

**FARKLI ALTTABANLAR ÜZERİNE CdSe YARIİLETKEN İNCE
FİMLERİN ELDE EDİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FETHİYE SEPTEKİN GÖRMÜŞ

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOTEKNOLOJİ VE İLERİ MALZEMELER
ANABİLİM DALI**

**MERSİN
MART- 2018**

**FARKLI ALTTABANLAR ÜZERİNE CdSe YARIİLETKEN İNCE
FİLMLEİN ELDE EDİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FETHİYE SEPTKİN GÖRMÜŞ

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

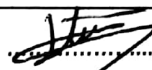
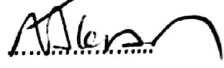

**NANOTEKNOLOJİ VE İLERİ MALZEMELER
ANABİLİM DALI**

**Danışman
Prof. Dr. Hülya METİN GÜBÜR**

**MERSİN
MART - 2018**

ONAY

Fethiye SEPTKİN GÖRMÜŞ tarafından Prof. Dr. Hülya METİN GÜBÜR danışmanlığında hazırlanan "Farklı Alttabanlar Üzerine CdSe Yarıiletken İnce Filmlerin Elde Edilmesi" başlıklı çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından 28 Mart 2018 tarihinde yapılan Tez Savunma Sınavı sonucunda oy birliği ile Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Görevi	Ünvanı, Adı ve Soyadı	İmza
Başkan	Prof.Dr. Hülya METİN GÜBÜR	
Üye	Doç. Dr. Nurten AKMAN	
Üye	Dr. Öğr. Ü. Ali Kemal HAVARE	

Yukarıdaki jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 30/03/2018 tarih ve 2018/14/423 sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, tablo ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

ETİK BEYAN

Mersin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğinde belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak kullandığımı,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Bu tezin herhangi bir bölümünü Mersin Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı,
- Tezin tüm telif haklarını Mersin Üniversitesi'ne devrettiğimi beyan ederim.

ETHICAL DECLARATION

This thesis is prepared in accordance with the rules specified in Mersin University Graduate Education Regulation and I declare to comply with the following conditions:

- I have obtained all the information and the documents of the thesis in accordance with the academic rules.
- I presented all the visual, auditory and written informations and results in accordance with scientific ethics.
- I refer in accordance with the norms of scientific works about the case of exploitation of others' works.
- I used all of the referred works as the references.
- I did not do any tampering in the used data.
- I did not present any part of this thesis as an another thesis at Mersin University or another university.
- I transfer all copyrights of this thesis to the Mersin University.

28 Mart 2018 / 28 March 2018

Fethiye SEPTEKİN GÖRMÜŞ

ÖZET

FARKLI ALTTABANLAR ÜZERİNE CdSe YARIİLETKEN İNCE FİLMLERİN ELDE EDİLMESİ

Fethiye SEPTEKİN GÖRMÜŞ

Kadmiyum Selenür (CdSe) nanotel ince filmleri 70 °C'de Kimyasal Depolama Yöntemi kullanılarak cam ve FTO alttabanlar üzerine depolanmıştır. CdSe/Cam ve CdSe/FTO nanotel filmleri hava atmosferinde 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C ve 500 °C'de 1 saat tavlандılar. Farklı sıcaklıklarda hava atmosferinde tavlanan ve tavlınmayan CdSe nanotel filmlerin optiksel, yapısal ve elektriksel özellikleri sırasıyla X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını enerji dağılımı (EDX), 4'lü prop ve Hall ölçüm metodu kullanılarak incelendiler. Optiksel yöntem filmlerin enerji aralığını (Eg) tanımlamada kullanıldı. Tavlama sıcaklığının artması ile filmlerin band aralığının azaldığı bulundu. Farklı alttabanlarda üretilen CdSe ince film nanoteller tavlama sıcaklığının artmasıyla mısır-benzeri nanotellere dönüştüler. Farklı alttabanlarda büyütülen CdSe nanotel ince filmlerinin morfolojik özellikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: CdSe Nanotel İnce Film, Kimyasal Depolama Yöntemi, Mısır-benzeri Nanoteller, Yapısal Özellikleri.

Danışman: Prof.Dr. Hülya METİN GÜBÜR, Mersin Üniversitesi, Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler Anabilim Dalı, Mersin.

ABSTRACT

THE OBTAINING OF THE CdSe SEMICONDUCTOR THIN FILMS ON DIFFERENT SUBSTRATES

Fethiye SEPTEKİN GÖRMÜŞ

Cadmium selenide nanowires thin films were deposited on the glass and FTO substrates by using Chemical Bath Deposition Method at 70 °C. The CdSe/glass and CdSe/FTO nanowire films were annealed at 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C and 500 °C for 1 hour in an air atmosphere. The optical, structural and electrical properties of the CdSe nanowire films as-deposited and annealed at different temperature in air atmosphere were investigated using Scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), Hall effect, Four probe and UV-vis spectrophotometer, respectively. Optical method was used to determine the optical band gap E_g of the films. It was found that the band gap of the films decreased with the increase of the annealing temperature. CdSe nanowire thin films produced in different substrates are converted to corn-like nanowires by increasing the annealing temperature. The morphological properties of CdSe nanowire thin films grown in different substrates are given comparatively.

Keywords: CdSe Nanowire Thin Film, Chemical Bath Deposition, Corn-like Nanowires, Structural Properties.

Advisor: Assoc. Prof. Hülya METİN GÜBÜR, Department of Nanotechnology and Advanced Materials, University of Mersin, Mersin.

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanması ve ders aşamasında benden desteğini esirgemeyen, her zaman anlayıőlı ve sabırlı olan, sevgili tez danıőmanım, değerli hocam Prof.Dr. Hũlya Metin GũBũR'e en içten teőekkũrlerimi sunarım. Tezin hazırlanması sũrecinde bana yardımcı olan Arő. Gør. Soner ALPDOğAN'a çok teőekkũr ederim.

X-ışını mı enerji dağını mı (EDX) analizi, taramalı elektron mikroskopu (SEM) gørũntũleri ve X-ışını kırınım deseni (XRD) ølũmlerinde yardımcı olan MEİTAM çalıőanlarına teőekkũrlerimi sunarım.

Hall ølũmlerinde yardımcı olan Toros Őniversitesi Optisyenlik Bølũmũnden Birsen Kesik Zeyrek'e teőekkũr ederim. BAP-FEF FB (FS) 2014-2 YL nolu proje kapsamında gerçekleőtirilen bu çalışma için Mersin Őniversitesi'ne teőekkũrlerimi sunarım.

Ayrıca bũtũn hayatım boyunca yaptığım her iőte hep yanımda olan, beni destekleyen haklarını ødeyemeyeeğim, her ne olursa olsun yanımda olan, beni bugũnlere getiren canım annem Pervin SEPT EKİN, canım babam Mehmet Necati SEPT EKİN'e ve candan øte bana sũrekli destek olan kardeőlerime, maddi manevi hiçbir konuda desteğini benden esirgemeyen sevgili eőim Tolga GÖRMÜŞ'e teőekkũrlerimi bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇ KAPAK	i
ONAY	ii
ETİK BEYAN	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
KISALTMALAR ve SİMGELER	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	2
3. MATERYAL ve YÖNTEM	6
3.1. Nanobilim ve Nanoteknoloji	6
3.1.1. Nanoparçacıkların Özellikleri	7
3.1.1.1. Nanoparçacıkların Manyetik Davranışları	7
3.1.1.2. Nanoyapılı Malzemelerin Mekaniksel Özellikleri	8
3.1.1.3. Nanoyapılı Malzemelerin Kimyasal Özellikleri	9
3.1.2. Güneş Enerjisi Dönüşümü için Nanoyapıdaki Materyaller	9
3.1.2.1. Nanoyapılı İnce Film Fotovoltaik Hücreler	10
3.2. Nanoteknolojide Kimyasal Depolama Yöntemiyle İnce Film Üretim	10
3.2.1. CdSe İnce Filmlerinin Elde Edilmesi	11
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	13
4.1. Hava Ortamında Tavlanan ve Tavlanmayan CdSe/Cam İnce Filmleri	13
4.1.1. CdSe/Cam İnce Filmlerin Optiksel Özellikleri	13
4.1.2. CdSe/Cam İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri	15
4.1.2.1. CdSe İnce Filmlerin X-Işını Kırınım Desenleri	16
4.1.2.2. CdSe İnce Filmlerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile inceleme	18
4.1.3. CdSe/Cam İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri	21
4.2. Hava Ortamında Tavlanan ve Tavlanmayan CdSe/FTO İnce Filmleri	22
4.2.1. CdSe/FTO İnce Filmlerin Optiksel Özellikleri	22
4.2.2. CdSe/FTO İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri	24
4.2.2.1. CdSe/FTO İnce Filmlerin X-Işını Kırınım Desenleri	24
4.2.2.2. CdSe/FTO İnce Filmlerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile inceleme	27
4.2.3. CdSe/FTO İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri	30
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	33
KAYNAKLAR	35
ÖZGEÇMİŞ	37

TABLolar DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 4.1. Hava ortamında tavlanmayan ve farklı sıcaklıklarda tavlanan CdSe/Cam ince filmlerinin enerji aralığı değişimi.	15
Tablo 4.2. Tavlanmamış ve farklı sıcaklıklarda tavlanmış CdSe/Cam nanotellerinin Hall ölçüm sonuçları.	22
Tablo 4.3. Hava ortamında tavlanmayan ve farklı sıcaklıklarda tavlanan CdSe/FTO ince filmlerinin enerji aralığı değişimi	24
Tablo 4.4. Tavlanmayan ve haba atmosferinde tavlanmış CdSe/FTO nanotellerinin aktivasyon enerjisi.	32

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 3.1. Enerjiyi minimumlaştırmak için domain oluşması.	7
Şekil 3.2. Nanoparçacıkların büyüklüğe bağlı davranışları	8
Şekil 3.3. İnce film üretim teknikleri	10
Şekil 4.1. Farklı sıcaklıklarda tavlanan ve tavlınmayan CdSe/Cam ince filmlerinin dalga boyuna karşı geçirgenlik grafiği	14
Şekil 4.2. Farklı sıcaklıklarda tavlanan ve tavlınmayan CdSe/Cam ince filmlerinin α^2 $h\nu$ grafiği.	14
Şekil 4.3. Farklı sıcaklıklarda tavlınmış ve tavlınmamış CdSe/Cam filmlerinin X-ışını kırınım desenleri	17
Şekil 4.4. a) Tavlınmamış CdSe/Cam ince filminin, b) nanotellerin ve c) mısır-benzeri nanotellerin, yüzey morfolojisindeki değişimin şematik gösterimi.	18
Şekil 4.5. Farklı sıcaklıklarda tavlınmış ve tavlınmamış CdSe/Cam filmlerinin üstten SEM görüntüleri.	19
Şekil 4.6. Farklı sıcaklıklarda tavlınmış ve tavlınmamış CdSe/Cam filmlerinin kesit alanının SEM görüntüleri.	20
Şekil 4.7. Farklı sıcaklıklarda tavlanan ve tavlınmayan CdSe/FTO ince filmlerinin α^2 - $h\nu$ grafiği.	23
Şekil 4.8. Farklı Sıcaklıklarda tavlınmış ve tavlınmamış CdSe/FTO filmlerinin X-ışını Kırınım desenleri	26
Şekil 4.9. CdSe/FTO nanotellerinin üstten SEM görüntüleri (a) tavlınmamış ve hava ortamında tavlınmış (b) 373 K, (c) 473 K, (d) 573 K, (e) 673 K, (f) 773 K.	28
Şekil 4.10. CdSe/FTO nanotellerinin kesitsel SEM görüntüleri (a) tavlınmamış ve hava ortamında tavlınmış (b) 373 K, (c) 473 K, (d) 573 K, (e) 673 K, (f) 773 K.	29
Şekil 4.11. Tavlınmayan ve hava atmosferinde tavlınmış CdSe/FTO nanotellerinin elektriksel özdirencinin sıcaklığa bağlılığı.	29
	31

KISALTMALAR ve SİMGELER

Kısaltma/Simge	Tanım
MEİTAM	Mersin Üniversitesi İleri Teknolojiler Araştırma Merkezi
CBD	Kimyasal Depolama Yöntemi
CdSe	Kadmiyum Selenür
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X-Işını Kırınımı
FWHM	Yarı Maksimum Genişlik
EDX	X-Işını Enerji Dağılımı
FTO	Flor Katkılı Kalay Oksit
σ	İletkenlik
λ	Dalga Boyu
E_g	Yasak Enerji Aralığı
%T	Optik Geçirgenlik
K	Kelvin
α	Soğurma Katsayısı
ρ	Özdirenç
G	Geometrik yapı faktörü

1. GİRİŞ

Nano düzeydeki yarıiletken malzemeler, yıllardan beri elektronik, optiksel, fotovoltaik ve biyolojik aygıtların uygulamalarıyla birçok araştırmalarda kullanılmıştır. Son zamanlarda ise; karbon nanotüplerin başarılı gelişiminden bu yana, uzunluk ve yapısal uygunluğundan dolayı tek boyutlu yarıiletken malzemelerin (nanoteller gibi) optiksel ve elektriksel özellikleri oldukça ilgi çekmektedir.

Nanoteller adından da anlaşılabilceği gibi; çapları nanometre boyutunda olan tel şeklinde materyallerdir. Uzunluk-genişlik oranı 10^3 olduğu için, tek boyutlu olarak kabul edilirler. Nanoteller genellikle nanoyapılı optiksel ve elektronik aygıtlarda, örneğin güneş hücrelerinde [1-6], lazerlerde [7-10], transistörlerde [11-13], ledlerde [14-17], fotodedektörlerde [18-19] ve birçok alanlarda kullanılmaktadır. Ayrıca nanoteller ilerde bazı uygulamalarda karbon nanotüplerin yerini alabilirler. Nanoteller p-tipi ve n-tipi yarıiletken malzeme olarak elde edilebilirler. Bu özelliklerinden dolayı ilerde nanoteller devredeki küçük bileşenleri birbirine bağlamada kullanılabilir.

İnce film tabakaları genelde cam olan, bir altyapı üzerine, birçok fiziksel ve kimyasal yöntemlerle (Moleküler Işınli Büyütme, Isıl Evaporasyon, Vakumlu ve Vakumsuz Film Depolama Yöntemleri, Elektrokimyasal Depolama, Püskürtme Yöntemi ve Kimyasal Depolama Yöntemi gibi birçok yöntemlerle) elde edilmektedir. Bunlar arasında tezde kullanılacak olan yöntem, maliyeti en az, basit ve çok iyi sonuç veren Kimyasal Depolama Yöntemidir.

Kimyasal Depolama Yöntemi; çözeltinin pH'ı, sıcaklığı ve çözelti konsantrasyonun ayarlanabilmesiyle büyük bir avantaj sağlamaktadır. Kontrol edilebilir bu parametrelerle geniş yüzeyli ve daha kaliteli nanotel filmler elde edilebilir.

II-VI gurup elementlerinden elde edilen CdSe, 1.74 direkt band aralığına sahip nanoyapıya, yüksek soğurma katsayısına ve yüksek fotoduyarlılığa sahip olan n-tipi bir yarıiletkendir. CdSe kuantum sınırlama etkisiyle ayarlanabilir olduğundan, luminesans özellikleriyle fotoluminesans için önemli rol oynamaktadır.

Bu çalışmada, 70 °C'de elde edilen Kimyasal Depolama Yöntemi kullanılarak cam ve FTO alttaban üzerine CdSe nanotel ince filmler depolanmıştır. Farklı alttabanlar üzerine depolanan nanotel filmleri hava atmosferinde, farklı sıcaklıklarda tavlarken, tavlamanın optiksel, yapısal ve elektriksel özelliklerine etkileri incelenmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

H. Metin ve S. Erat'ın çalışmalarında CdSe ince filmleri 60 °C'de 2 saat ve 70 °C'de 1 saat süreyle kimyasal depolama yöntemi ile elde edilmiştir. Cd^{2+} iyon kaynağı olarak kadmiyum nitrat, Se^{2-} iyon kaynağı olarak da sodyum selenosülfat kullanılmıştır. Alttaban olarak cam kullanılmıştır. 60 °C'deki ince filmin kalınlığı 1 µm, 70 °C'deki filmin kalınlığı ise 0.75 µm olarak ölçülmüştür. Filmler cam alttabana kırmızı renkte iyice yapışmıştır. 60 °C de depolanan ince filmler 100 °C, 200 °C, 300 °C ve 400 °C de 1 saat boyunca hava ortamında tavlansmıştır. İnce filmlerin geçirgenlik ölçümleri kullanılarak, yasak enerji bant aralıkları (E_g) $\alpha^2 - hv$ grafiğinden yararlanarak, 60 °C ve 70 °C'de sırasıyla 1.83 eV ve 1.76 eV olarak ölçülmüştür. Numunelerin XRD, SEM, EDX tekniğiyle karakterizasyonu yapılmıştır. X-ray analizine göre; tavlama sıcaklığının artmasıyla tanecik büyüklüğünün 86 Å'dan 820 Å'a arttığı gözlemlenmiştir. Tavlama sıcaklığının artmasıyla faz değişimi gerçekleştiği görülmüştür. Kübik yapıda olan CdSe nanoyapılı ince filmin 673 K' de hegzagonal ve kübik yapı karışımına dönüştüğü gözlemlenmiştir. 60 °C ve 70 °C'de depolanan tavlansmayan ince filmlerin SEM görüntüleri analiz edildiğinde filmler alttabana iyi yapışmıştır, hiçbir çatlak ya da boşluk göze çarpmamıştır. Depolama sıcaklığının elektriksel özellikleri üzerindeki etkisini incelemek için 60 °C ve 70 °C'de depolanan filmlerin elektriksel ölçümleri yapıldı. Elde edilen veriler yardımıyla filmlerin yüksek sıcaklık ve düşük sıcaklık bölgelerindeki Aktivasyon Enerjileri (E_a) ile direncin sıcaklığa bağlı değişim katsayıları hesaplandı. Düşük sıcaklık bölgesinde 60 °C için 0.28 eV 70 °C için 0.27 eV; yüksek sıcaklık bölgesi için ise, 60 °C için 0.41 eV, 70 °C için 0.35 eV olarak hesaplanmıştır. Oda sıcaklığında elektriksel direnç $10^6 \Omega\text{-cm}$ 640 K'de ise $10^4 \Omega\text{-cm}$ olarak 4'lü prop tekniğiyle ölçülmüştür. Sıcaklık arttıkça filmlerin dirençlerinin azaldığı, iletkenliklerinin ise arttığı gözlemlenmiştir. Bu da iyi bir yarıiletken filmin karakteristik özelliğidir [20].

H. Metin ve arkadaşlarının diğer bir çalışmasında ise bir önceki makaledeki gibi, aynı yöntem ve aynı çözelti oranıyla hazırlanan 60 °C'de cam alttaban üzerine hazırlanan CdSe ince filmleri 2 saat süreyle tekrarlanarak 12 saatlik ince filmler oluşturulmuştur. Hazırlanan filmler farklı sıcaklıklarda (100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C ve 500 °C'de) nitrojen ortamında 1 saatlik süreyle tavlansmıştır. Tavlama sıcaklığının artmasıyla tanecik büyüklüğünün arttığı gözlemlenmiştir. Tavlama sıcaklığının artmasıyla tanecik büyüklüğünün arttığı gözlemlenmiştir. Yarı maksimum genişliğinin sıcaklık arttıkça azaldığı görülmüştür. SEM görüntüleri incelendiğinde yapının tanecikli yapıda olduğu, tavlansmamış ve 200 °C'de tavlama sıcaklığının artmasıyla tanecik büyüklüğünün arttığı gözlemlenmiştir. Fakat 300 °C, 400 °C ve 500 °C de tavlama sıcaklığının artmasıyla tanecik büyüklüğünün arttığı gözlemlenmiştir. X ışını verilerinden yararlanarak filmlerin tanecik büyüklükleri 12-46 nm

civarında olduğu Scherer yöntemiyle hesaplanmıştır. Filmlerdeki EDX ölçümleri sonucunda tavlamanın filmdeki Cd:Se oranı 15.99:11.97 civarında olduğu gözlemlendi. Nitrojen ortamında tavlanan filmlerde sıcaklık arttıkça Cd oranında bir miktar azalma olurken Se oranında oldukça fazla azalma olmuştur. Filmlerin elektriksel dirençleri 4'lü prop yöntemiyle ölçülmüştür. Oda sıcaklığında elektriksel direnç yaklaşık $10^6 \Omega\text{-cm}$ olarak ölçülmüştür. Sıcaklık arttıkça elektriksel direnç $1.8 \times 10^2 \Omega\text{-cm}$ 'e kadar azalmıştır. 400 °C ve 500 °C'de selenyum buharlaşmasından dolayı ve filmlerin kalitesinin düşmesinden dolayı direnç ölçümü yapılamamıştır. Filmler tipik yarıiletken özellikleri göstermiştir. Sıcaklık arttıkça filmlerin dirençlerinin azaldığı, iletkenliklerinin ise $1.39 \times 10^{-3} (\Omega\text{-cm})^{-1}$ 'e kadar arttığı gözlemlenmiştir. Filmlerin aktivasyon enerjileri ise; düşük sıcaklık bölgesinde 0.19–0.26 eV, yüksek sıcaklık bölgesinde ise 0.36–0.56 eV aralığında olduğu hesaplanmıştır [21].

R.B. Kale ve C.D. Lokhande'nin çalışmasında Kimyasal Depolama Yöntemi kullanılarak CdSe ince filmleri oda sıcaklığında elde edilmiştir. Oda sıcaklığında 3 saat aralıklarla 15 saate kadar filmler cam alttabana depolanmıştır. 2 saat sonra çözeltinin renginin soluk kırmızımsıya dönüştüğü görülürken, reaksiyonun başladığı göze çarpmıştır. Filmlerin maksimum kalınlığı 0.22 μm 15 saatte elde edilmiştir. Daha uzun süre depolama yapıldığında filmde pul pul dökülmeler olmuştur. CdSe filmleri 100 °C, 200 °C, 300 °C ve 400 °C'de 4 saat tavlama yapılmıştır. Tavlamanın optiksel, elektriksel ve yapısal özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir. Filmler tavlama işleminden sonra kararsız nanokristal kübik yapıdan kararlı hekzagonal yapıya dönüşmüştür. Kristal büyüklüğü 45 Å'dan 180 Å'a yükselmiştir. Enerji bant aralığı 2.3 eV'dan tavlama ile 400°C'de 1.7 eV'a kadar azalmıştır. Yine tavlama ile elektriksel direncin $10^5 \Omega\text{-cm}$ 'den $10^3 \Omega\text{-cm}$ 'e kadar azaldığı görülmüştür. Tavlama işlemi sonunda filmlerin yasak enerji aralıkları ve elektriksel dirençleri azalmış, iletkenlikleri artmıştır. Tavlama işlemi yapıldıktan sonra filmlerin E_g 'sinin azalmasının nedeni tanecik büyüklüğünün artması, kusurlarının azalması ve filmin renginin kırmızı-turuncudan ya da koyu kahverengiden siyaha dönüşmesi olabilir. SEM görüntüleri incelendiğinde tavlamanın CdSe ince filmin cam alttabana homojen yapıya, çatlaksız ve düzgün bir şekilde kaplanmış nanokristal yapıdadır. 400 °C'de tavlama yapılan filmin ise tanecik büyüklüğünün daha büyük olduğu, çubuk görümlü mikrometre boyutlu mikrokristal yapıda olduğu göze çarpmıştır [22].

CdSe filmleri 0,2 M kadmiyum nitrat hexahidrat, 0.2 M sodyum selenosülfat ve sulu amonyak çözeltisi kullanılarak 40°C'de Kimyasal Depolama Yöntemi kullanılarak cam alttaban üzerine elde edilmiştir. 3 saat boyunca 200 °C ve 400 °C'de hava ortamında tavlama yapılan filmlerin optiksel, yapısal ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. 12 saat boyunca depolanan CdSe ince filmlerin kalınlığı 0.98 μm olarak ölçülmüştür. SEM görüntüleri incelendiğinde tavlamanın CdSe ince filmin, tel görümlü bağlarla birbirine bağlanmış mikroküreciklerin çatlaksız ve boşluksuz gayet alttabana homojen yapıştığı görülmektedir. 200 °C'de tavlama yapılan filmlerin ise tanecik yapılarının

daha da büyümesiyle yoğun bir şekilde paketlenmiş mikroküreciklerin tel görünümlü bağlarla koştugu gözlemlenmiştir. 400°C'de tavlanan filmin SEM görüntülerinde ise yapının tamamen değişmiş olması dikkati çekmiştir. Nanotellerin sayısının oldukça fazlaştığı, çaplarının 80 nm çapında, 1,5 µm uzunluğunda olduğu görülmüştür. Ayrıca birkaç mikroküreciğin ise sekiz yüzlü piramit şekline dönüştüğü gözlemlenmiştir. Tavlamanın etkisiyle kübik yapıda olan CdSe ince filmler, kübik ve hegzagonal karışımli yapıya dönüşmüştür. 4.5 nm büyüklüğünde olan taneciklerin boyutları tavlamanın etkisiyle 11,5 nm'e kadar artmıştır. XRD analizi incelendiğinde iki tip morfoloji dikkat çekmiştir. Kübik-hegzagonal karışımli nanotanecik ve nanotel, sadece hegzagonal fazda ise mikro büyüklükte sekiz yüzlü piramitler göze çarpmıştır. Tavlamanın E_g'si 2.075 eV olarak hesaplanmıştır. Tavlama ile filmlerin E_g'si 200 °C'de 1.85 eV'e kadar, 400 °C'de ise 1,7 eV'a kadar düşmüştür [23].

Yu Zhao ve arkadaşlarının çalışmasında CdSe ince filmlerin kimyasal depolama yöntemiyle sodyum selenosülfat veya amonyak konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Elde edilen filmlerin SEM, EDX, XRD, TEM ve UV-Visible cihazlarıyla ölçümleri alınmıştır. CdSe ince filmleri cam alttaban kullanılarak 60 °C'de 4 saat boyunca depolanmıştır. 2 M'lık hazırlanan sodyum selenosülfat ve % 25'lik amonyak çözeltisinin miktarları değiştirilerek depolanmıştır. Depolanan ince filmler küresel parçacık olarak kübik faz yapısındadır. Her bir küresel parçacık 3-10 nm büyüklüğündedir. Amonyak konsantrasyonunun artmasıyla nanokristal büyüklüğü ve ortalama yarıçapı artış gösterirken, tanecik yoğunluğu azalmıştır. Amonyak veya sodyum selenosülfat konsantrasyonunun artmasıyla Cd/Se atom oranının önce arttığı ve sonra azaldığı gözlemlenmiştir. Amonyak konsantrasyonu arttıkça CdSe ince filmin optiksel enerji bant aralığı azalmıştır. Sodyum selenosülfat konsantrasyonu arttıkça küresel parçacığın çapı 210 nm'den 60 nm'ye kadar azalmıştır. 0.1 M ve 0.24 M sodyum selenosülfat konsantrasyonunda kaplanan filmlerde boşluklar göze çarparken 0.16 M ve 0.20 M ile kaplanan filmlerin tanecik yapıları daha düzenli ve boşluksuz olduğu görülmüştür [24].

Diğer bir CdSe ince film çalışmasında ise termal buharlaştırma tekniği kullanılmıştır. Filmlerin yapısal, morfolojik ve optiksel özelliklerini incelemek için cam alttaban kullanılırken; elektriksel özelliklerini incelemek için de ITO cam alttaban olarak kullanılmıştır. Elde edilen filmler hava ortamında 100 °C, 200 °C ve 300 °C'de tavlansmıştır. Depolanan ince filmler küresel parçacık olarak kübik faz yapısındadır. Tavlama ile tanecik büyüklüğü 27.11-34.03 nm aralığında değişmektedir. Dislokasyon yoğunluğu ve gerilme katsayısı sırasıyla (0.86-1.36) x10¹¹ cm⁻² ve 0.276-0.347 aralığında değişmiştir. AFM cihazıyla yüzey pürüzlülüğü incelendiğinde; tavlama sıcaklığı arttıkça pürüzlülük de artmaktadır. Tavlama sıcaklığıyla elektriksel direncin azaldığı gözlemlenmiştir [25].

CdSe ince filmleri 65±3 °C'de kimyasal depolama yöntemi ile elde edilmiştir. Alttaban olarak cam kullanılmıştır. Depolama çözeltisini hazırlamak için 0.02 M kadmiyum klorür (CdCl₂),

0,5 M potasyum hidroksit (KOH), 1,5 M amonyum hidroksit (NH_4NO_3) ve 0,2 M selenouera ($CSe(NH_2)_2$) kullanılmıştır. Filmler Ar+Se₂ atmosferinde farklı sıcaklıklarda tavlannmıtır. Filmlerin X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde tavlama sıcaklığı arttıkça hekzagonal yapıya dönüşüm olduğu gözlemlenmiştir. Depolandığında kübik yapıda olan CdSe filmi 267 °C ve 330 °C'de tavlandığında kübik/hekzagonal, 429 °C ve 506 °C'de tavlandığında ise hekzagonal yapıya dnmtr. Tavlama sıcaklığı arttıkça E_g'nin azaldığı gözlemlenmiştir [26].



3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu çalışmada kimyasal depolama yöntemi kullanılarak elde edilen CdSe yarıiletken ince filmlerin optiksel, yapısal, elektrik özellikleri incelenmiştir. Ayrıca bu filmler farklı sıcaklıklarda hava ortamında tavllanmış ve tavlamanın filmlerin optiksel, elektriksel ve yapısal özellikleri üzerine etkisi belirlenmiştir. Filmlerin yapısal özellikleri ise X-ışını kırınımı (XRD), X-ışını enerji dağılımı (EDX) analizi ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) yöntemleri ile MEİTAM'da belirlenmiştir. Filmlerin elektriksel özellikleri Hall yöntemi ile optiksel özellikleri ise UV-visible spektrofotometresi yardımıyla belirlenmiştir.

Bu bölümde elde edilen verilerin daha iyi anlaşılabilmesi ve değerlendirilebilmesi için bazı temel bilgilerin yanında kullanılan yöntemler hakkında da bilgiler verilecektir.

3.1. Nanobilim ve Nanoteknoloji

Nano kelime anlamı olarak herhangi bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri anlamına gelmektedir. Nanobilim, nanometre ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) boyutlarında olan sistemlerde olan değerler ve olaylarla ilgilenen bir bilimdir. Bir aygıtta kullanılan malzemenin boyutu küçüldükçe çalışma hızı da artmakta ve o malzemenin yeni özellikleri ortaya çıkmaktadır. Boyutlar nanometre ölçeklerine yaklaşırken malzemenin fiziksel özellikleri kuantum mekaniğinin kontrolüne girmekte, elektron durumlarının fazı ve enerji spektrumunun kesikli yapısı daha belirgin hale gelmektedir. Daha da önemlisi, malzemeyi oluşturan atom sayıları 100'ler düzeyine inince, atomsal yapının geometrisi, hatta atom sayısının kendisi bile fiziksel özelliklerin belirlenmesinde etken olmaktadır.

Nanoteknolojinin hayatımıza girmesi ile birlikte bildiğimiz malzemelerin bilmediğimiz özellikleri keşfedilmeye başlanması temel bilimler ve ilgili teknolojilerin hızla gelişmesine neden olmaktadır. Nanoteknoloji, nanometre düzeyde yapıların analizinde, fiziksel özelliklerin anlaşılmasında, alışlagelmiş malzemelerden farklı olarak üstün malzemelerin üretilmesinde avantaj sağlamaktadır. Üretilen malzemeler daha az malzeme ve enerji kullanımı ile daha dayanıklı, daha hafif yapılardan oluşmaktadır.

Nanoparçacıkların temel karakteristiği mikroskopik yapılarının makroskopik termodinamik özellikleri üzerine etkisi ile birçok yeni fiziksel olayın ortaya çıkmasıdır. Makroskopik boyutlardan nano boyutlara inildiğinde yüzey/hacim oranlarının artması ve kuantum etkilerinin baskın hale gelmesi sonucu malzemeler ilginç farklı optik, elektronik ve magnetik özellikler göstermeye başlarlar [27].

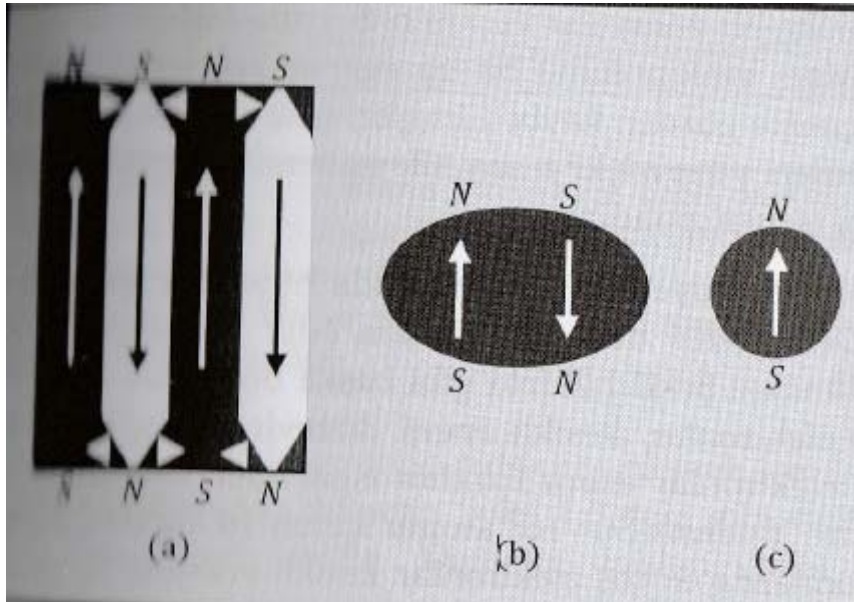
3.1.1. Nanoparçacıkların Özellikleri

Madde toprak, hava, ateş ve su gibi temel elemanlardan oluşmuş olup sürekli dir. Bütün gözlemlere dayanarak makroskopik dünyada eğer madde sürekli ise daha küçük parçacıklara sonsuz olarak bölünebilir ve parçacık özellikleri aynıdır. Nanoteknoloji dünyasında ise yine maddeyi daha küçük parçalara bölerek atoma kadar inebiliriz. Parçaların özellikleri, büyüklük 100 atom büyüklüğünden küçük olduğunda değişmeye başlamaktadır.

3.1.1.1. Nanoparçacıkların Manyetik Davranışları

Demir metali manyetik olduğu bilinmektedir fakat saf veya yumuşak demir manyetik değildir. Bu durum Fe olarak bir top metali çekmediği gözlenerek ispatlanabilir. Fakat neodymium-demir-bor gibi devamlı mıknatıs olan alaşım metali topu çeker.

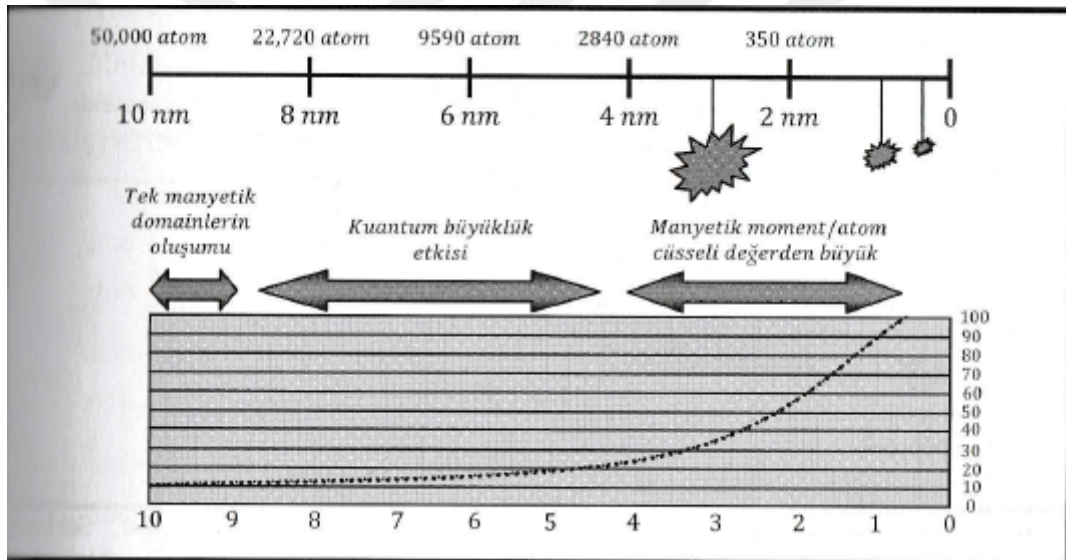
Maddelerde mıknatıslığın kaynağı onların yapılarındaki atomlardır ve bunlar küçük devamlı iki kutuplu mıknatıs gibi davranır, şiddeti atomun manyetik momenti olarak bilinir. Manyetik moment; N-S kutupları olan çubuk mıknatıs gibi manyetik alan oluşturur Fe gibi bir madde atomlar arasında kuvvetli değiş-tokuş etkileşmesi atomsal manyetik momentleri yatırır ve dizer makroskopik mıknatıslanma oluşturur. Manyetik bir maddede, güçlü değiş-tokuş etkileşmesi bütün mikroskopik atomsal manyetik momentleri aynı yöne yönlendirmeye çalışır. Bununla birlikte, bu gerekli tercih edilen bir yerleşim değildir, çünkü düzgün mıknatıslanmış



Şekil 3.1. Enerjiyi minimumlaştırmak için domain oluşması. Kritik bir büyüklükte (~100 nm) enerji dengesi tek bir domain olmasını yeğler ve demir parçası devamlı ve tam mıknatıslanmış olarak kalır [27].

durum madde içinden geçen bir manyetik alan oluşturur ve mıknatıslanma kendi manyetik alanında kendisini yanlış yönelmiş olarak bulur, yani maksimum manyetostatik enerjiye sahip olur. Burada manyetostatik enerjinin devamlı bir mıknatısın bir manyetik alanla etkileşme enerjisi olduğunu ifade edelim. Bu mıknatıslanmayı domain (bölge) denilen Şekil 3.1 (a)'daki gibi zıt yönleme organize edilerek olur. Eğer bu domainler (bölgeler) doğru büyüklüğe sahipse manyetostatik enerjideki azalma sınırlarda olan ve zıt yönlere sahip atomlardan gelen artan değiş-tokuş enerjisinden büyüktür. Minimum enerji durumunda madde dış manyetik alan oluşturmak için ne gerekiyorsa yapar. Bu durum yumuşak demir domain yapısı geriye gider ve dış tarafa karşı mıknatıslığı yok olur [27].

Eğer yumuşak bir demir parçasını daha küçük parçalara bölersek, madde içindeki domainler dengesini oluşturan domainler daha çalışmaz ve parçacık düzgün bir mıknatıslık durumu alır, bu durumda tüm atomsal mıknatıslar Şekil 3.1 (c)'de olduğu gibi aynı yönde yönelir.



Şekil 3.2. Nanoparçacıkların büyüklüğe bağlı davranışları [27].

Şekil 3.2'ye göre parçacıkların büyüklüğü 10 nm'den küçük olduğunda kuantum olayları görünmeye başlar. Bu büyüklük bölgesinde, yüzey tabakasını oluşturan atomların oranı anlamlı olmaya başlar ve 2 nm çaplı parçacıklar için 0.50'ye ulaşır. Yaklaşık 3 nm'nin altında mıknatıslığın atom başına şiddeti artmaya başlar [27].

3.1.1.2. Nanoyapılı Malzemelerin Mekaniksel Özellikleri

Bir malzemeye *kuvvet* ve *şiddet* uygulandığında malzeme bozulmaktadır. Ayrıca *sertlik*; elmas gibi bir maddenin başka bir madde içine işleme miktarıdır, *aşınma direnci* ise; bir malzeme ile temas ettiğinde aşınma miktarı ile belirlenmektedir. *Çökme dayanıklılığı*; bir malzemenin

devamlı bozulmadan tutabileceği yükür. Bütün metaller küçük yük altında esnektir, yani yük kaldırıldığında eski haline dönerler.

3.1.1.3. Nanoyapılı Malzemelerin Kimyasal Özellikleri

Nanoparçacıkların büyüklüğe bağı başka bir özelliğı, kimyasal tepkimelerdir. Bu, en hareketli biçimde altın örneğı ile gösterilir, altın cüsseli halde soy bir malzemedir. Bu, altının yüksek değerli olmasının nedenidir çünkü aşınmaz ve paslanmaz zamanla değısmeyen kaliteye sahiptir. Sadece konsantre nitrik asit ve hidroklorik asit karışımı altına hücum edebilir. Böylece, kimyasal reaksiyonları (tepkimleri) hızlandırmak için kolaylaştırıcı (katalizör) görevi yapamaz görünüyor, fakat bu durum altın nanoparçacıklar için böyle değıldir. Gerçekten kolaylaştırıcıların (katalizör) çoğı nanoparçacıklar biçimindedir. Altın, çapları 5 nm'den küçük nanoparçacıklar biçiminde ise, güçlü bir kolaylaştırıcı olur ve özellikle (CO)'in oksitlenmesi için en iyi kolaylaştırıcıdır. Kimyasal endüstri için kolaylaştırıcılar önemli olduğundan bu konuda araştırmalara odaklanmıştır.

3.1.2. Güneş Enerjisi Dönüşümü İçin Nanoyapıdaki Materyaller

Güneş panelleri üzerine yapılan çalışmalarda güneş enerjisini elektrik enerjisine daha verimli dönüştürebilecek p-n eklemli güneş hücrelerinin düşük maliyetle, yüksek enerji dönüşüm verimi elde edilmesi amaçlanmaktadır.

Güneş panelleri, iki ayrı tip yarıiletkenin bir araya getirilmesiyle oluşan p-n ekleminden ve bu eklem arkasında ve önünde anot katot görevi gören elektrotlardan oluşur. Nanoteknoloji çağının hızla ilerlemesi ile nano boyutlu yeni malzemelere ve yeni yaklaşımlara dayanan 3. nesil güneş panellerinin gelişmesini sağlamıştır. Nano boyutlu malzeme olarak tanımlanan yapılar; nanokristaller, nanoparçacıklar, nanotüpler, nanoteller, nanoçubuklar veya nano ince filmler üzerine ilgiyi yoğunlaştırmaktadır. Nanoteller, bir nanometre (1- 100 nm) civarında çapa sahip olan farklı uzunluklarda, iletken ya da yarıiletken tellerdir. Nanoteller ile elde edilen güneş panelleri, esnek ve hafif olmakta, hem de birçok mobil uygulamayı beraberinde getirmektedir.

3.1.2.1. Nanoyapılı İnce Film Fotovoltaik Hücreler

Bir fotovoltaik hücrenin verimliliğini artırmak için,

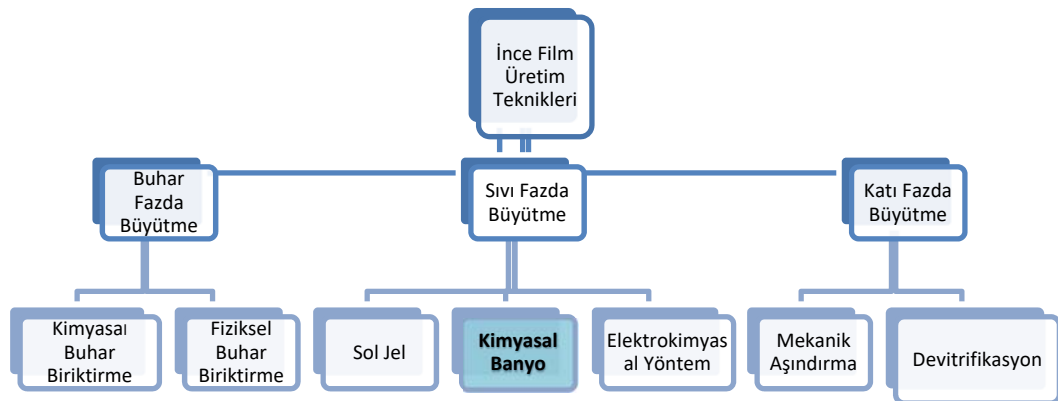
- (1) Işık toplamayı geliştirmek,
- (2) Serbest taşıyıcıların yük taşımalarının geliştirilmesi gereklidir.

Bu bağlamda ince film fotovoltaik hücrelerinde nano yapılandırılmış katmanlar üç önemli avantaj sunmaktadır. Birincisi, emilim (ışığın soğrulması) için etkili optik yol, saçılma nedeniyle gerçek film kalınlığından daha büyüktür. İkincisi, ışık oluşturan elektronlar ve holler çok kısa bir yol üzerinde seyahat etmelidirler ve böylece tekrar birleşme kayıpları fazlasıyla azaltılır. Sonuç olarak nanoyapılı fotovoltaik hücrelerindeki emici katman kalınlıkları, geleneksel ince film fotovoltaik hücrelerindeki emici katman kalınlıkları, geleneksel ince film fotovoltaik hücrelerindeki birkaç mikro metre yerine 150 nm kadar ince olabilir. Üçüncüsü, çeşitli katmanların enerji bant aralığı, nano parçacıkların boyut değişimi kuantum hapsi ile istenen tasarım değerleri için uygun hale getirilebilir. Bu fotovoltaik hücrelerindeki cam katmanlara ve emicileri daha iyi tasarlamak için aygıt mühendisliğine olanak sağlar [28].

Nano Taban Malzemelerin Avantajları;

- Alt mikrometreli nanometrik çapa mikroskobik gözeneklerin aynı düzende yayılması,
- Birbirlerinden hemen hemen aynı mesafede yüksek görünüş oranlı (derinlik/çap) düşey yönlendirilmiş gözeneklerin ayarlanması,
- Elektrolit birleşim değişikliği ve elektrokimyasal süreç rejimi ile pillerin çapının ve gözeneklerinin kontrol edilme yeteneği,
- Büyük boyutlu örnekler için film yapısının yüksek tekrarlanabilir olmasıdır.

3.2. NANOTEKNOLOJİDE KİMYASAL DEPOLAMA YÖNTEMİYLE İNCE FİLM ÜRETİM



Şekil 3.3. İnce Film Üretim Teknikleri [29].

Kimyasal depolama yöntemi (CBD), çözeltideki filmi oluşturacak iyon reaksiyonunun yavaşlatılması esasına dayanmaktadır. Temizlenmiş düz cam ve FTO cam alttabanlar

temizlenerek, hazırlanmış çözelti içerisine belirli bir zaman dilimi için daldırılarak camın yüzeyinde ince filmler oluşturulur.

İnce film üretim teknikleri, malzeme yüzeylerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değiştirilmesine imkân sağlayan depolama teknikleri, depolanacak olan malzemenin bulunduğu fiziksel hale göre, Şekil. 3.3.' de görüldüğü gibi çeşitli alt gruplara ayrılmaktadır [29].

Şekil 3.3.'de görüldüğü gibi ince filmi hazırlamak için kullanılan birçok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemlerden maliyeti en ucuz ve en basit olan kimyasal depolama yöntemi (CBD)'ni kullanacağız. Bu yöntem ile çalışma esnasında çözeltinin pH değeri, sıcaklığı ve çözeltinin konsantrasyonu kontrol edilebilir.

Ayrıca bu yöntemin diğer yöntemlere göre avantajları vardır. Bunlar arasında en çok öne çıkan; düşük sıcaklık ve atmosfer basıncında uygulanabilir olması, pahalı deney ekipmanları gerektirmemesi, ucuz, hızlı, tehlikesiz ve basit bir uygulama olması ve geniş yüzeylere yarıiletken film kaplamak için uygun olmasıdır [29].

3.2.1. CdSe İnce Filmlerinin Elde Edilmesi

CdSe ince filmleri, kadmiyum nitrat tetrahidrat ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), trietanolamin [$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$], amonyak (NH_3), sodyum sülfat (Na_2SO_3), sodyum selenosülfat çözeltisi ve saf su karışımından oluşan çözeltiden elde edilmiştir

Derişimi 0,225 M olarak hazırlanan sodyum selenosülfat çözelti yardımıyla çeker ocakta 90 °C'de, 6 saat boyunca sürekli karıştırıldı. Süzüntü alınan çözelti film oluşumu için hazırlandı. Derişimi 0.225 M olan bu çözelti Se^{-2} iyon kaynağı olarak kullanıldı.

Bir CdSe ince filmi oluşturmak için 100 ml'lik bir çözelti;

- 1 M'lık kadmiyum nitrat,
- 1 M'lık TEA,
- %25'lik amonyak,
- Sodyum sülfat,
- 0,225 M'lık sodyum selenosülfat,
- 80,5 ml saf su

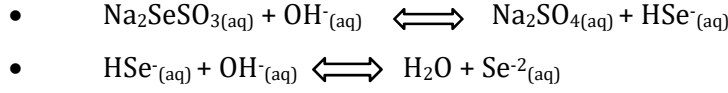
bileşenlerinden oluşmuştur. Bu çözeltilerden 100 ml'lik beher içinde oluşturulan karışım, 70 ± 2 °C lik su banyosu içine konularak ısıtıcı tabla üzerine konuldu. Alttaban olarak 76 mm x 26 mm boyutlarındaki cam lameller, deterjan ve su ile yıkandıktan sonra kromik asitle dağlanarak saf su ile durulandı. Kurutulan lameller sırasıyla beşer dakika propanol, etanol ve metanol içinde bekletildi ve hava ortamında kurutuldu. İyice temizlenen lameller dik olacak şekilde beherdeki

çözeltiye daldırıldı. Böylece film üzerinde düzensiz parçacık çökmesi ile film kalitesinin bozulması engellenmiş oldu.

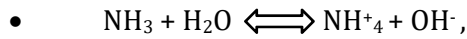
Filmler düz cam ve FTO için 70 °C 'de 2 saat bekletilerek oluşturuldu. Bu işlem en iyi 6 film için 7 kez tekrarlandı. Böylece 14 saatlik filmler elde edildi.

Film oluşumu sırasında meydana gelen kimyasal tepkimeler aşağıda üretilmiştir;

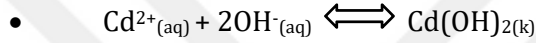
Sodyum selenosülfat (Na_2SeSO_3) sulu çözeltiye Se^{2-} iyonları verir [30];



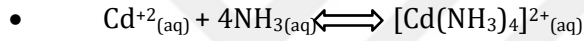
Amonyak hidroliz olur ve ortama OH^- iyonları verir;



Cd^{2+} iyonlarının bulunduğu çözeltiye NH_3 ilave edildiği zaman eğer $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 'in çözünürlük çarpımını ($\text{SP} = [\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 2.2 \times 10^{-14}$) geçerse $\text{Cd}(\text{OH})_2$ bileşiği çöker;



Ancak ortamdaki fazla NH_3 bu bileşikten Cd^{2+} iyonlarını $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ kompleks iyonları halinde bağlayarak çeker;



Ortamda bulunan $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ iyonları, Se^{2-} iyonları ile birleşerek kadmiyum selenür (CdSe) filmini oluşturur:



4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada hava ortamında tavlanan ve farklı alttabanlar (Cam ve FTO) üzerine elde edilen farklı sıcaklıklarda tavllanmış ve tavlınmamış CdSe ince filmlerinin özelliklerini belirleyebilmek için 70 °C'de, aynı depolama sürelerinde yani 2'şer saatlik ardışık daldırmalarla özdeş 6 adet film elde edildi. Tavlınmamış ve farklı sıcaklıklarda tavlınmış CdSe/Cam ve CdSe/FTO nanotel ince filmlerinin, optiksel, yapısal ve elektriksel özellikleri XRD, SEM, Hall ve dört'lü prob tekniği ile karakterize edilmiştir.

4.1. Hava Ortamında Tavlanan ve Tavlınmayan CdSe/Cam İnce Filmleri

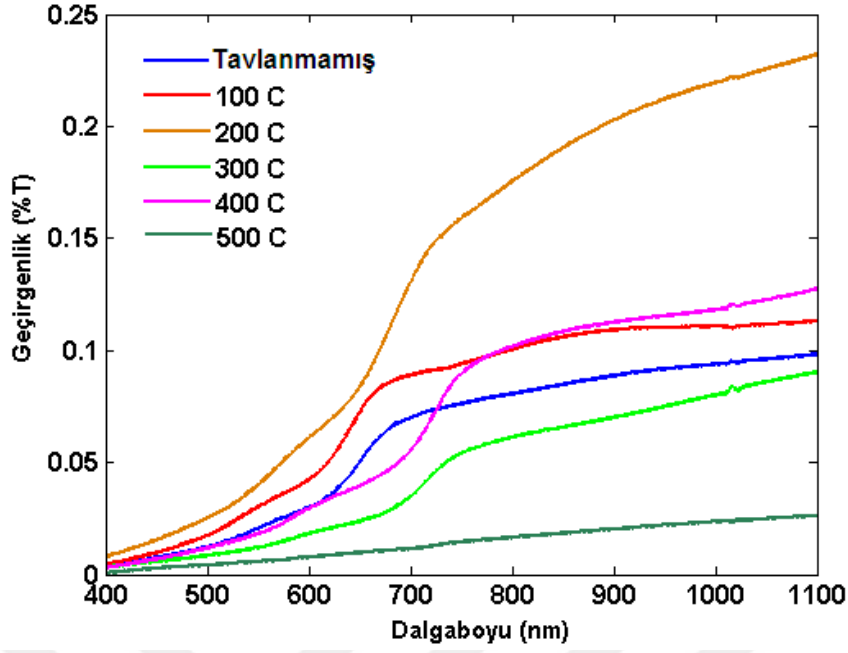
4.1.1. CdSe/Cam İnce Filmlerin Optiksel Özellikleri

70 °C'de aynı depolama sürelerinde yani 2'şer saatlik ardışık daldırmalarla yaklaşık 1µm kalınlığında elde edilen özdeş 6 adet filmlerin geçirgenlikleri (%T), dalga boyu 300-1100 nm aralığında olan UV-Visible spektrofotometre ile oda sıcaklığında ölçümü alındı. Filmlerin optik geçirgenlik değerlerinin alttaban soğurmasından bağımsız olması için önce camdan cama geçirgenlik ölçümü yapıldı. CdSe/Cam ince filmleri 100° C, 200° C, 300° C, 400° C ve 500°C'de 1'er saat hava ortamında tavlandı. Her tavlama sonrası filmlerin optik geçirgenliği ölçüldü. Farklı sıcaklıklarda hava ortamında tavlanan ve tavlınmayan CdSe/Cam ince filmlerinin dalga boyuna karşı geçirgenlik grafiği Şekil 4.1.'de, soğurmaya karşı enerji ($a^2 - h\nu$) grafiği de Şekil 4.2.'de gösterilmektedir.

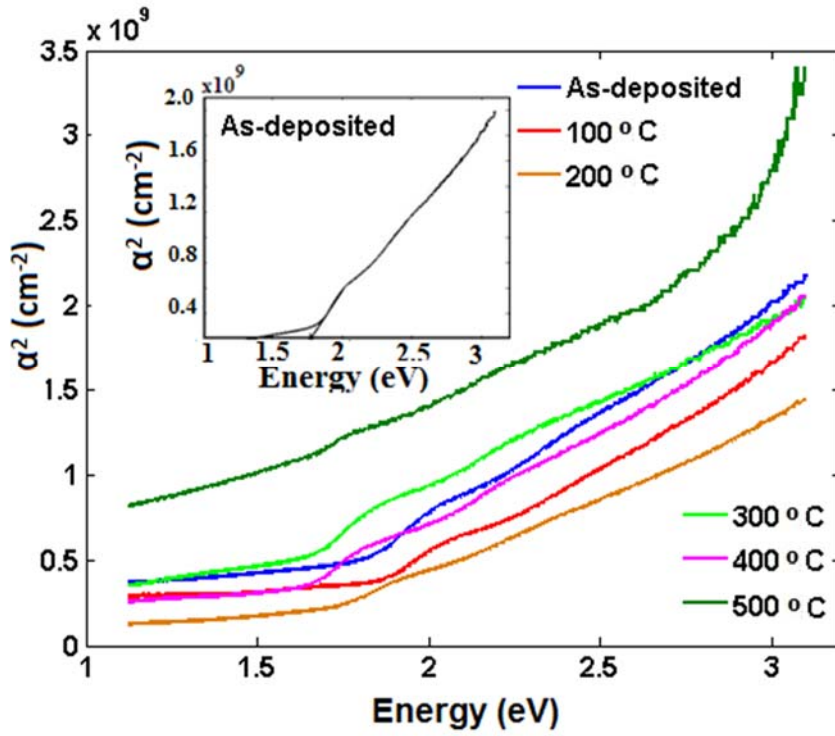
Bu filmlerin kalınlığı geçirgenlik grafiklerinden ardışık iki tepe değerlerinin gözlemlendiği λ_1 ve λ_2 dalga boylarının farkı alınarak,

$$x = \left\{ 2 \left[\frac{n(\lambda_1)}{\lambda_1} - \frac{n(\lambda_2)}{\lambda_2} \right] \right\}^{-1} \quad (4.1.)$$

bulunur. Eşitlikten $n(\lambda_1)$ ve $n(\lambda_2)$ dalga boyuna bağlı kırılma indisi bilindiğinde film kalınlığı hesaplanabilir. Bu filmlerin kalınlığı Şekil 4.1. grafiği ve denklem 4.1. kullanılarak hesaplandı.



Şekil 4.1. Farklı sıcaklıklarda tavlanan ve tavlınmayan CdSe/Cam ince filmlerinin dalga boyuna karşı geçirgenlik grafiği.



Şekil 4.2. Farklı sıcaklıklarda tavlanan ve tavlınmayan CdSe/Cam ince filmlerinin $\alpha^2 - h\nu$ grafiği.

Tüm bu filmlerin yasak enerji aralığını hesaplamak için, yarıiletkenlerin soğurma katsayısı (α) ile yasak enerji aralığı (E_g) arasındaki

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (4.2.)$$

bağıntıdan yararlanıldı. Burada A bir sabit olmak üzere; $h\nu$ foton enerjisini, n direkt bant aralığına sahip yarıiletkenler için 1/2'ye eşit olan bir sabiti göstermektedir. Yasak enerji aralığının hesabını daha iyi anlayabilmek için Şekil 4.2. grafiğinin içine tavlamanın $a^2-h\nu$ grafiği yerleştirilmiştir. Bu grafik de görüldüğü üzere soğurma eğrisinin, eğiminden çizilen dikmenin $h\nu$ eksenini kestiği ve $a^2 = 0$ olduğu yer filmin yasak enerji aralığını vermektedir. Aynı yöntemle tavlamanın ve tavlamanın filmlerin yasak enerji aralıkları hesaplanarak Tablo 4.1.'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Hava ortamında tavlamanın ve farklı sıcaklıklarda tavlamanın CdSe/Cam ince filmlerinin enerji aralığı değişimi.

TAVLAMA SICAKLIĞI (°C)	ENERJİ ARALIĞI E_g (eV)
Tavlamanın	1.81
100	1.79
200	1.51
300	1.50
400	1.49
500	1.40

Tavlamanın CdSe/Cam ince filminin yasak enerji aralığı (E_g) yaklaşık olarak 1.81 eV ve farklı sıcaklıklarda tavlandıktan sonra ise 1.79-1.40 eV arasında değişmektedir. E_g değeri tavlama sıcaklığının artmasıyla azalmıştır. CdSe ince filminin literatürdeki E_g değeri 1.75 eV'dir. Tablo 4.1.'den değerlere bakıldığı zaman literatürdeki değere en yakın olan değer 100 °C'de görülmektedir.

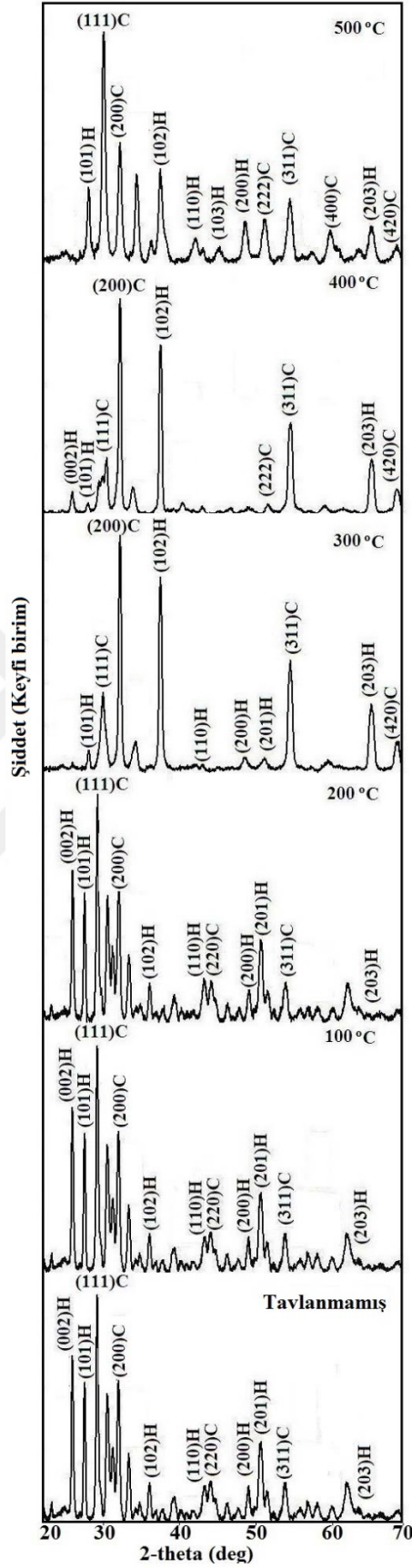
4.1.2. CdSe/Cam İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri

Tavlamanın ve farklı sıcaklıklarda hava ortamında tavlamanın CdSe/Cam ince filmlerin X-ışınını kırınım desenleri (XRD), taramalı elektron mikroskobu görüntüsü (SEM) ve X-ışını enerji dağılımı (EDX) görüntüleri incelenmiştir.

4.1.2.1. CdSe/Cam İnce Filmlerin X-Işını Kırınım Desenleri

Yaklaşık 1.00 µm kalınlığında ve hava ortamında tavlanan optiksel özellikleri belirlenen CdSe ince filmlerinin X-ışını kırınım desenleri ölçümleri Bruker marka X-ışını difraktometresi ile Mersin Üniversitesi Araştırma Laboratuvarında ölçüldü. CdSe filmlerinin ölçümleri 40 kV ve 30 mA' e ayarlanmış nikel filtreden $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ CuK α radyasyonunda $20 \leq 2\theta < 70^\circ$ aralığında 0.02° adımlar ile yapıldı. Farklı sıcaklıklarda tavlanan ve tavlamanmayan CdSe filmlerin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.3.'de verilmiştir.

Şekil 4.3. incelendiğinde farklı sıcaklıklarda tavlanan ve tavlamanmayan CdSe filmlerin XRD desenlerinin atamaları JCPDS 071-4157, 088-2346, 075-5680, standart kartlarındaki "d" değerlerini, ölçülen "d" değerleri ile karşılaştırılarak, belirttikleri düzlem indisleri belirlendi. Bu standart kartlardaki "d" değerleri ile ölçülen "d" değerlerinin hem hegzagonal hem de kübik yapı için oldukça uyumlu olduğu gözlemlendi. Şekil 4.3.'den de görüldüğü gibi farklı sıcaklıklarda tavlanan ve tavlamanmayan CdSe filmleri karışık faza (hem kübik hem de hegzagonal yapıya) sahip olduğu görülmektedir. Aynı zamanda bu yapılar incelendiğinde pik şiddetlerinin değerleri tavlama sıcaklığına bağlı olarak artıp azalmaktadırlar. CdSe filmlerinin ünlü (*hkl*) düzlemleri daha önceki çalışmalarla uyumlu olduğu (111) C, (200) C ve (311) C gözlemlendi [23,31,32].

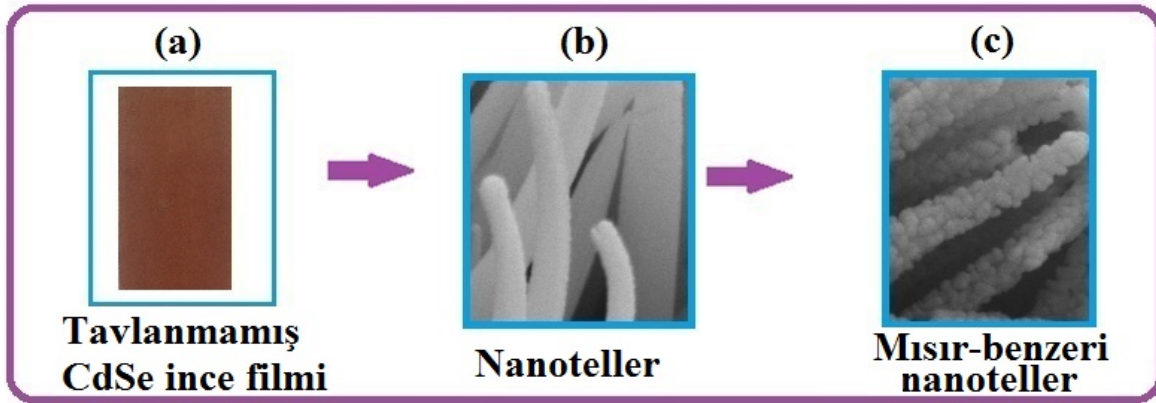


Şekil 4.3. Farklı sıcaklıklarda tavlanmış ve tavlanmamış CdSe/Cam filmlerinin X-ışını kırınım desenleri.

4.1.2.2. CdSe/Cam İnce Filmlerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile İncelemesi

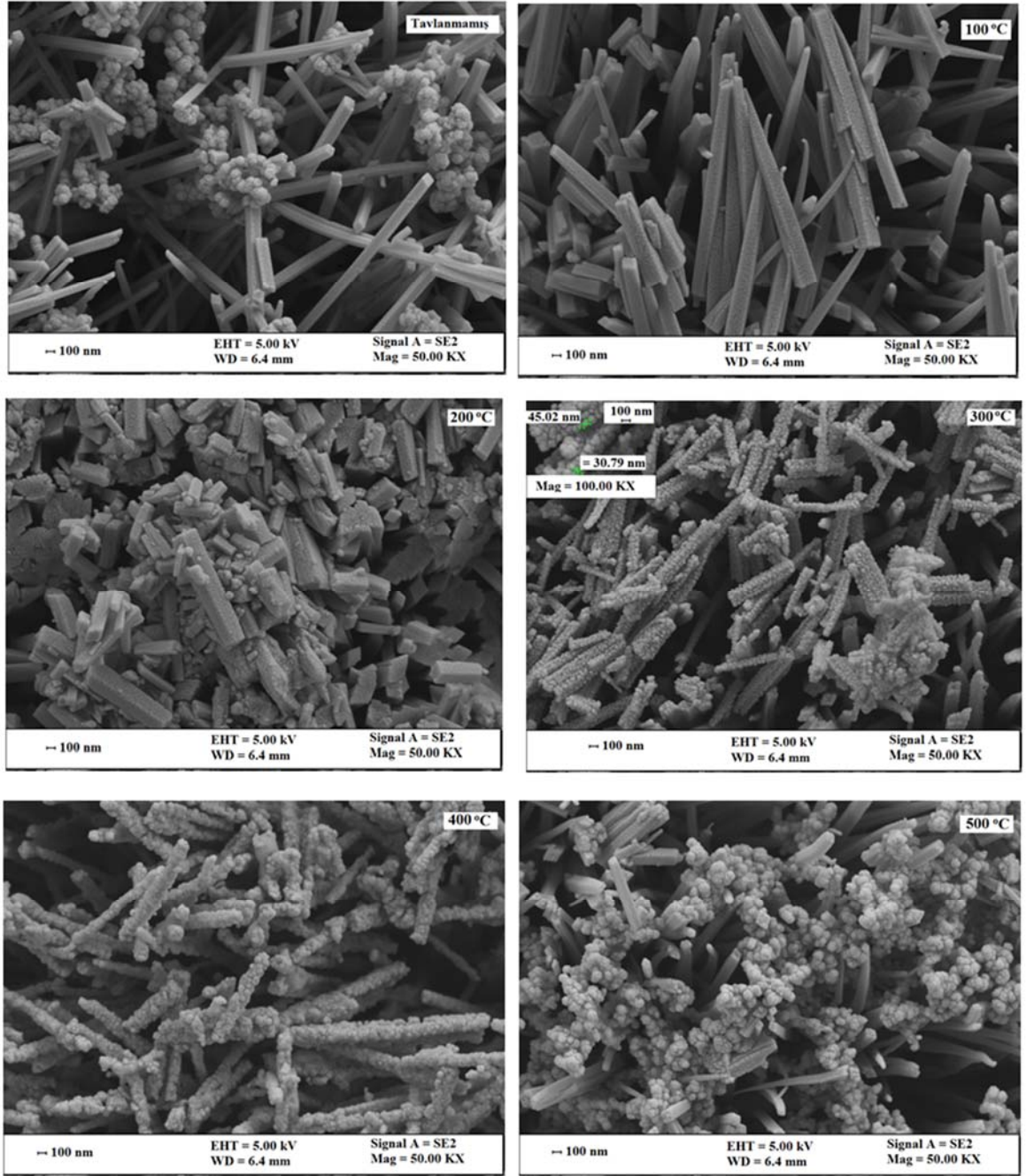
70 °C'de elde edilen tavlansız, 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C ve 500 °C'de hava ortamında tavlansız CdSe ince filmlerinin yüzey morfolojisi Zeiss-Supra 55 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazında farklı büyütme oranlarında hem üstten hem de kesitsel (cross-sectional) ölçümleri alınmıştır.

CdSe filmlerinin yüzey morfolojisi nanoteller ve mısır-benzeri (corn-like) nanoteller olarak bulundu (Şekil 4.4.). Tavlamayla CdSe mısır-benzeri nanotellerin kesitsel yüzey morfolojisi daha iyi anlamak için, Şekil 4.4. (a)-(c)'de şematik olarak gösterildiği gibi SEM görüntülerini adım adım tartışacağız. Şekil 4.4. (a), CdSe ince filmlerini daha önceki kesim 3.2.1.'de tartıştığımız gibi hazırlandı. Şekil 4.4. (b) SEM görüntüleri tarafından elde edildiği gibi CdSe nanoteller, Şekil 4.4. (c) ise bu nanotellerin, daha yüksek tavlama sıcaklıklarında (300 °C, 400 °C ve 500 °C) nanotel yapısından mısır-benzeri nanotellere dönüştüğü görülmektedir.

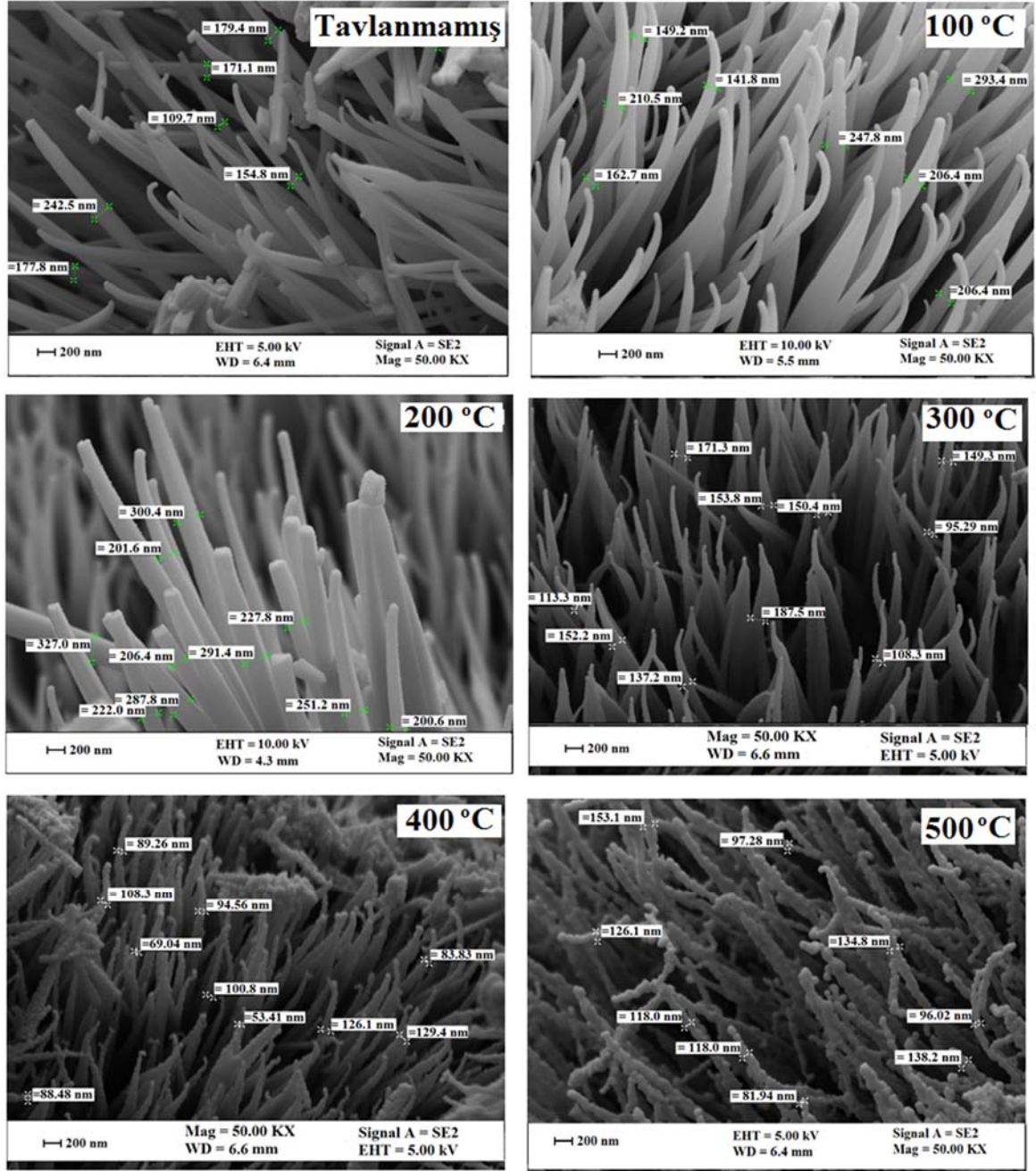


Şekil 4.4. a) Tavlanmamış CdSe/Cam ince filminin, b) nanotellerin ve c) mısır-benzeri nanotellerin, yüzey morfolojisindeki değişimin şematik gösterimi.

Şekil 4.5. ve Şekil 4.6.'de sırasıyla, farklı sıcaklıklarda tavlansız ve tavlansız CdSe filmlerinin üst ve kesitsel yüzey görüntüleri farklı büyütme oranlarında gösterilmiştir. Şekil 4.4. 100 nm büyütme ve 50.00 KX büyütme oranında verilmiştir. Şekil 4.5. üst yüzey görüntüleri incelendiğinde, CdSe ince filmleri uzatılmış çubuk şeklindeki nanoteller ve mısır-benzeri nanoteller gibi iki ilginç morfolojik özellik ortaya çıkmıştır. Şekil 4.5.' de tavlansız filmler çubuklar ve kümeleşmiş taneciklere sahipken, 100 °C ve 200 °C de uzamış çubuk şekilleri oluştu. Daha yüksek sıcaklıklarda (300 °C, 400 °C ve 500 °C) tavlansız CdSe ince filmlerdeki SEM görüntülerine bakıldığında ise tamamen mısır-benzeri nanotellere dönüştüğü görülmektedir. Ayrıca, Şekil 4.5.'de 300 °C için 100 nm ölçeğe ve 100.00 KX büyütme oranına sahip bir görüntü yerleştirilmiştir. Bu görüntüden de görüldüğü üzere mısır tanelerinin 30-50 nm civarında bir yarıçapa sahiptir.



Şekil 4.5. Farklı sıcaklıklarda tavllanmış ve tavlınmamış CdSe/Cam filmlerinin üstten SEM görüntüleri.



Şekil 4.6. Farklı sıcaklıklarda tavllanmış ve tavlınmamış CdSe/Cam filmlerinin kesit alanının SEM görüntüleri.

Şekil 4.6. kesitsel yüzey görüntüleri 200 nm boyutunda ve 50.00 KX büyütmede görüntülenmiştir. Görüntüler incelendiğinde, tavlınmamış, 100 °C ve 200 °C deki CdSe filmleri yapı boyunca düzgün dağılmış uzatılmış çubuk şekilli nanotellere sahiptir. 300 °C, 400 °C ve 500 °C'dekiler incelendiğinde yapıları mısır koçanlarından oluşmuş nanotellere, yani mısır koçanlarındaki mısır-benzeri nanotellere dönüşmüştür. Bütün bu filmlerdeki nanotellerin

ortalama uzunluğu 750 nm - 5.0 µm ve ortalama yarıçapları ise 53 - 327 nm aralığında değişmektedir.

Çalışmalarımız da da olduğu gibi [33,34], Şekil 4.5. ve Şekil 4.6. görüntüleri incelendiğinde CdSe nanoteller konik uçlara sahipler ve bu yüzden ışığı yakalamakta çok etkilidirler. Bunun yanı sıra, birim alan başına düşen CdSe nanotellerin sayısı diğer yapılardan daha fazla olacağından, bu CdSe nanoteller yüzey enerjisine daha fazla katkıda bulunabilir. Mısır benzeri CdSe nanotel yapılar ışığın saçılması ve aynı zamanda yüksek elektron transfer gibi arzu edilebilir özelliklerinden dolayı güneş hücrelerinin verimliliğini artırmak için kullanılabilir.

4.1.3. CdSe/Cam İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri

CdSe/Cam ince filmlerinin elektriksel özellikleri oda sıcaklığında Hall ölçüm sistemi kullanarak belirlenmiştir. Hall olayı; taşıyıcı yoğunluğunu direkt olarak ölçmenin bir metodudur. Hall olayı aynı zamanda iletkenliğin, pozitif yükler mi yoksa negatif yükler tarafından mı sağlandığını belirlememize yarayan bir yöntemdir.

Bu sistemle filmlerin taşıyıcı konsantrasyonu, mobilitesi, özdirenci ve taşıyıcı tipi belirlenmiştir. Hall etkisi ölçümleri Van der Pauw geometrisi ile gerçekleştirilmiştir. Kare şeklinde kesilmiş CdSe filmlerinin 4 köşesine indiyum metali lehimleyerek ohmik kontaklar elde edilmiştir. Ölçüm sırasında uygulanan manyetik alan 0.54 tesla ve uygulanan akımların tipik değeri 1 mA'dir. Güvenilir sonuçlar elde etmek için her bir numune ölçümü defalarca tekrarlanmıştır.

Tavllanmış ve tavlınmamış CdSe/Cam nanotellerine ait Hall sonuçları Tablo 4.2'de verilmiştir. Ölçüm sonuçlarından CdSe nanotellerinin genelde n-tipi materyal olduğu fakat yüksek tavlama sıcaklığında (400 °C ve 500 °C) hem n hem de p-tipi materyale dönüştüğü görülmüştür.

Yayınlanan çalışmamızda da görüldüğü gibi [34], tavlama sıcaklığının artması ile taşıyıcı konsantrasyonu artarken bunun sonucu olarak özdirenci ve mobilite ise azalmaktadır. CdSe filmlerinin özdirenci yapıdaki Cd miktarının çok fazla olmasından dolayı düşüktür. Taşıyıcı konsantrasyonu sırasıyla 10^{12} - 10^{19} arasındaki bu değerler Cd zengin filmlerle uyumludur. Filmlerin tamamı EDX analizi ile incelendiğinde Se miktarının çok az olduğu görülmüştür. Filmlerde var olan kadmiyum atomları ya da selenyum boşlukları yüksek taşıyıcı konsantrasyonlarının sonucu olarak donörler gibi davranıyorlar.

Tablo 4.2. Tavlanmamış ve farklı sıcaklıklarda tavlanmış CdSe/Cam nanotellerinin Hall ölçüm sonuçları.

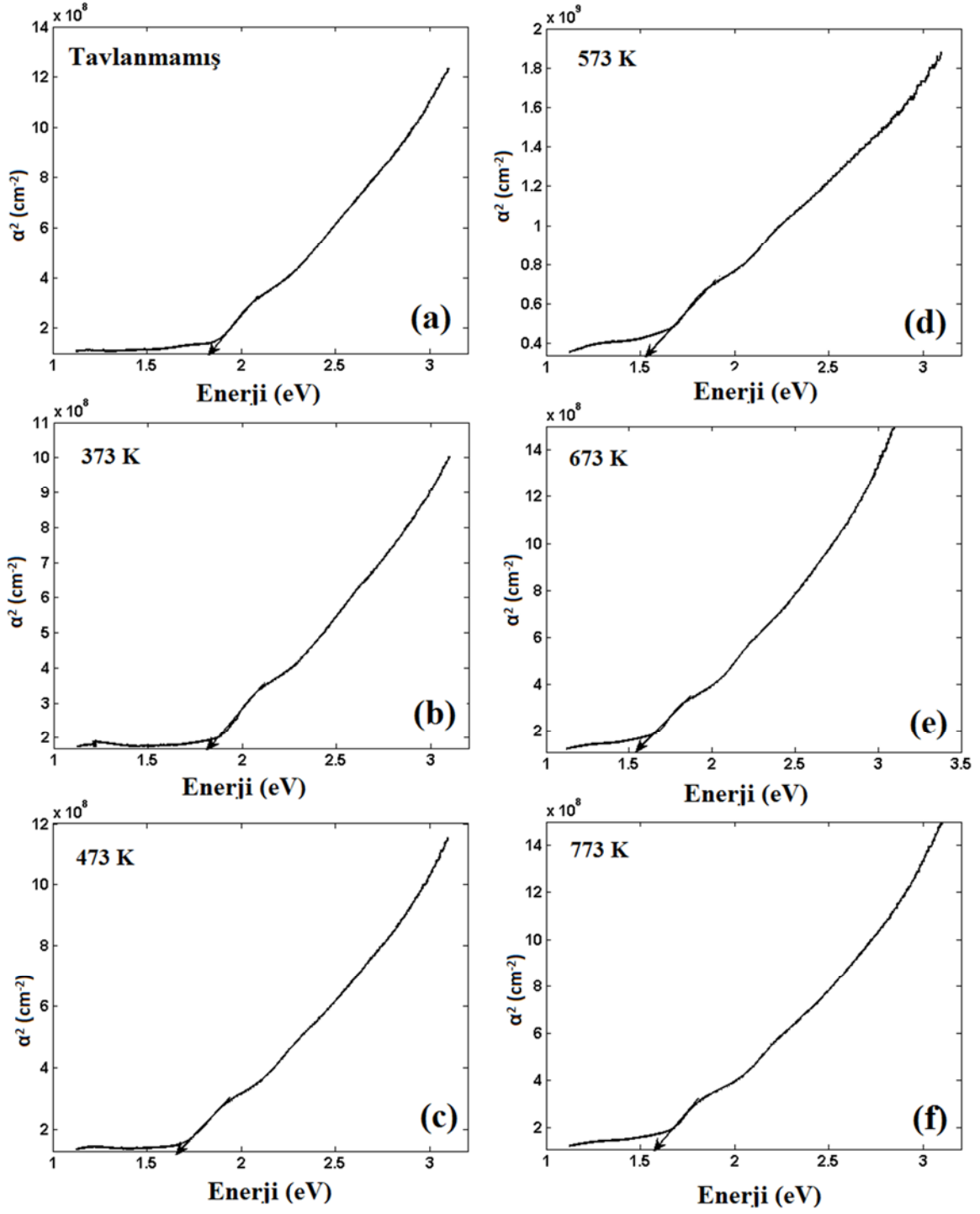
Tavlama Sıcaklığı (°C)	E_g (eV)	Taşıyıcı konsantrasyonu (cm^{-3})	Mobilite (cm^2/Vs)	Özdirenç ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Taşıyıcı tipi
Tavlanmamış	1.81	1.53×10^{12}	3.94×10^1	1.07×10^5	n
100	1.79	1.92×10^{12}	3.23×10^1	1.06×10^5	n
200	1.55	2.05×10^{12}	3.50×10^1	8.70×10^4	n
300	1.53	1.44×10^{13}	6.38×10^1	6.77×10^3	n
400	1.49	2.63×10^{19}	3.71×10^0	6.40×10^{-2}	n veya p
500	1.40	4.49×10^{15}	3.25×10^1	4.27×10^1	n veya p

4.2. Hava Ortamında Tavlanan ve Tavlanmayan CdSe/FTO İnce Filmleri

4.2.1. CdSe/FTO İnce Filmlerin Optiksel Özellikleri

Bu çalışmada, 0.7 μm kalınlığa sahip CdSe nanotel ince filmleri, 70°C'de CBD yöntemi ile FTO alttabanlar üzerine 6 adet film büyütülmüştür. Filmler 1'er saat hava atmosferinde farklı sıcaklıklarda tavlanmıştır. Filmlerin geçirgenlikleri (%T), dalga boyu 300-1100 nm aralığında olan UV-Visible spektrofotometre ile oda sıcaklığında ölçümü alınmıştır.

Farklı sıcaklıklarda hava ortamında tavlanan ve tavlanmayan CdSe/FTO ince filmlerinin soğurmaya karşı enerji ($a^2 - h\nu$) grafiği de Şekil 4.7.'de gösterilmektedir. Bu grafik kesim 4.1.1 'de anlatıldığı gibi gerekli hesaplamalar yapılarak elde edilmiştir. Grafiğin eğiminin kesim noktasının $a^2 = 0$ olduğu yerde yasak enerji aralıkları hesaplanarak Tablo 4.3.' de gösterilmiştir. Tablo 4.3.'de görüldüğü gibi, tavlama sıcaklığının artmasıyla, tavlanmış filmlerin soğurma kenarının düşük enerjiye doğru kayması sonucunda enerji bandı aralığının 1.84 eV'den 1.53 eV'ye düştüğü görülmüştür.



Şekil 4.7. Farklı sıcaklıklarda tavlanan ve tavlanmayan CdSe/FTO ince filmlerinin $\alpha^2 - h\nu$ grafiği.

Tablo 4.3. Hava ortamında tavlanmayan ve farklı sıcaklıklarda tavlanan CdSe/FTO ince filmlerinin enerji aralığı değişimi.

TAVLAMA SICAKLIĞI (K)	ENERJİ ARALIĞI Eg (eV)
Tavlanmamış	1.84
373	1.83
473	1.66
573	1.53
673	1.54
773	1.57

4.2.2. CdSe/FTO İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri

Tavlanmayan ve farklı sıcaklıklarda hava ortamında tavlanan CdSe/FTO ince filmlerin X-ışınımı kırınım desenleri (XRD), taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (SEM) incelenmiştir.

4.2.2.1. CdSe/FTO İnce Filmlerin X-ışını Kırınım Desenleri

Yaklaşık 0.70 μm kalınlığında ve hava ortamında tavlanan optiksel özellikleri belirlenen CdSe/FTO ince filmlerinin X-ışını kırınım desenleri ölçümleri kesim 4.1.2.1'de anlatılan biçimde ölçümler alınmıştır. Farklı sıcaklıklarda tavlanan ve tavlanmayan CdSe/FTO filmlerin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.8.'de verilmiştir.

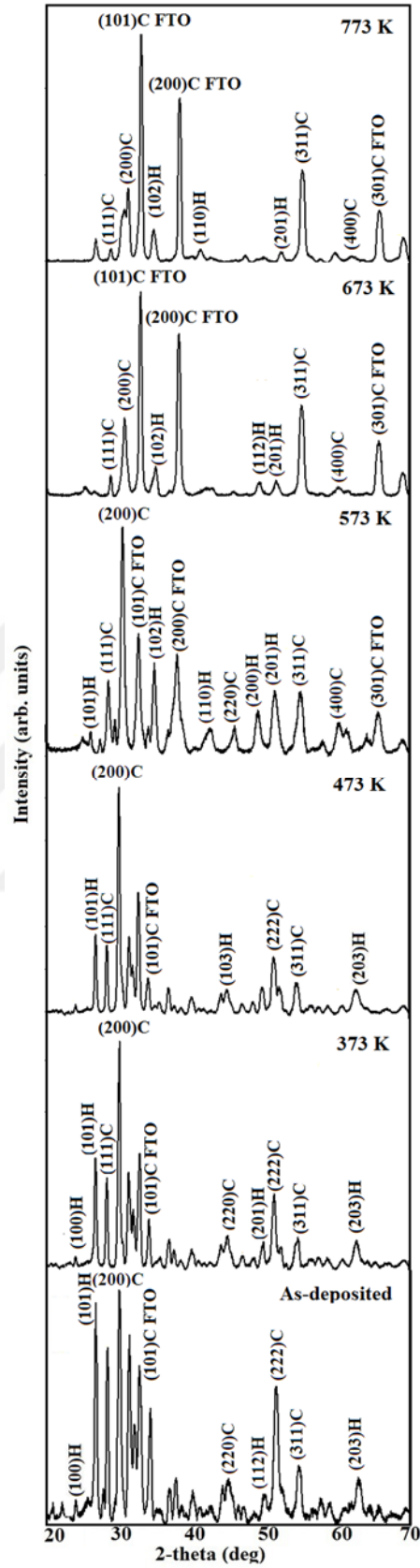
Tavlanmamış ve tavllanmış olan 373, 473, 573, 673 ve 773 K CdSe/FTO nanotel ve mısır benzeri nanotel ince filmlerin yapısal özelliklerini belirlemek için XRD görüntüleri analiz edilmiştir. Tavlanmamış ve tavllanmış CdSe/FTO nanoteleri ve mısır benzeri nanotel ince filmlerinin XRD görüntüleri, Şekil 4.8.'de görüldüğü gibi hem kübik (çinkoblend) hem de hegzagonal (wurtzit) yapısını belirleyen iyi tanımlanmış piklerle gösterilmiştir. Tüm yansımalar JCPDS kartlarının verileriyle uyumludur. Standart kartlarındaki "d" değerlerini, ölçülen "d" değerleri ile karşılaştırılarak, belirttikleri düzlem indisleri belirlendi. Bu standart kartlardaki "d" değerleri ile ölçülen "d" değerlerinin hem hegzagonal (H) [29-31] hem de kübik (C) [26-28] yapı için oldukça uyumlu olduğu gözlemlendi. 373 K ve 473 K'de tavlanan CdSe/FTO nanotel ince

filmlerinin, herhangi bir faz dönüşümü olmaksızın neredeyse tüm piklerin Őiddetinin arttığı görülmektedir [35].

Şekil 4.8.'den, filmlerin tavlama sıcaklığını 573 K'den 773 K'e artırdığımız zaman, CdSe/FTO mısır benzeri nanotel ince filmlerinin tavlama sıcaklığının artmasıyla Şiddet piklerinin incelidđini ve FTO alttaban pik sayılarının ve Őiddetinin artmaya başladığı görüldü.

Tüm filmlerin (200) C düzleminin yarı maksimum (FWHM) pik geniŐlikleri benzer olarak bulundu. Bu durum nanotellerin nanokristalliklere sahip olduğunu gösterir. Ayrıca, biraz dağınık kırınım desenlerine sahip CdSe/FTO nanotellerinin ve mısır benzeri nanotellerin neredeyse birbirine paralel olan muntazam nanokristal yapı ile büyüdüğü anlamına gelmektedir. X-ışını analizinin sonuçları daha önceki raporlarla uyumludur [21,23,31,32].





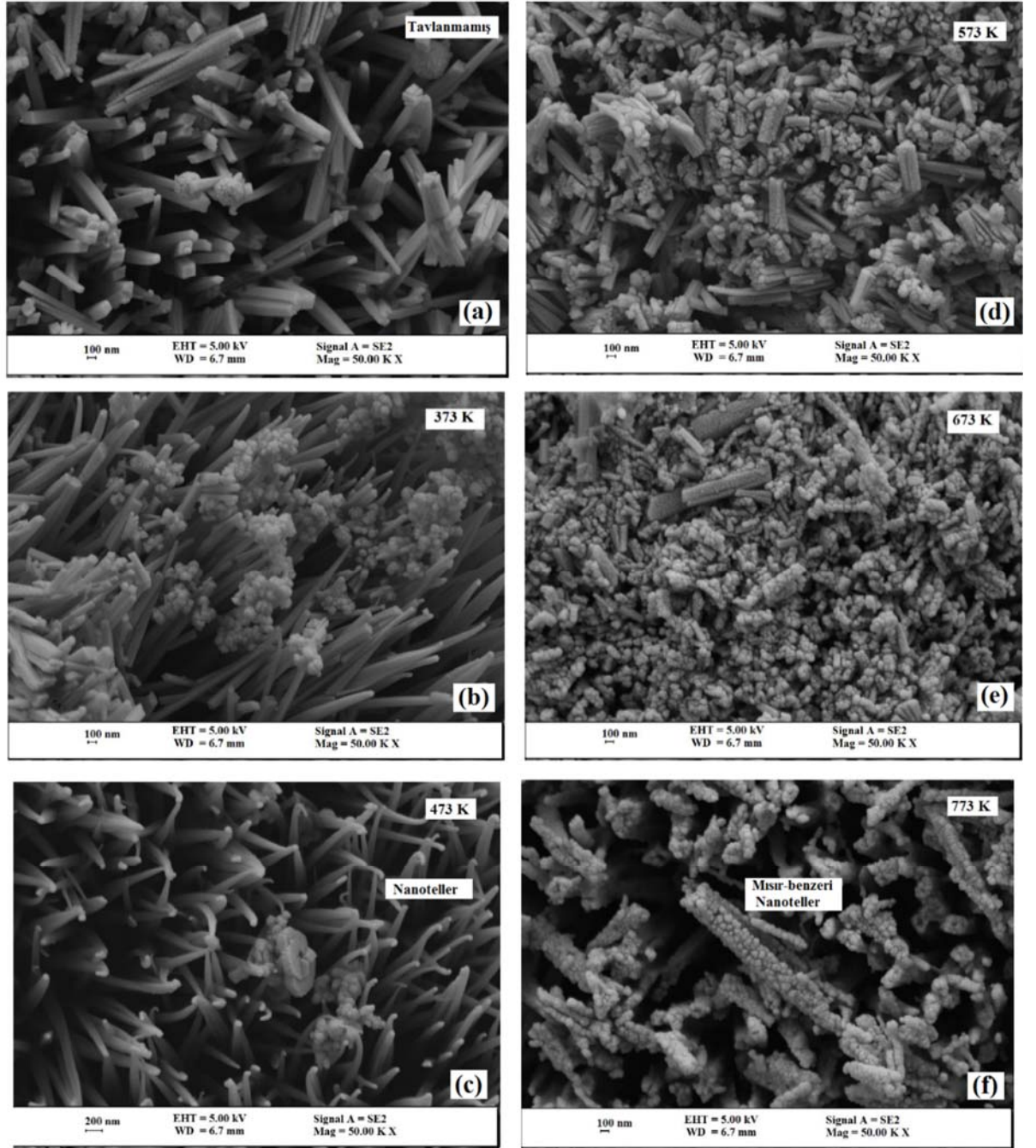
Şekil 4.8. Farklı sıcaklıklarda tavlınmış ve tavlınmamış CdSe/FTO filmlerinin X-ışını kırınım desenleri.

4.2.2.2. CdSe/FTO İnce Filmlerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile İncelemesi

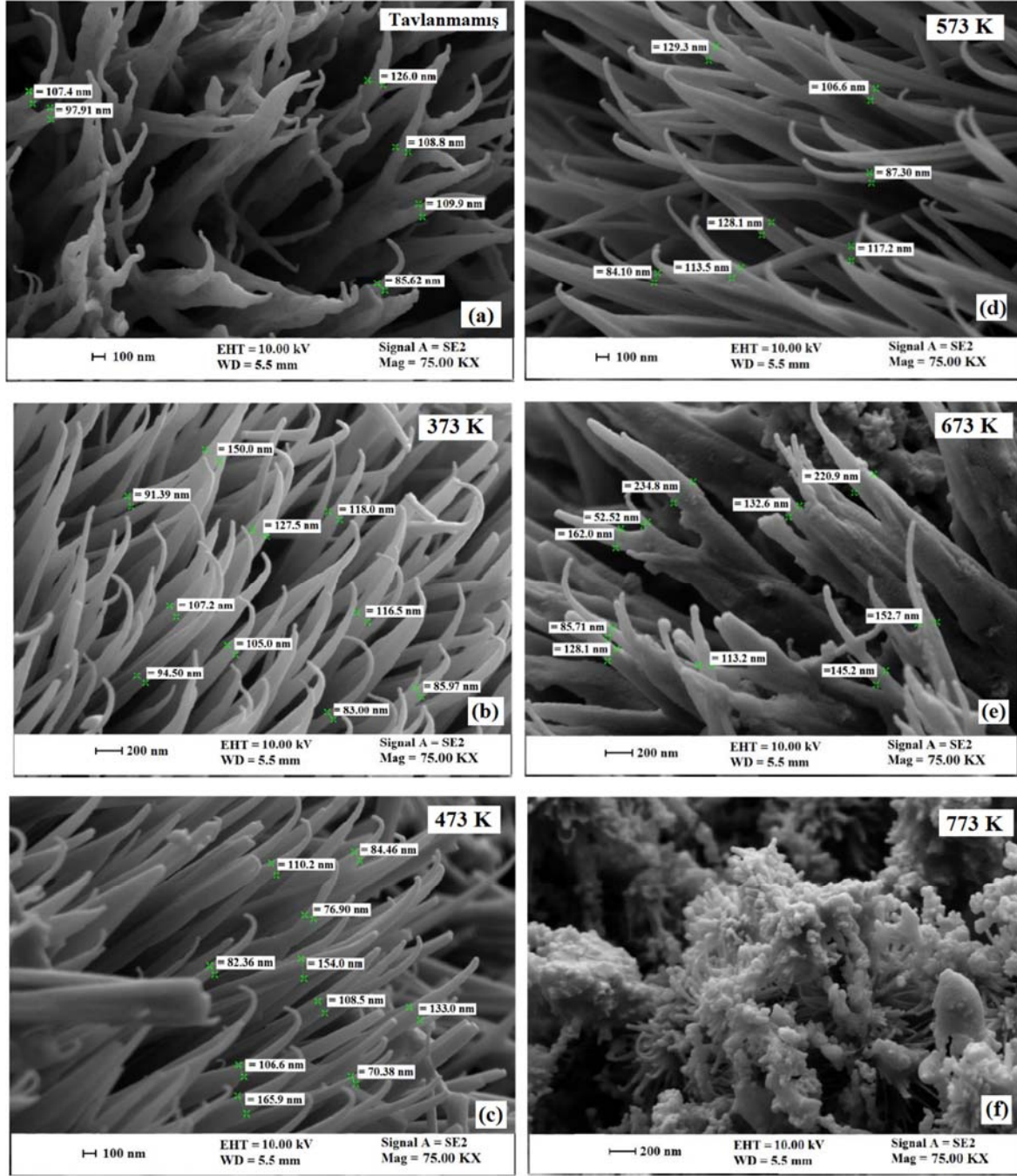
CdSe/Cam ince filmlerin (nanoteller ve mısır benzeri nanoteller) yüzey morfolojisi detayları daha önceki kesim 4.1.2.2'de tartışılmıştır ve CdSe/FTO nanotel ince filmlerde benzer yapılar ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte, tavlama sıcaklıklarına, alt tabakaya (FTO) ve kalınlığa göre bazı farklılıklar vardır.

70°C'de elde edilen, tavlınmamış ve 373 K, 473 K, 573 K, 673 K, 773 K'de hava ortamında tavlınmış, CdSe/FTO nanotel ince filmlerinin yüzey görüntüleri, taramalı elektron mikroskobuyla farklı büyütmelerde üst yüzey ve kesitsel görüntüleri sırasıyla Şekil 4.9. (a) - (e), ve Şekil 4.10. (a) - (e) gösterilmiştir. Şekil 4.9. (a) - (e), farklı ölçekler ve 50.00 KX büyütme ile CdSe/FTO nanotellerinin üst yüzey görüntüleri, açıkçası cam alttabanda olduğu gibi iki ilginç (nanoteller ve mısır-benzeri nanoteller) yapısal özellik sergiledi. Şekil 4.9. (a) - (d), tavlınmamış ve 373 K, 473 K, 573 K'de tavlınan CdSe/FTO nanotel ince filmlerin SEM görüntüsü uzun nanotel şekillerine sahip olduğu bulunmuştur. Şekil 4.9. (e) - (f)'de 673 K ve 773 K tavlama sıcaklıklarında CdSe/FTO nanotel ince filmlerin SEM görüntüleri nanotel yapılarından tamamen mısır-benzeri nanotel yapılarına dönüştü. CdSe/FTO mısır benzeri nanotel parçacıklarının çapı 20-40 nanometre civarındadır.

Şekil 4.10. (a) - (f) kesitsel yüzey görüntüleri farklı ölçekler ve 75.00 KX büyütmeli nanotelleri göstermektedir. Şekil 4.10. (a) - (d)'de tavlınmamış, 373, 473 ve 573 K tavlınan CdSe/FTO nanotel ince filmlerin kesitsel yüzey görüntüleri incelendiğinde, hepsinin yüzeye düzgün dağılmış nanoteller olduğu gözlemlendi. Şekil 4.10. (e) - (f)'de 673 K ve 773 K de tavlınan CdSe/FTO nanotellerin mısır-benzeri nanotellere dönüştüğü görüldü. Üsttten ve kesitsel görüntüler kıyaslanırsa, Şekil 4.9. (e) - (f)'deki CdSe/FTO mısır-benzeri nanotel yapısı, Şekil 4.10. (e) - (f)'dekenden daha belirgindir. Ayrıca, CdSe/FTO nanoteller ve mısır-benzeri nanoteller, 900 nm'den 2.4 µm'ye ve 70 nm'den 235 nm arasında değişen uzunluklara ve çaplara sahiptir.



Şekil 4.9. CdSe/FTO nanotellerinin üstten SEM görüntüleri (a) tavlınmamış ve hava ortamında tavlınmış (b) 373 K, (c) 473 K, (d) 573 K, (e) 673 K, (f) 773 K.



Şekil 4.10. CdSe/FTO nanotellerinin kesitsel SEM görüntüleri (a) tavlanmamış ve hava ortamında tavlanmış (b) 373 K, (c) 473 K, (d) 573 K, (e) 673 K, (f) 773 K.

4.2.3. CdSe/FTO İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri

Hava ortamında tavlanmayan ve farklı sıcaklıklarda tavlanan CdSe/FTO nanotel filmlerinin 4'lü prop yöntemi ile yapılan elektriksel ölçümleri için Nabertherm P320 ısıtıcı, Keithley 2400 elektrometre ve Keithley 2700 multimetre kullanıldı. Isıtıcının sıcaklığı üretilen malzeme yanına yerleştirilen 0.5 mm'lik standart bir K tipi ısısal çift (thermocouple) ile kontrol edildi. Akım Keithley 2400 cihazı ile ölçülürken gerilim ise Keithley 2700 cihazı ile ölçüldü. Ölçümler alınırken 0.5 mm yarıçaplı platin proplar kullanıldı [36].

4'lü prop iletkenlik ölçüm tekniği, yarıiletken maddelerin özdirenç ölçümü için kullanılan yaygın bir yöntemdir. Propların ikisi kaynak akımını ve diğer ikisi de voltajı ölçmek için kullanılır. Akım taşıyan iki tel üzerinde de temas ve yayılım direnci olmasına rağmen gerilim ölçümünün diğer iki tel üzerinden yapılması, sonuçları doğru olmasına olanak verir. Çünkü bu iki gerilim uçlarından ya akım geçmez ya da yüksek gerilimin yanında akım çok küçük kalır.

CdSe/FTO filmlerin 4'lü prop ölçümü oda sıcaklığı ile 400 °C arasında alınmıştır. Ölçümler alınırken voltaj 30 mV değerine ayarlanmıştır. Alınan ölçümler sonucunda üretilen malzemenin özdirençleri ve aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Özdirenç (ρ); gerilim, akım ve malzemenin şeklinden kaynaklanan geometrik yapı faktörünün bilinmesi ile bulunmuştur. Elektriksel özdirenç (ρ) denklem (4.3.)'a göre hesaplanmıştır.

$$\rho = G \frac{V}{I} \quad (4.3.)$$

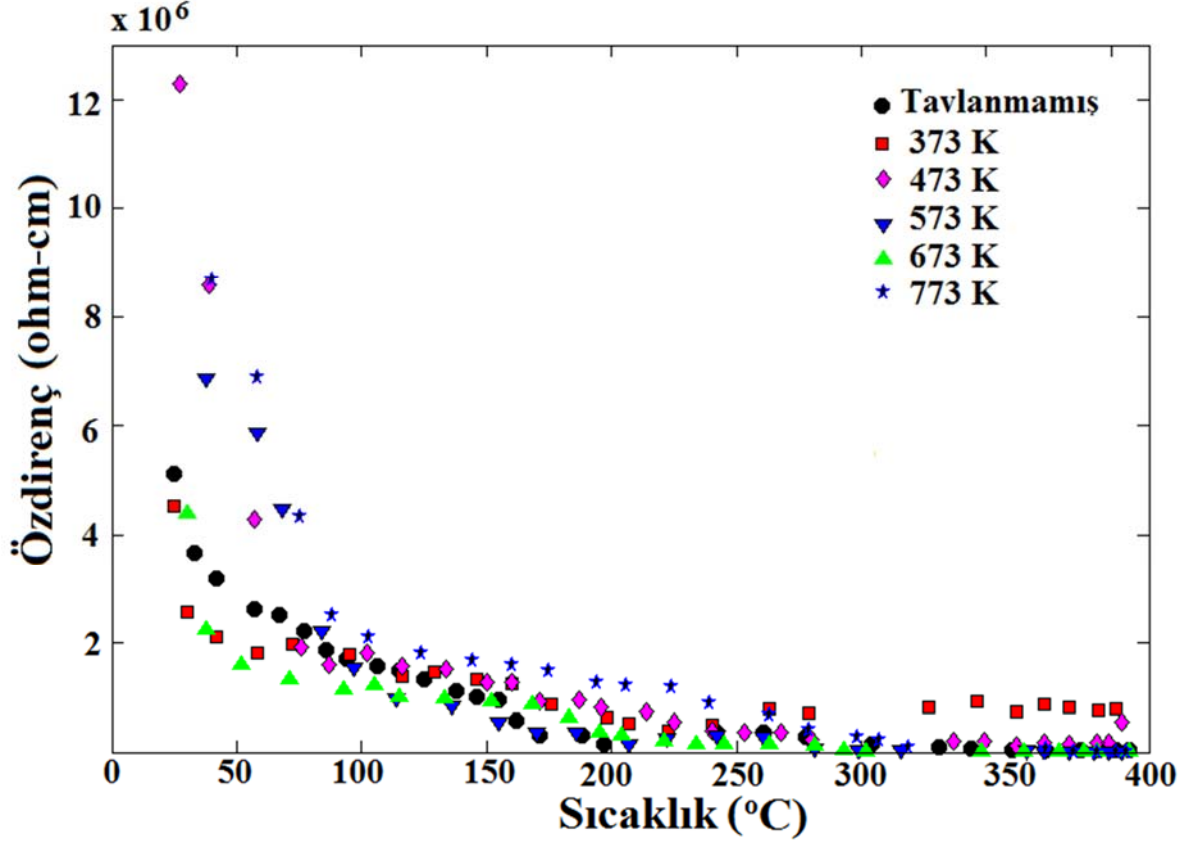
Denklem (4.3.)'de G değişkeni geometrik yapı faktörüdür ve malzemenin boyutları, kontakların yapılma şekli, kontakların bulunduğu konuma göre değişir. Bu çalışmada geometrik yapı faktörü $G = 2\pi s$ olarak alınmıştır. s iki prop arasındaki uzaklıktır.

Tavlannmamış ve tavlannmış CdSe/FTO nanotel ince filmlerinin elektriksel direncinin sıcaklığa bağıllığı Şekil 4.11.'de gösterilmiştir. İnce filmlerin oda sıcaklığı direnci $12 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$ mertebesinde olup, daha önceki yayınlarda $6.0 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$ değeri ile uyumludur [37]. Elektriksel ölçüm sonuçları, tavlannmamış ve farklı sıcaklıklarda tavlannmış CdSe/FTO nanotel ince filmlerinin elektrik direncinin, 395 °C' de artan tavlama sıcaklığı ile $3.52 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$ 'den $1.27 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ 'ye azaldığını gösterdi. Elektriksel ölçüm sonuçları, örnekler tipik yarıiletken karakteristik özelliğini göstermiştir.

Örneklerin elektrik iletkenlikleri de standart dönüşüm denklemi kullanılarak elektriksel özdirenç değerlerinden hesaplanmıştır. Oda sıcaklığındaki özdirencin yaklaşık $12 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$ olduğu bulundu. Oda sıcaklığındaki özdirencin yüksek değeri, filmlerin dislokasyonlar ve kusurlar katkıda bulunurlar. Kimyasal olarak depolanan CdSe/FTO nanotel ince filmlerinin elektriksel özdirenci aktivasyon enerjisini hesaplamada kullanılır. Karanlık özdirencin aktivasyon enerjisi

$$\rho = \rho_0 \exp(E_a/kT) \quad (4.4.)$$

denklemini ve $\ln(\rho/\rho_0)$ karşı $1/T$ grafiği kullanılarak hesaplandı.



Şekil 4.11. Tavlanmayan ve hava atmosferinde tavlanmış CdSe/FTO nanotellerinin elektriksel özdirencinin sıcaklığa bağlılığı.

Burada ρ , T sıcaklığındaki elektriksel özdirenci, ρ_0 oda sıcaklığındaki elektriksel özdirenci, k Boltzman sabiti ve E_a aktivasyon enerjisidir. Aktivasyon enerjisi $\ln(\rho/\rho_0)$ karşı $1/T$ grafiğin eğiminden farklı iki bölge için hesaplandı. Düşük sıcaklık bölgesinde (DS) artan tavlama sıcaklığı ile 6.65 meV'dan 0.70 meV'a düştüğü görülmüştür. Bununla karşılık, yüksek sıcaklık bölgesinde (YS) artan tavlama sıcaklığı ile aktivasyon enerjisinde artışlar ve azalmalar olmuştur. İnce filmlerin aktivasyon enerjileri Tablo 4.4.'de verilmiştir [35].

Tablo 4.4. Tavlanmayan ve hava atmosferinde tavlanmış CdSe / FTO nanotellerinin aktivasyon enerjisi.

Tavlama Sıcaklığı (K)	DS (meV)	YS (meV)
As-deposited	6.65	3.23
373	2.20	5.00
473	2.10	1.09
573	1.98	1.63
673	1.26	3.86
773	0.70	5.26

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, CdSe nanotel ince filmleri kimyasal depolama yöntemi ile cam ve FTO alttaban üzerine 70 °C'de üretilmiştir. Elde edilen filmler hava ortamında farklı sıcaklıklarda tavlansarak, tavlamanın optiksel, yapısal ve elektriksel özellikleri incelenmiştir.

CdSe/Cam nanotel ince filmlerinin yasak enerji band aralığı 1,81 eV'den tavlamaya bağlı olarak 1.40 eV'ye düştüğü görüldü. SEM sonuçları tavlama sıcaklığına bağlı olarak morfolojik yapıda değişikliğe neden oldu. Öyleki CdSe nanotel filmleri yüksek sıcaklıklarda (300 °C, 400 °C ve 500 °C) tavlendiği zaman nanotel yapısının mısır-benzeri nanotel yapısına dönüştüğü gözlemlendi. CdSe nanotelleri yaklaşık olarak 53.0–327.0 nm çapında ve 750 nm - 5.0 µm uzunluğa sahiptir. Mısır-benzeri nanotellerin yüzey parçacıkları yaklaşık olarak 30–50 nm çapında bulundu. XRD sonuçları bu filmlerin hem kübik hem de hegzagonal yapıya (karışık faza) sahip olduğunu gösterdi. Tavlama sıcaklığının artması ile karışık faz yapısının değişmediği belirlendi. Nanotel filmlerin mobilite ve özdirenç artan tavlama sıcaklığı ile azalırken taşıyıcı yoğunluğu arttı.

CdSe/FTO nanotel ince filmlerinin yasak enerji band aralığı 1,84 eV'den tavlamaya bağlı olarak 1.53 eV'ye düştüğü görüldü. SEM görüntülerine göre, 673 K ve 773 K sıcaklıklarında tavlama ile CdSe / FTO nanotel ince filmlerinin SEM görüntüleri nanotel yapıdan tamamen mısır-benzeri nanotel yapıya dönüştü. Ayrıca, CdSe/FTO nanoteller ve mısır-benzeri nanoteller, 900 nm'den 2.4 µm'ye ve 70 nm'den 235 nm arasında değişen uzunluklara ve çaplara sahiptir. Bu uzunluklar ve çaplar artan tavlama sıcaklığıyla artmıştır. CdSe/FTO mısır-benzeri nanotel parçacıklarının çapı 20-40 nanometre civarındadır. XRD sonuçları incelendiğinde cam alttabanda olduğu gibi karışık faz yapısı görüldü. FTO üzerine büyütülen CdSe nanotel filmlerde tavlama sıcaklığının artmasıyla FTO pikleri gözlemlendi. Bu da artan tavlama sıcaklığıyla Cd ve Se atomlarının buharlaşarak azalmasından dolayı alttaban (FTO) piklerinin ortaya çıkmasına ve film kalınlıklarının azalmasına neden olmaktadır. Ayrıca filmlerin sıcaklıkla dirençlerinin azaldığı ve iletkenliklerinin arttığı görüldü. Cam alttaban üzerine büyütülen CdSe filmlerin özdirençleri büyükken, FTO üzerine büyütülen CdSe filmlerin özdirençleri daha küçük olduğu gözlemlendi. Bu da FTO daki iletkenliğin daha yüksek olduğunu göstermektedir.

Nanoteller (nanowires), konik uçlarından dolayı ışığı daha iyi yakaladıklarından güneş pilleri için çok verimlidir. Nanotellerle kaplı güneş kolektör yüzeyleri nanotanciklerle kaplı güneş hücrelerinin üç katı kadar verimlidirler [38]. Bu yüzden Kimyasal Depolama Yöntemi ile elde edilen n-tipi CdSe filmlerinin nanotel özelliği göstermesi üretilecek olan güneş pilleri için ümit verici olarak görülmektedir. Mısır-benzeri CdSe ince filmler güneş pillerinin p-n eklem bağlantıları için n-tipi malzeme üretmede kullanılabilir.

Birçok araştırmacı, nanotellerin daha verimli güneş pillerinin üretilmesini sağladığıını düşünmektedir. Nanoteller, ayarlanabilir optik ve elektriksel özellikler gibi sıra dışı özellikleri nedeniyle özellikle ilgi çekicidir. Sonuç olarak, bu özellikler düşük maliyetli, yüksek verimli nanotel güneş pillerinin üretilmesine olanak sağlar.



KAYNAKLAR

- [1]. Huynh, W.U., Dittmer, J.J. and Alivisatos, A.P. (2002), Hybrid nanorod-polymer solar cells, *Science*, 295, 2425.
- [2]. Yu, Y.H., Kamat, P.V. and Kuno, M.A. (2010), CdSe Nanowire/Quantum dot hybrid architecture for improving solar cell performance, *Adv. Funct. Mater.* 20, 1464.
- [3]. Kongkanand, A., Tvrđy, K., Takechi, K., Kuno, M. and Kamat, P.V., (2008), Quantum dot solar cells. tuning photoresponse through size and shape control of CdSe-TiO₂ architecture, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 4007.
- [4]. Wang, G.M., Yang, X.Y., Qian, F., Zhang, J.Z. and Li, Y. (2010), Double-Sided CdS ve CdSe Quantum dot cosensitized ZnO nanowire arrays for photoelectrochemical hydrogen generation, *Nano Lett.* 10, 1088.
- [5]. Sun, W.T., Yu, Y., Pan, H.Y., Gao, X.F., Chen, Q. and Peng, L.M., (2008), CdSe Quantum dots sensitized TiO₂ Nanotube-Array photoelectrodes, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 1124.
- [6]. Gur, I., Fromer, N.A., Geiger, M.L. and Alivisatos, A.P., (2005), Air , stable all-Inorganic nanocrystal solar cells processed from solution, *Science* 310, 462.
- [7]. Khandelwal, A., Jena, D., Grebinski, J.W., Hull, K.L. and Kuno, M.K., (2006), Ultra thin CdSe nanowire FETs and their optical properties, *J. Elect. Mater.* 35, 170.
- [8]. Pan, A., Zhou, W., Leong, E.S.P., Liu, R., Chin, A.H., Zou, B. and Ning, C.Z., (2009), Continuous alloy-Composition spatial grading and superbroad wavelength –Tunable nanowire lasers on a single chip, *Nano Lett* 9, 781,(2009).
- [9]. Piccione, B., Van Vugt, L.K. and Agarwal, R.,(2010), Propagation loss spectroscopy on single nanowire active waveguides, *Nano Lett.* 10, 2251.
- [10]. Van Vugt, L.K., Piccione B., Cho, C., Aspetti, C., Wirshba A.D. and Agarwal, R., (2011), Variable temperature spectroscopy of as-grown and passivated CdS nanowire optical waveguide cavities, *J. Phys. Chem. A* 115, 3827.
- [11]. Ma, R.M., Dai, L., Huo, H.B., Xu, W.J. and Qin, G.G., (2007), High-Performance logic circuits constructed on single CdS nanowires”, *Nano Lett.* 7, 3300.
- [12]. Zhang, Y., Tang, Y., Lee, K. and Ouyang, M., (2008), Catalytic and catalyst-free synthesis of CdSe nanostructures with single-source molecular precursor and related device application, *Nano Lett.* 9, 437.
- [13]. Debaets, J., Vanfl J. eteren Derycke, E., Doutrelaigne, J., Vancalster, A. and Devisschere P., (1990), High-voltage polycrystalline CdSe TFTs, *IEEE Trans. Electron. Dev.* 37, 636.
- [14]. Erwin, S.C., Zu, L. J., Haftel, M. I., Efros, A.L., Kennedy T.A. and Norris D.J., (2005), Doping semiconductor nanocrystals, *Nature* 436, 91.
- [15]. Huang, Y., Duan, X.F. and Lieber C.M.,(2005), Nanowires for integrated multicolor nanophotonics, *Small* 1, 142.

- [16]. Cho, C.H., Aspetti C.O, Turk M.E., Kikkawa, J.M., Nam S.W. and Agarwal, R., (2011), Tailoring hot-exciton emission and lifetimes in semiconducting nanowires via whispering-gallery nanocavity plasmons, *Nat. Mater.* 10, 669.
- [17]. Achermann, M., Petruska, M.A., Kos, S., Smith, D.L., Koleske, D.D. and Klimov, V.I., (2004), Energy-transfer pumping of semiconductor nanocrystals using an epitaxial quantum well, *Nature* 429, 642.
- [18]. Kang, S.H., Huh, H.H., Son, K.C., Lee, C.S., Kim, K.H., Huh, C. and Kim, E.T., (2009), Light emitting diode applications of colloidal CdSe/ZnS quantum dots embedded in $\text{TiO}_{2-\delta}$ thin film, *Pyhsica Status Solidi B* 246, 889.
- [19] Yang, Q., Guo, X., Wang, W.H., Zhang, Y., Xu, S., Lien, D.H. and Wang, Z.L., (2010), Enhancing Sensitivity of a single ZnO micro-/nanowire photodetector by piezo-phototronic effect, *ACS Nano* 4, 6285.
- [20]. Erat, S., Metin H., Ari, M. and Bozoklu, M., (2008), Characterization of CdSe films prepared by chemical bath deposition method, *J. Of. Optoelec. and Ad. Materials: Rapid Communications*, Vol.2 92-98.
- [21]. Erat, S., Metin, H. And Ari, M., (2008), Influence of the annealing in nitrogen atmosphere on the Xrd, Edx, Sem and electrical properties of chemical bath deposited CdSe thin films, *Materials chemistry and physics*. Vol.111 114-120.
- [22].Kale R.B. and Lokhande, C.D., (2004), Influence of air annealing on the structural, optical and electrical properties of chemically deposited CdSe nano-crystallites, *Applied Surface Science*, 223, 343-351.
- [23]. Kale R. B. and Lu, S.H., (2015), Air annealing induced transformation of cubic CdSe microspheres into hexagonal nanorods and micro-pyramids, *Journal of Alloys and Compounds*, 640, 504-510.
- [24]. Zhao, Y., Yan, Z., Liu, J. and Wei, A., (2013), Synthesis and characterization of CdSe nanocrystalline thin films deposited by chemical bath deposition, *Materials Science in Semiconductor Processing*. 16, 1592-1598.
- [25]. Purohit, A., Chander, S., Nehra, S.P., Dhaka, M.S., (2015), Effect of air annealing on structural, optical, morphological and electrical properties of thermally evaporated CdSe thin films, *Physica E*. 69, 342-348.
- [26]. Portillo-Moreno, O., Lozada-Morales, R., Rubin-Falfan, M., Perez-Alvarez, J.A., Zelaya-Angel, O., Banos-Lopez, L., (2000), Phase transformation on CdSe thin films under annealing in $\text{Ar}+\text{Se}_2$ atmosphere, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61, 1751-1754.
- [27]. Köksal, F., Köseoğlu, R., (2014), *Nanobilim ve Nanoteknoloji*, Ankara:Nobel.
- [28]. Soga, T.,(2013), *Güneş Enerjisi Dönüşümü için Nanoyapıdaki Materyaller*, (B., Kılıç, Çev.) Ankara:Nobel

- [29]. Sönmezoğlu, S.; Koç, M.; Akın S., (2012), İnce Film Üretim Teknikleri, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 28(5), 389-401.
- [30]. Erat, S., (2007), Kimyasal Depolama Yöntemiyle Elde Edilen CdSe İnce Filmlerinin Optik Özellikleri ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin
- [31]. Khomane, A.S., (2011), Structural and optical characterizations of chemically deposited cadmium selenide thin films *Materials Research Bulletin*. 46, 1600-3
- [32]. Singh, A.K., Deo, S.R., Tholl, G.S., Singh R.S., Katre Y.R, Gupta, A.,(2011), Synth. React. Inorg. Metal-Org. Nano-Metal Chem. 41(10), 1346.
- [33]. Gubur Metin H., Septekin, F., Alpdoğan, S.,(2015), CdSe nanowires grown by using chemical bath deposition, *Journal of the Korean Physical Society*, 67(7), 1222-1227.
- [34]. Gubur Metin H., Septekin, F., Alpdoğan S., Şahan, B., Kesik Zeyrek, B., (2016), Structural properties of CdSe corn-like nanowires grown by chemical bath deposition, *Journal of Materials Science, Materials in Electronics*, 27, 7640-7645.
- [35]. H. Metin Gubur, F. Septekin, S. Alpdogan, S. İldan Özmen," Effect of Annealing Temperature on the CdSe/FTO (SnO₂:F) Nanowires Grown by Chemical Bath Deposition" İnceleme.
- [36]. Metin, H., Erat, S., Ari, M., Bozoklu, M. (2008). Characterization of CdSe films prepared by chemical bath deposition method. *Optoelectronics and Advanced Materials*, 2(2), 92-98.
- [37]. Bakiyaraj, G. and Dhanasekaran, R., (2012), Effect of annealing on the properties of chemical bath deposited nanorods of CdSe thin films *Cryst. Res. Technol.* 9, 960-66
- [38]. 20 Şubat 2017 tarihinde <http://en.wikipedia.org/wiki/Nanowire> adresinden erişildi.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı :Fethiye SEPT EKİN GÖRMÜŞ

Doğum Tarihi :22.07.1988

E-mail :fethiye-septekin@hotmail.com

Öğrenim Durumu :

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Fizik Öğretmeliği	Dicle Üniversitesi	2007-2012
Lisans	Kamu Yönetimi	Anadolu Üniversitesi	2009-2017
Yüksek lisans	Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler	Mersin Üniversitesi	2012-2018

Görevler :

Görev Ünvanı	Görev Yeri	Yıl

ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

Makaleler

1. H. Metin Gubur, F. Septekin, S. Alpdogan, " CdSe Nanowires Grown by Using Chemical Bath Deposition", Journal of the Korean Physical Society, **67** 7 1222-1227 (2015).
1. H. Metin Gubur, F. Septekin, S. Alpdogan, B. Sahan, B. Kesik Zeyrek, "Structural properties of CdSe corn-like nanowires grown by chemical bath deposition", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, **27** 7640-7645 (2016).
2. H. Metin Gubur, F. Septekin, S. Alpdogan, S. İldan Özmen, " Effect of Annealing Temperature on the CdSe/FTO (SnO₂:F) Nanowires Grown by Chemical Bath Deposition" İnceleme.

Sözlü bildiriler

- 1 . H. Metin Gubür, F. Septekin ve S. Alpdogan, "Characterization of CdSe thin Films Deposited by CBD on Different Substrate", TFD 31. Uluslararası Fizik Kongresi, 21-24 July 2014.

2. H. Metin Gbr, F. Septekin ve S. Alpdoğan, "Effect of Annealing Temperature on the CdSe/FTO Corn-like Nanowires Grown by Chemical Bath Deposition", 1st International Mediterranean Science and Engineering Congress (IMSEC 2016), 26-28 October 2016.

3. Gbr Metin, H., Alpdoğan, S.; İldan zmen, S.; Septekin, F., Kimyasal Depolama Yöntemi ile Elde Edilen CdSe / FTO (SnO₂: F) -CdSe / Cam Mısırbenzeri Nanotellerde Tavlama Sıcaklığının Karşılaştırılması. 4 th International Conference on Materials Science and Nanotechnology For Next 3/9 Generation, 2017-06-27, 2017-06-30, Sarejevo, Bosna Hersek, 2017.

Posterler

1. H. Metin Gbr, S. Alpdogan, F. Septekin, "Influence of the annealing in nitrogen atmosphere on the Cadmium Selenide thin films", 1st International Mediterranean Science and Engineering Congress (IMSEC 2016),26-28 October 2016.