir faktör olarak kullanılması önerilmektedir.
3. Kullanılan metotler karşılaştırılarak ZnS nanoparçacığı üçlü kalkojenitler oluşturularak güneş pili uygulamaları için önerilebilir.
4. Üretilen malzemelerin ekonomik, daha kısa sürede, daha kolay bir şekilde üretilmesi ve avantajlı olması bu tür çalışmaların devamı için önerilebilir.

6. KAYNAKLAR

- Al- Rasoul, K.T., Abbas, N.K., Shanan, Z., 2013. Structural and Optical Characterization of Cu and Ni Doped ZnS Nanoparticles, *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 5594 – 5604
- Arabacı, E., 2001. ZnS yarıiletken bileşiminin spray pyrolysis yöntemiyle elde edilmesi, *Anadolu Üniversitesi, Eskişehir*, 1-6.
- Ateş, A., Yıldırım, M. A., Kundakçı, M., Astam, A., 2007. Annealing and light effect on optical and electrical properties of ZnS thin films grown with the SILAR method, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 10, 281-286.
- Bi, C., Pan, L., Xu, M., Yin, J., Qin, L., Liu, J., Zhu, H., Xiao, J.Q., 2009. Synthesis and characterization of Co-doped wurtzite ZnS nanocrystal, *Materials Chemistry and Physics*, 116. 363-367
- Bhargava, R Gallagher, D., Hong, X., Nurmikko, A., 1994. Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS, *Physical Review. Letters*, 72, 416.
- Bol, A., Ferwerda, J., Bergwerffand, J., Meijerink, A., 2002. Luminescence of Nanocrystalline ZnS:Cu²⁺, *Journal of Luminescence*, 99, 325.
- Bradwell, A.R., Carr-Smith, H.D., Mead, G.P., Tang, L.X., Showell, P.J., Drayson, M.T., Drew, R., 2001. Highly sensitive, automated immunoassay for immunoglobulin free light chains in serum and urine, *Clinical Chemistry*, 47 - 2069.
- Chander, H., 2006. Proc. of ASID, *Physical. Review. Letters*. 11.
- Cullity, B. D. and Stock, S. R., 2001. Elements of X-Ray diffraction, 3rd edition, prentice hall, *Upper Saddle River*.
- Das, B., Subramaniam, S., and Melloch, M. R., 2000. Effects of electron-beam-induced damage on leakage currents in back-gated GaAs/AlGaAs devices, *Semiconductor Science Technology*, 8, 1347.
- Dixit, N., Anasane, N., Chavda, M., Bodas, D., Soni, H.P., 2013. Inducing multiple functionalities in ZnS nanoparticles by doping Ni²⁺ ions, *Material Research . Bulletin*, 48, 2259-2267
- Draz, M. 2014. Optical Studies on Transition Metals Doped ZnS Nanoparticles, Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of chemistry, Al-Azhar University of Gaza
- Eryong, N., Donglai, L., Yunsen, Z., Xue, B., Liang, Y., Yong, J., Zhifeng, J.,

- Xiaosong, S., 2011. Photoluminescence and magnetic properties of Fe-doped ZnS nanoparticles synthesized by chemical co-precipitation, *Applied Surface Science*, 257, 8762-8766
- Ferneer, M.J., Watt, A., Warner, J., Heckenberg, N., Rubinsztein-Dunlop, H., 2004. Evidence for energy relaxation via a radiative cascade in surface-passivated PbS quantum dots, *Nanotechnology*, 15, 1328.
- Göde, F., 2007. Kimyasal depolama yöntemi ile elde edilen ZnS yarıiletken filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi, *Anadolu Üniversitesi, Eskişehir*.
- Gubin, S.P., 2009. Magnetic Nanoparticles, Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Greenwood, N.N.; Earnshaw, A., 1984. Chemistry of the Elements, Oxford: Pergamon, p. 1405, ISBN 0-08-022057-6,
- Habubi, N., Hashim, M., Al-Yasiri, A., 2010. Structural characterization of gamma irradiated ZnS thin films, *Baghdad Science Journal*, 7, 1421.
- Herron, N., Wang, Y., Eddy, M.M., Stucky, G.D., Cox, D.E., Moller, K.T., 1989. Structure and optical properties of cadmium sulfide superclusters in zeolite hosts, *Journal of American Chemical Society*, 111, 530-540.
- Hod, I., Zaban, A., 2014. *Langmuir* 30, 7264–7273. <http://dx.doi.org/10.1021/la403768j>.
- Ilıcan, S., 2001. Spray-Pyrolysis Yöntemi İle Elde Edilen İn Katkılı CdZnS Filmlerinin Özellikleri, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir
- Jose, P.A., Beatriz, J.L., Eloisa, C., Purificacio, E., Fabienne, P. ve Bruno, V., 2008. Lanthanide doped ZnS quantum dots dispersed in silica glasses: an easy one pot sol–gel synthesis for obtaining novel photonic materials, *Journal of Materials Chemistry*, 18, 5193-5199.
- Kamat, P.V., Christians, J.A., Radich, J.G., 2014, Quantum Dot Solar Cells: Hole Transfer as a Limiting Factor in Boosting the Photoconversion Efficiency, *Langmuir* 30, 5716–5725.
- Li, Y., Zapien, J., Shan, Y., Liu, Y., Lee, S., 2006. Manganese doping and optical properties of ZnS nanoribbons by postannealing, *Applied Physical Letters*, 88, 013115.
- Lu, S.W., Lee, B.I., Wang, Z.L., Tong, W.B., Wagner, K., Park, W., Summers, C.J.,

2001. photoluminescence enhancement of Mn²⁺-doped ZnS nanocrystals, *Journal Of Luminescence*, 92, 73-78
- Mehta, S.K., Kumar, S., Gradzielski, M., 2011. Growth, stability, optical and photoluminescent properties of aqueous colloidal ZnS nanoparticles in relation to surfactant molecular structure, *Journal Of Colloid and Interface Science*, 360, 497-507.
- Mirkin, C. A., 2005. The beginning of a small revolution, *Copyright 2005 Wiley-VCH.*, 1,14
- Murugadoss, G., Rajamannan, B., Ramasamy, V., 2010. Synthesis and photoluminescence study of PVA –capped ZnS:Mn²⁺nanoparticles, *Digest Journal Of Nanometarial and Biostructures*, 5, 339-345
- Nag, B.R., 1980. Electron transport in compound semiconductors, Springer-verlag, Germany Nanomaterial, New Age International (P) Ltd., Publishers ISBN(10):81-224-2321-3
- Ogawa, H., Nishikawa, M., Abe, M., 1982. Hall measurement studies and an electrical conduction model of tin oxide ultrafine particle films, *Journal of Applied Physics*, 53, 4448.
- Ortega-Vinuesa, J.L., Hidalgo-Álvarez, R., Nieves,F.J., Davey, C.L., Newman, D.J., Price, C.P., 1998. Characterization of Immunoglobulin G bound to latex particles using surface plasmon resonance and electrophoretic mobility, *Journal of Colloid Interface Science*, 204- 300.
- Özakın, O., 2010. ZnS ince filminin SILAR yöntemiyle büyütülmesi, karakterizasyonu ve sandviç yapılar da kullanılması, *Atatürk Üniversitesi*, Erzurum, 2-10.
- Öztürk, K., 2003. Kimyasal püskürtme yöntemi ile ZnS ince filmlerinin üretilmesi ve karakteristik özelliklerinin incelenmesi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi*, Trabzon.
- Pathak, C. S., Pathak,. P. K., Kumar, P., Mandal, M. K., 2012. Characterization and optical properties of Ni²⁺Doped ZnS nanoparticles, *Journal of Ovonicresearch*, 8, 15–20.
- Pawar S.M., Pawar B.S., Kim J.H., Joo O.S., Lokhande C.D., 2011. Recent status of Chemical bath deposited metal chalcogenide and metal oxide thin films, *Current Applied Physics*, 11, 117-161.
- Peng, W.Q., Cong, G.W., Qu, S.C., Wang, Z.G., 2006. Synthesis and photoluminescence of ZnS:Cu nanoparticles, *Optical Materials*, 29, 313-317.
- Peker, D., 1999. CuAl_xIn_{1-x}S₂ Yarıiletken Filmlerinin Bazı Özellikleri, Doktora Tezi,

- Ramasamy, V., Praba, K., Murugadoss, G., 2011. Synthesis and study of optical properties of transition metals doped ZnS nanoparticles, *Mol. And Bio. Spe.* 96, 963-971
- Yaluk, D., 2002. Kimyasal depolama yöntemi ile ZnS ince film üretimi, *Çukurova Üniversitesi, Adana*
- Rathore, K. S. Patidar, D. Janu, Y. Saxena, N. S. Sharma, K. and Sharma, T. P., 2008. Structural and optical characterization of chemically synthesized ZnS nanoparticles, *Chalcogenide Letters*, 5: 105-110.
- Rogach, A.L., Eychmuller, A., Hickey, S.G., and Kershaw, S.V., 2007. Infrared-emitting colloidal nanocrystals: synthesis, assembly, *Spectroscopy, and Applications*, 34, 536.
- Rhoderick, E., Williams, R. H., 1988. Metal-semiconductor contacts. 2nd ed. Clarendon, Oxford.
- Sambasivam, S., Joseph, D.P., Lin, J.G., Venkateswaran, C. J, 2009. Synthesis and characterization of thiophenol passivated Fe doped ZnS nanoparticles, *Solid State Chemistry*, 182, 2598–601.
- Samuelson, L., 2000. Size dependence of Eu^{2+} fluorescence in $\text{ZnS}:\text{Eu}^{2+}$ nanoparticles, *Physical Review*, 61, 11021.
- Ummartyotin, S., Bunnak, N., Juntaro, J., Sain, M., Manuspiya, H., 2012. Synthesis and Luminescence properties of ZnS and Metal (Cu,Mn) doped ZnS ceramic powder, *Solid State. Science*, 14, 299-304.
- Valkonen, M.P, Kannianinen, T., Lindroos, S., Leskela, M., Rauhala, E., 1997. Growth of ZnS, CdS and multilayer ZnS/CdS thin films by SILAR technique, *Applied Surface Science*, 115, 386-392.
- Warad, H.C., Ghosh, S.C., Hemtanon, B., Thanachayanon, C., Dutta, J., 2005. Science and Technology of Advance. Materials, 6, 296-301
- Wang, Z., Hu, X., Helmersson, U., 2000. Peroxo sol-gel preparation: photochromic/electrochromic properties of Mo-Ti oxide gels and thin films, *Journal of Materials Chemistry*, 10, 2396–2400.
- Wang, H. , Lu, X., Zhao, Y., Wang, C., 2006. Preparation and Characterization of ZnS:Cu/PVA Composite Nanofibers via Electrospinning, *Materials Letters* , 60, 2480.
- Wells, A.F., (1984), *Structural Inorganic Chemistry* (5th ed.), Oxford: Clarendon Press,

ISBN 0-19-855370-6.

Xu, S., Chua, S., Liu, B., Gan, L., Chew and C., Xu, G., 1998. Luminescence characteristics of impurities-activated ZnS nanocrystals prepared in microemulsion with hydrothermal treatment, *Applied Physical Letters*, 73, 478.

Zhang, R., Wang, B., Wei, L., Li, X., Xu, Q., Peng, S., Kurash, I., Qian, H., 2012. Growth and properties of ZnS thin films by sulfidation of sputter deposited Zn, *Vacuum*, 86, 1210–1214

Zor, M., 1982. Spray-Pyrolysis ile elde edilen AgInS₂ Bileşiminin Bazı Fiziksel Özellikleri, Doçentlik Tezi, *Hacettepe Üniversitesi*, Ankara



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı Muhammed GÜNBAT
Doğum Yeri ve Tarihi Kurtalan/07.05.1988
Telefon 05423486092
E-posta gunbatm@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Kurtalan Çok Programlı Lisesi / Siirt	2005
Üniversite	: Yüzüncüyıl Üniversitesi/Van	2014
Yüksek Lisans	: Siirt Üniversitesi/Siirt	-

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2018	TED Batman Koleji	Eğitimci

YAYINLAR

1. A. EKİNCİ, M. GÜNBAT, S. HOROZ, Ö. ŞAHİN, La katkılı ZnS kuantum noktalarının SILAR yöntemi ile sentezlenmesi ve onların özelliklerinin incelenmesi, *J. BAUN Inst. Sci. Technol.*, 20(2), 246-254, (2018) (Yüksek Lisans Tezinden yapıldı)
2. M. GUNBAT, S. HOROZ, O. SAHIN, A. EKINCI, Synthesis of Mo-Doped ZnS Nanoparticles and Investigation of Their Structural, Optical and Photovoltaic Properties, *Journal of Non-Oxide Glasses*, Vol. 10, No. 4, October - December 2018, p. 91 – 96 (Yüksek Lisans Tezinden yapıldı)
- 3.M. GUNBAT, S. HOROZ, O. SAHIN, A. EKINCI, Synthesis of Ce-Doped ZnS Nanoparticles By Chemical Precipitation Method And Investigation of Their Structural, Optical And Photovoltaic, *Properties, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, Vol. 13, No. 3, July - September 2018, p. 799 – 807(Yüksek Lisans Tezinden yapıldı)
- 4.M. GÜNBAT, A. EKİNCİ, S. HOROZ, Ö. ŞAHİN, Mo Katkılı ZnS nanopartiküllerin Partikül Büyüklüğü ve Enerji Bandı Boşluklarına Mo Katkısının

Etkisi, *Ahtamara I. Uluslararası Multidisipliner alışmalar Kongresi*, 25-26 Aęustos
2018, Gevař/VAN (Yüksek Lisans Tezinden yapıldı)

