

CdS, CdO ve ZnO Yarıiletken Nanoyapılarının
Boyut Kontrollü Üretimi ve Karakterizasyonu

Nilgün Orhan

DOKTORA TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Temmuz 2012

The Characterization and the Size Controlled Production of
CdS, CdO and ZnO Semiconductor Nanostructures

Nilgün Orhan

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Physics

July 2012

CdS, CdO ve ZnO Yarıiletken Nanoyapılarının
Boyut Kontrollü Üretimi ve Karakterizasyonu

Nilgün Orhan

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Fizik Anabilim Dalı
Katıhal Fiziği Bilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof.Dr.M.Celalettin Baykul

Temmuz 2012

ONAY

Fizik Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Nilgün Orhan'ın DOKTORA tezi olarak hazırladığı “CdS, CdO ve ZnO Yarıiletken Nanoyapılarının Boyut Kontrollü Üretimi ve Karakterizasyonu” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Prof.Dr.M.Celalettin Baykul

İkinci Danışman : -

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof.Dr.M.Celalettin Baykul

Üye : Prof.Dr.H.Hüseyin Erkaya

Üye : Prof.Dr.Mustafa Anık

Üye : Doç.Dr.M. Ramis Öksüzoğlu

Üye : Yrd.Doç.Dr.Erol Taşal

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Nanometre ölçeğinde yarıiletken materyallerin eşsiz özellikleri ve gelişmiş performansı boyutlarına bağlı olarak değişir. Bu nedenle tane boyutuna bağlı olarak materyallerin optik, yapısal, morfolojik özelliklerinin değişimi üzerine çalışmalar son derece önemlidir. Bu çalışmada ışık yayıcı diyotlar, fotodetektörler, fototransistörler, güneş pilleri, gaz sensörleri gibi elektronik ve optoelektronik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan CdS, CdO ve ZnO yarıiletken bileşikleri sırasıyla kimyasal banyoda büyütme (KBB) ve elektrokimyasal büyütme (EB) teknikleri kullanılarak cam alt tabanlar üzerine boyut kontrollü üretilmiştir. Elde edilen nanoyapılı filmlerin optik, yapısal, yüzey morfolojik özellikleri ve kompozisyon analizleri sırasıyla UV-vis (Ultraviolet-visible spectroscopy), XRD (X-Ray Diffraction-X-ışını kırınımı), SEM (Scanning Electron Microscope-Taramalı Elektron Mikroskobu), AFM (Atomic Force Microscope-Atomik Kuvvet Mikroskobu) ve EDS (Energy Dispersive Spectroscopy-Enerji Dağılımlı Spektroskopi) ile incelenmiştir. CdS filmlerinin tane boyutunu kontrol etmek için iki yaklaşım denenmiştir. İlkinde banyo sıcaklıkları değiştirilmiştir. İkincisinde KBB tekniği modifiye edilmiştir. Argon-iyon lazer demeti modifikasyon için kullanılmıştır. Yapılan analizler neticesinde, banyo sıcaklığının artmasıyla filmlerin tane boyutları artarken, yasak enerji aralıkları azalmıştır. Lazer etkisi ile üretilen filmlerde ise lazer demetinin gücünün artmasıyla filmlerin tane boyutları azalırken, yasak enerji aralıkları artmıştır. CdO ve ZnO filmlerinde tane boyutunu kontrol etmek için galvanostatik teknikle farklı akımlar uygulanarak çekirdek tabakası oluşturulmuş ve bu çekirdek tabakası üzerine potansiyostatik teknikle film üretimi gerçekleştirilmiştir. Filmlerin tane boyutu üzerine çekirdek tabakasının etkisi incelenmiştir. CdO ve ZnO filmlerinde çekirdek tabakası ve çekirdek tabakası oluşturmak için uygulanan akımın artması alt taban üzerinde oluşan kristallerin yoğunluğunun artmasına, tane boyutlarının azalmasına neden olmuştur.

Anahtar Kelimeler: CdS, CdO, ZnO, KBB, EB, Argon-iyon lazer, elektrokimyasal büyütme tekniği, kimyasal banyoda büyütme tekniği

SUMMARY

The unique properties and improved performances of nanometer scale semiconductor materials vary depending on their size. Therefore, studies on the exchange of optical, structural and morphological properties of materials depending on the grain size are extremely important. In this study, CdS, CdO and ZnO semiconductor compounds commonly used in electronic and optoelectronic applications such as light emitting diodes, photodetectors, phototransistors, solar cells, gas sensors were produced the size controlled on glass substrates using chemical bath deposition (CBD) and electrochemical deposition (ED) techniques, respectively. The optical, structural, and surface morphological properties and analysis of composition of obtained nanostructured films were investigated by using UV (Ultraviolet-visible spectroscopy), XRD (X-Ray Diffraction), SEM (Scanning Electron Microscope), AFM (Atomic Force Microscope) and EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), respectively. In order to control the grain size of the CdS films, two different approaches were tried. First, bath temperatures were varied. Second, CBD technique was modified. The Argon-ion laser beam was used for the modification. Analyzes showed that increase of the bath temperature decreased the energy band gaps while the grain sizes of films increased. For the films produced by the effect of the laser beam, increasing the power of the laser increased the energy band gaps while decreasing the grain size of the films. In order to control the grain size of the CdO and ZnO films, a seed layer was constructed with galvanostatic technique by using various currents and then a film was produced on this seed layer with potentiostatic technique. The effect of seed layer on the grain size of the films was investigated. It was concluded from analyzes that for CdO and ZnO films, using the seed layer and increasing the current to produce the seed layer caused an increase in the density of the crystals accumulated on substrate and decrease the grain size of films.

Keywords: CdS, CdO, ZnO, CBD, ED, Argon-ion laser, chemical bath deposition, electrochemical deposition

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, bana danışmanlık ederek bilimsel katkılarını ve tecrübelerini esirgemeyen, çalışmalarım sırasında her türlü olanağı sağlayan sayın hocam Prof.Dr.M.Celalettin BAYKUL'a

Deneysel çalışmalarım esnasında laboratuvar imkanlarından yararlanmamı sağlayan Osmangazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Prof.Dr.Mustafa ANIK ve Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Yrd.Doç.Dr.Erol TAŞAL'a

Tez çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Mustafa ARIKEL ve Bilecik Üniversitesi Meslek Yüksek Okulu Öğretim Görevlisi Barış ALTIOKKA'ya

Bana her zaman sabır ve anlayış gösterip, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen Annem'e, Babam'a, ablam Meral ORHAN'a ve tüm aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY.....	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ	1
1.1 Nanobilim ve Nanoteknoloji	3
1.2 Nanoparçacıklar ve Nanomateryaller.....	5
1.3 Boyut Etkisi.....	8
1.3.1 Yapısal Özellikler.....	9
1.3.2 Optik Özellikler.....	10
2. II-VI YARIİLETKEN VE YARIİLETKEN OKSİT BİLEŞİKLER.....	14
2.1 Kadmiyum Sülfür (CdS).....	15
2.2 Kadmiyum Oksit (CdO).....	17
2.3 Çinko Oksit (ZnO).....	18
3. DENEYSEL TEKNİKLER.....	22
3.1 Kimyasal Banyoda Büyütme (KBB) Tekniği.....	22
3.1.1 Homojen Çekirdeklenme.....	23
3.1.2 Heterojen Çekirdeklenme.....	24
3.1.3 İyon-İyon Mekanizması.....	24
3.1.4 Küme-Küme Mekanizması.....	26
3.1.5 Kristalin Büyümesi ve Parçacık Boyut Dağılımı.....	27

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.2 Elektrokimyasal Büyütme (EB) Tekniği.....	30
3.2.1 Elektrokimyasal Hücre ve Elektrotlar.....	33
3.2.2 Potansiyostatik Teknik.....	36
3.2.3 Galvanostatik Teknik.....	37
3.2.4 Dönüşümlü Voltametri.....	38
3.3 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).....	40
3.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	41
3.5 Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi (EDS).....	42
3.6 X-Işını Kırınımı (XRD).....	42
4. CdS NANOYAPILI FİLMLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU...	43
4.1 CdS Nanoyapılı Filmlerin KBB Tekniği ile Üretimi.....	43
4.2 CdS Nanoyapılı Filmlerin Optik Özellikleri.....	49
4.3 CdS Nanoyapılı Filmlerin X-Işını Analizleri.....	62
4.4 CdS Nanoyapılı Filmlerin SEM ve EDS Analizi.....	64
4.5 CdS Nanoyapılı Filmlerin AFM Analizi.....	76
5. CdO NANOYAPILI FİLMLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU...	94
5.1 CdO Nanoyapılı Filmlerin EB Tekniği ile Üretimi.....	94
5.2 CdO Nanoyapılı Filmlerin Optik Özellikleri.....	99
5.3 CdO Nanoyapılı Filmlerin X-Işını Analizleri.....	102
5.4 CdO Nanoyapılı Filmlerin SEM ve EDS Analizi.....	104
6. ZnO NANOYAPILI FİLMLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU...	108
6.1 ZnO Nanoyapılı Filmlerin EB Tekniği ile Üretimi.....	108

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
6.2 ZnO Nanoyapılı Filmlerin Optik Özellikleri.....	114
6.3 ZnO Nanoyapılı Filmlerin X-Işını Analizleri.....	118
6.4 ZnO Nanoyapılı Filmlerin SEM ve EDS Analizi.....	120
6.5 ZnO Nanoyapılı Filmlerin AFM Analizi.....	129
7. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	143
7.1 CdS İçin Sonuç ve Tartışma.....	143
7.2 CdO İçin Sonuç ve Tartışma.....	145
7.3 ZnO İçin Sonuç ve Tartışma.....	146
8. KAYNAKLAR DİZİNİ.....	149
ÖZGEÇMİŞ.....	158

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Klasik malzemeler, top-down prosesi ile elde edilir. İstenilen ürün, mekanik ya da kimyasal proses tarafından üretilir (Vollath, 2008).....	6
1.2 Nanoteknolojiler genellikle bottom-up prosesi ile bağlantılıdır ve yapı blokları olarak atomlar ya da moleküllerin kullanımı tarafından karakterize edilir (Vollath, 2008).....	7
1.3 (a)Bulk materyal, (b)ince film, (c)nanotel ve (d)nanokristallerin elektronik konfigürasyonları (Cao, 2004).....	11
1.4 Nanoparçacıklar ve bulk materyallerin enerji durumları ile yasak enerji aralıkları arasındaki ilişki (Buhro and Colvin, 2003).....	12
3.1 Bireysel parçacıkların (a) kümelenme, (b) birleşmesi(Hodes, 2003).....	29
3.2 Farklı KBB büyüme mekanizmaları için alt taban üzerinde, (a) iyon-iyon, (b) küme -küme, (c) iyon-iyon ve küme-küme film oluşum durumları (Froment and Lincot, 1995).....	29
3.3 İki elektrotlu elektroliz hücresi(Skoog et al., 1998).....	34
3.4 Potansiyostatik ölçümlerde kullanılan cihazın sistematik diyagramı(Paunovic and Schlesinder, 2006).....	36
3.5 Potansiyostatik elektroliz boyunca akımın zamanla değişimi(Paunovic and Schlesinder, 2006).....	37
3.6 Galvanostatik ölçümlerde kullanılan cihazın sistematik diyagramı(Paunovic and Schlesinder, 2006).....	37
3.7 Galvanostatik elektroliz boyunca voltajın zamanla değişimi(Paunovic and Schlesinder, 2006).....	38
3.8 Tersinir redoks prosesinin sistematik dönüşümlü voltamogramı(Wang, 2000)....	40
4.1 KBB tekniğinin şematik diyagramı.....	44
4.2 Argon-iyon lazer destekli KBB tekniğinin şematik diyagramı.....	44

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.3 $T_1=70^\circ\text{C}$, $T_2=80^\circ\text{C}$, $T_3=90^\circ\text{C}$ olmak üzere üç farklı banyo sıcaklığında CdS filmlerinin üretilmesi için akış şeması.....	46
4.4 $W_1=150$ mW, $W_2=250$ mW ve $W_3=400$ mW olmak üzere üç farklı güçte lazer desteği ile CdS filmlerinin üretilmesi için akış şeması.....	47
4.5 Farklı banyo sıcaklıklarında üretilen CdS filmlerinin absorpsiyon grafiği.....	50
4.6 Farklı banyo sıcaklıklarında üretilen CdS filmlerinin geçirgenlik grafiği.....	50
4.7 Farklı banyo sıcaklıklarında üretilen CdS filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ grafiği.....	52
4.8 Banyo sıcaklığına karşı yasak enerji aralığının değişimi.....	53
4.9 Farklı güçte lazer etkisi ile üretilen CdS filmlerin absorpsiyon grafiği.....	54
4.10 Farklı güçte lazer etkisi ile üretilen CdS filmlerinin geçirgenlik grafiği.....	54
4.11 Farklı güçte lazer etkisi ile üretilen CdS filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ grafiği.....	55
4.12 Lazer demetinin gücüne karşı yasak enerji aralığının değişimi.....	56
4.13 $T_1=70^\circ\text{C}$ banyo sıcaklığında üretilen CdS filminin optik absorpsiyon spektrası Kesik çizgili eğri Elliott-Toyozawa teorisi ile hesaplanan en uygun eğridir.....	58
4.14 $T_2=80^\circ\text{C}$ banyo sıcaklığında üretilen CdS filminin optik absorpsiyon spektrası.....	58
4.15 $T_3=90^\circ\text{C}$ banyo sıcaklığında üretilen CdS filminin optik absorpsiyon spektrası.....	59
4.16 $W_1=150$ mW lazer etkisi ile üretilen CdS filminin optik absorpsiyon spektrası Kesik çizgili eğri Elliott-Toyozawa teorisi ile hesaplanan en uygun eğridir.....	60
4.17 $W_2=250$ mW lazer etkisi ile üretilen CdS filminin optik absorpsiyon spektrası.....	60
4.18 $W_3=400$ mW lazer etkisi ile üretilen CdS filminin optik absorpsiyon spektrası.....	61

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.19 (a)70°C, (b) 80°C ve (c) 90°C banyo sıcaklığında üretilen CdS filmlerinin XRD grafiği.....	63
4.20 (a) 150 mW, (b) 250 mW ve (c) 400 mW lazer etkisi ile üretilen CdS filmlerinin XRD grafiği.....	64
4.21 $T_1=70^\circ\text{C}$ 'de üretilen CdS filminin SEM görüntüsü.....	66
4.22 $T_1=70^\circ\text{C}$ banyo sıcaklığında üretilen CdS filminin EDS spektrumu 1.....	66
4.23 $T_1=70^\circ\text{C}$ banyo sıcaklığında üretilen CdS filminin EDS spektrumu 2.....	67
4.24 $T_2=80^\circ\text{C}$ 'de üretilen CdS filminin SEM görüntüsü.....	67
4.25 $T_2=80^\circ\text{C}$ banyo sıcaklığında üretilen CdS filminin EDS spektrumu 1.....	68
4.26 $T_2=80^\circ\text{C}$ banyo sıcaklığında üretilen CdS filminin EDS spektrumu 2.....	68
4.27 $T_3=90^\circ\text{C}$ 'de üretilen CdS filminin SEM görüntüsü.....	69
4.28 $T_3=90^\circ\text{C}$ banyo sıcaklığında üretilen CdS filminin EDS spektrumu 1.....	69
4.29 $T_3=90^\circ\text{C}$ banyo sıcaklığında üretilen CdS filminin EDS spektrumu 2.....	70
4.30 $W_1=150\text{ mW}$ lazer etkisi ile üretilen CdS filminin SEM görüntüsü.....	71
4.31 $W_1=150\text{ mW}$ lazer etkisi ile üretilen CdS filminin EDS spektrumu 1.....	72
4.32 $W_1=150\text{ Mw}$ lazer etkisiyle üretilen CdS filminin EDS spektrumu 2.....	72
4.33 $W_2=250\text{ mW}$ lazer etkisi ile üretilen CdS filminin SEM görüntüsü.....	73
4.34 $W_2=250\text{ mW}$ lazer etkisi ile üretilen CdS filminin EDS spektrumu 1.....	73
4.35 $W_2=250\text{ mW}$ lazer etkisi ile üretilen CdS filminin EDS spektrumu 2.....	74
4.36 $W_3=400\text{ mW}$ lazer etkisi ile üretilen CdS filminin SEM görüntüsü.....	74
4.37 $W_3=400\text{ mW}$ lazer etkisi ile üretilen CdS filminin EDS spektrumu 1.....	75

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.38 $W_3=400$ mW lazer etkisi ile üretilen CdS filminin EDS spektrumu 2.....	75
4.39 $T_1=70^\circ\text{C}$ banyo sıcaklığında üretilen CdS filminin, (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu AFM görüntüsü.....	77
4.40 $T_1= 70^\circ\text{C}$ banyo sıcaklığında üretilen CdS filminin tane boyutu dağılımı.....	78
4.41 $T_2=80^\circ\text{C}$ banyo sıcaklığında üretilen CdS filminin, (a) iki boyutlu (b) üç boyutlu AFM görüntüsü.....	79
4.42 $T_2= 80^\circ\text{C}$ banyo sıcaklığında üretilen CdS filminin tane boyutu dağılımı.....	80
4.43 $T_3=90^\circ\text{C}$ banyo sıcaklığında üretilen CdS filminin, (a) iki boyutlu (b) üç boyutlu AFM görüntüsü.....	81
4.44 $T_3= 90^\circ\text{C}$ banyo sıcaklığında üretilen CdS filminin tane boyutu dağılımı.....	82
4.45 Banyo sıcaklığına karşı tane boyutu değişimi.....	84
4.46 Tane boyutuna karşı yasak enerji aralığı değişimi.....	84
4.47 $W_1=150$ mW lazer etkisi ile üretilen CdS filminin, (a) iki boyutlu (b) üç boyutlu AFM görüntüsü.....	85
4.48 $W_1=150\text{mW}$ lazer etkisi ile üretilen CdS filminin tane boyutu dağılımı.....	86
4.49 $W_2=250\text{mW}$ lazer etkisi ile üretilen CdS filminin, (a) iki boyutlu (b) üç boyutlu AFM görüntüsü.....	87
4.50 $W_2=250\text{mW}$ lazer etkisi ile üretilen CdS filminin tane boyutu dağılımı.....	88
4.51 $W_3=400\text{mW}$ lazer etkisi ile üretilen CdS filminin (a) iki boyutlu (b) üç boyutlu AFM görüntüsü.....	89
4.52 $W_1=400$ mW lazer etkisiyle üretilen CdS filminin tane boyutu dağılımı.....	90
4.53 Lazer demet gücüne karşı tane boyutu değişimi.....	92

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.54 Tane boyutuna karşı yasak enerji aralığının değişimi.....	92
4.55 CdS filmlerinin tane boyutuna karşı yasak enerji aralığı grafiği.....	93
5.1 EB tekniğinde kullanılan üç elektrotlu hücrenin şematik diyagramı.....	94
5.2 CdO filmlerinin EB tekniği ile üretilmesi için akış şeması.....	96
5.3 CdO filmin CV eğrisi. Oklar tarama yönünü göstermektedir.....	98
5.4 CdO filmlerinin absorpsiyon grafiği.....	100
5.5 CdO filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ grafiği.....	101
5.6 (a)Çekirdek tabakası olmadan,(b) -600 μ A, (c) -800 μ A çekirdek tabakası ile üretilen CdO filmlerinin XRD grafikleri.....	103
5.7 Çekirdek tabakası olmadan üretilen CdO filminin SEM görüntüsü.....	105
5.8 Çekirdek tabakası olmadan üretilen CdO filminin EDS spektrumu.....	105
5.9 -600 μ A çekirdek tabakası ile üretilen CdO filminin SEM görüntüsü.....	106
5.10 -600 μ A çekirdek tabakası ile üretilen CdO filminin EDS spektrumu.....	106
5.11 -800 μ A çekirdek tabakası ile üretilen CdO filminin SEM görüntüsü.....	107
5.12 -800 μ A çekirdek tabakası ile üretilen CdO filminin EDS spektrumu.....	107
6.1 ZnO filmlerinin EB tekniği ile üretilmesi için akış şeması.....	110
6.2 ZnO filminin CV eğrisi. Oklar tarama yönünü göstermektedir.....	112
6.3 I.grup ZnO filmlerinin absorpsiyon grafiği.....	114
6.4 I.grup ZnO filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ grafiği.....	115
6.5 II.grup ZnO filmlerinin absorpsiyon grafiği.....	116

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.6 II.grup ZnO filmlerinin $(\alpha hv)^2 \sim hv$ değişim grafiği.....	117
6.7 (a) Çekirdek tabakası olmadan,(b) -1.0mA, (c) -2.0mA çekirdek tabakası ile üretilen I.grup ZnO filmlerinin XRD grafikleri.....	119
6.8 (a) Çekirdek tabakası olmadan,(b) -1.5mA, (c) -2.0mA çekirdek tabakası ile üretilen II.grup ZnO filmlerinin XRD grafikleri.....	120
6.9 Çekirdek tabakası olmadan üretilen I.grup ZnO filminin SEM görüntüsü.....	122
6.10 Çekirdek tabakası olmadan üretilen I.grup ZnO filminin EDS spektrumu.....	122
6.11 -1.0 mA çekirdek tabakası ile üretilen I.grup ZnO filmini SEM görüntüsü.....	123
6.12 -1.0 mA çekirdek tabakası ile üretilen I.grup ZnO filminin EDS spektrumu.....	123
6.13 -2.0 mA çekirdek tabakası ile üretilen I.grup ZnO filminin SEM görüntüsü.....	124
6.14 -2.0 mA çekirdek tabakası ile üretilen I.grup ZnO filminin EDS spektrumu.....	124
6.15 Çekirdek tabakası olmadan üretilen II.grup ZnO filminin SEM görüntüsü.....	126
6.16 Çekirdek tabakası olmadan üretilen II.grup ZnO filminin EDS spektrumu.....	126
6.17 -1.5 mA çekirdek takası ile üretilen II.grup ZnO filminin SEM görüntüsü.....	127
6.18 -1.5 mA çekirdek takası ile üretilen II.grup ZnO filminin EDS spektrumu.....	127
6.19 -2.0 mA çekirdek takası ile üretilen II.grup ZnO filminin SEM görüntüsü.....	128
6.20 -2.0 mA çekirdek tabakası ile üretilen II.grup ZnO filminin EDS spektrumu.....	128
6.21 Çekirdek tabakası olmadan üretilen I.grup ZnO filminin (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu AFM görüntüsü.....	130
6.22 Çekirdek tabakası olmadan üretilen I.grup ZnO filminde rod çap dağılımı.....	130
6.23 -1.0 mA çekirdek tabakası ile üretilen I.grup ZnO filminin (a) iki boyutlu (b) üç boyutlu AFM görüntüsü.....	132

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.24 -1.0 mA çekirdek tabakası ile üretilen I.grup ZnO filminde rod çap dağılımı.....	132
6.25 -2.0 mA çekirdek tabakası ile üretilen I.grup ZnO filminin (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu AFM görüntüsü.....	134
6.26 -2.0 mA çekirdek tabakası ile üretilen I.grup ZnO filminde rod çap dağılımı.....	134
6.27 Çekirdek tabakası olmadan üretilen II.grup ZnO filminin (a) iki boyutlu (b)üç boyutlu AFM görüntüsü.....	136
6.28 Çekirdek tabakası olmadan üretilen II. grup ZnO filminde rod çap dağılımı.....	137
6.29 -1.5 mA çekirdek tabakası ile üretilen II. grup ZnO filminin (a) iki boyutlu (b)üç boyutlu AFM görüntüsü.....	138
6.30 -1.5 mA çekirdek tabakası ile üretilen II. grup ZnO filminde rod çap dağılımı...	139
6.31 -2.0 mA çekirdek tabakası ile üretilen II. grup ZnO filminin (a) iki boyutlu, (b)üç boyutlu AFM görüntüsü.....	140
6.32 -2.0 mA çekirdek tabakası ile üretilen II. grup ZnO filminde rod çap dağılımı....	141

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Farklı boyutlara sahip nanomateryaller (Rao et al., 2004).....	6
4.1 Farklı banyo sıcaklıklarında üretilen CdS filmlerinin yasak enerji aralıkları.....	52
4.2 Farklı güçte lazer etkisi ile üretilen CdS filmlerinin yasak enerji aralıkları.....	56
4.3 Farklı banyo sıcaklığında üretilen CdS filmlerinin yasak enerji aralıkları ve eksiton bağlanma enerjileri.....	59
4.4 Farklı güçlerde lazer etkisi ile üretilen CdS filmlerinin yasak enerji aralıkları ve eksiton bağlanma enerjileri.....	61
4.5 Farklı banyo sıcaklıklarında üretilen CdS filmlerinin AFM analiz sonuçları ve yasak enerji aralıkları.....	82
4.6 Farklı güçlerde lazer etkisi ile üretilen CdS filmlerinin, AFM analiz sonuçları ve yasak enerji aralıkları.....	90
5.1 CdO filmlerinin üretilmesinde kullanılan deneysel parametreler.....	97
5.2 CdO filmleri için Faraday yasasından hesaplanan film kalınlıkları.....	99
5.3 CdO filmlerinin yasak enerji aralıkları.....	101
5.4 CdO filmlerinin XRD cihazından elde edilen kristalit büyüklüğü ve yasak enerji aralıkları.....	103
6.1 ZnO filmlerinin üretilmesinde kullanılan deneysel parametreler.....	109
6.2 ZnO filmleri için Faraday yasasından hesaplanan film kalınlıkları.....	113
6.3 I.grup ZnO filmlerinin yasak enerji aralıkları.....	115
6.4 II.grup ZnO filmlerinin yasak enerji aralıkları.....	117
6.5 I.grup ZnO filmlerinin AFM analiz sonuçları ve yasak enerji aralıkları.....	135
6.6 II. grup ZnO filmlerinin AFM analiz sonuçları ve yasak enerji aralıkları.....	141

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
α	Absorpsiyon katsayısı
i	Akım
A	Amper
E^{red}	Anodik pik potansiyeli
i^{red}	Anodik pik akımı
ΔE_{bulk}	Bulk materyalin yasak enerji aralığı
C	Coulomp
K_{sp}	Çözünürlük çarpanı
λ	Dalga boyu
Γ_i	Eksiton yoğunluk hallerinin genişliği
E_{exc}	Eksiton bağlanma enerjisi
N	Elektron sayısı
eV	Elektron volt
δ	Enerji seviyeleri arasındaki aralık
R	Evrensel gaz sabiti
F	Faraday sabiti
E_{F}	Fermi enerjisi
ν	Frekans
$h\nu$	Foton enerjisi
i^{ox}	Katodik pik akımı
E^{ox}	Katodik pik potansiyeli
θ	Kırınım açısı
m	Metre
μm	Mikrometre
meV	Milielektron volt

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
ms	Milisaniye
mW	Miliwat
M_A	Molekül kütlesi
M	Molar
nm	Nanometre
ΔE_{nano}	Nanoparçacıkların yasak enerji aralığı
$\Omega \cdot \text{cm}$	Ohm.santimetre
h	Plank sabiti
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
cm	Santimetre
T	Sıcaklık
α_{∞}	Sürekli spektrum durumlarının absorpsiyon katsayısı
d	Tabaka kalınlığı
V	Volt
E_g	Yasak enerji aralığı
ρ	Yoğunluk
%T	Yüzde geçirgenlik
t	Zaman
R_y^*	1s eksitonunun bağlanma enerjisi
α_i	1s eksiton hallerinin absorpsiyon katsayısı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
ÇE	Çalışma elektrotu
SCE	Doygun kalomel elektrot
EB	Elektrokimyasal büyütme
ITO	İndiyum kalay oksit
KE	Karşı elektrot
KBB	Kimyasal banyoda büyütme
RE	Referans elektrot
SHE	Standart hidrojen elektrot
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SPM	Taramalı prop mikroskobu
STM	Taramalı tünelleme mikroskobu
TEM	Transimiyon elektron mikroskobu

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Yarıiletken teknolojisi, Si ve Ge gibi elementel yarıiletkenlerden, III-V ve II-VI grubu ikili ve üçlü yarıiletken alaşımlara doğru hızlı bir şekilde ilerleme göstermiştir. Yarıiletken materyallerin sahip olduğu özellikler, teknolojinin birçok alanını etkileyen çeşitli elektronik ve optoelektronik cihazların gelişmesine yol açmıştır.

II-VI yarıiletken teknolojisi üzerine 50'li ve 60'lı yıllardaki ilk çalışmalar, CdS, CdSe, ZnS ve ZnSe gibi II-VI grubu bulk (yığın) kristallerin sahip olduğu lüminesans özellikleri üzerine yapılmıştır. 70'li ve 80'li yıllarda ve 90'ların bir kısmında, II-VI teknolojisinin odak noktası, bulk CdTe, CdZnTe ve kızılötesi algılama için HgCdTe üzerinedir. 90'lı yılların sonundan bu zamana kadar II-VI materyallerin, opto-elektronik, elektro-optik, lineer olmayan(non-lineer) optik cihazlarda ve gama ile x-ray detektörlerinde geniş bir uygulama alanına sahip olduğu anlaşılmıştır (Trivedi et al., 2008). II-VI yarıiletken alaşımların en önemli özelliklerinden biri, optik dedektörler, optik kaynaklar ve diğer optoelektronik cihazlarda spektral çeşitliliği etkileyen yasak enerji aralıklarının istenildiği gibi kontrol edilebilmesidir.

Son yıllarda, nanometre boyutundaki yarıiletken kristaller, bu boyutlara inildikçe sahip oldukları önemli lineer olmayan optik özellikler, lüminesans özellikleri, kuantum boyut etkisi ve diğer önemli fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı hızla büyüyen bir araştırma alanı olmuştur (Cha et al.,2004; Zhu et al., 2001). Nanokristal materyallerin klasik tane boyutlu ($>10 \mu\text{m}$) materyallere kıyasla sahip olduğu bazı özellikler, düşük erime sıcaklığı yada faz geçiş sıcaklığı, yüksek dayanıklılık/sertlik, gelişmiş biçimlendirilebilirlik, düşük yoğunluk, düşük elastik katsayı, yüksek elektriksel özdirenç, yüksek termal genleşme katsayısı, düşük termal iletkenlik, yüksek yansıtma gücü ve yumuşak manyetik özellikler şeklinde sıralanabilir (Gurrappa and Binder, 2008). Nanometre boyutuna

inildikçe yarıiletken materyallerde meydana gelen en önemli değişimlerden biri de materyallerin yasak enerji aralığının artmasıdır. Yarıiletken materyallerin yasak enerji aralığı, bu materyallerin elektrik ve optik özelliklerinde temel rol oynar. Kristal boyutuna bağlı olarak materyallerin optik ve elektriksel özelliklerinin değişimi üzerine çalışmalar önemli ve gereklidir. Sadece boyutun ayarlanmasıyla, istenilen yasak enerji aralığına sahip materyaller elde edilebilir (Wang et al., 2008).

Yarıiletken nanomateryallerin üretilmesi üzerine birçok çalışma yapılmış olmasına rağmen boyut, morfoloji, kristal yapının kontrolü ve bu materyallerin boyut ve morfolojisini etkileyen çeşitli parametreler hala araştırılmaktadır. Böyle karakteristikleri incelemek için, nanoyapılar ve nanomateryallerin boyut ve şekil kontrollü üretimi, karakterizasyonu ve nanometre ölçeği ile ilgili özelliklerin anlaşılması son derece önemlidir. Materyaller küçülmeye başladıkça, boyut ve şekil kontrolleri daha zor olmaya başlar. Diğer taraftan, sahip oldukları özellikler, boyut ve şekle daha fazla bağımlı olmaya başlar. Parçacık boyutu, üretim koşullarının yanı sıra üretim sonrası süzme, aşındırma, tavlama gibi fiziksel, kimyasal ve ısıl süreçler ile de kontrol edilebilir (Kasuya et al., 2002).

Tez çalışması kapsamında seçilen yarıiletken materyal grubu II-VI yarıiletken bileşikleridir. Bunlar yarıiletken teknolojisinde önemli bir yere sahip olan CdS, CdO ve ZnO bileşikleridir. Bu yarıiletken bileşikler şimdye kadar ince film, nanotel ve nanoparçacık formunda farklı tekniklerle üretilmiş, yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır. Bu tez çalışmasının temel amacı, kimyasal banyoda büyütme (KBB) ve elektrokimyasal büyütme (EB) tekniklerini kullanarak CdS, CdO ve ZnO bileşiklerini farklı ve homojen tane boyutuna sahip ince film formunda üretmek ve tane boyutunun değişiminin filmlerin optik, yapısal ve morfolojik yapısı üzerindeki etkilerini incelemektir.

1.1 Nanobilim ve Nanoteknoloji

Nanoteknoloji, nanometre ölçeğinde ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) en az bir boyutu olan, atomlar ve bulk materyaller arasında yapısal özelliklere sahip materyallerin tasarımı, üretimi ve uygulaması iken nanobilim, nanometre ölçeğinde materyal boyutları ve materyallerin fiziksel özellikleri arasındaki temel ilişkiler üzerine inceleme ve araştırmaları kapsayan yeni bir bilim dalıdır.

Mikrometre ölçeğinde materyaller çoğunlukla bulk formundakiyle aynı özellikleri sergiler. Nanometre ölçeğindeki materyaller, karakteristik yapısal özellikleri, tek atomlar ve bulk materyaller arasındaki boyut aralığında (yaklaşık 1 nm ile 100 nm arasında) olduğu için, atomlar ya da bulk materyallerin gösterdiği özelliklerden farklı özellikler sergileyebilir. Böyle materyal ve sistemler, onları oluşturan parçacık ya da moleküllerin boyutlarının ayarlanmasıyla alışılmadık dışında ve önemli derecede gelişmiş fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler sergileyecek şekilde dizayn edilebilir. Tüm bunların sonucunda, bu durum yeni zorlukların yanı sıra yeni teknolojik gelişmelere de yol açacaktır (Kelsall et al., 2005). Nano ölçekte materyal tasarımı, üretimi ve uygulamasının önemi aşağıda birkaç madde halinde ifade edilmiştir:

- Madde içinde elektronların kuantum mekaniksel özellikleri, nano ölçekte ortaya çıkan özelliklerden etkilenir. Materyallerin nano ölçekte tasarımı ile materyalin kimyasal kompozisyonu değişmeksizin erime sıcaklığı, yük kapasitesi, manyetizasyonu gibi mikroskobik ve makroskobik özelliklerini değiştirme olasılığı vardır.
- Yarıiletkenlerin yasak enerji aralıkları, materyali meydana getiren nanoyapıların boyutlarının ayarlanmasıyla değiştirilebilir.
- Nanobilim ve nanoteknolojideki gelişmeler, hastalığın başlangıcının ilk aşamalarında bizi uyaran biyosensörler, belirli bölgede var olan hastalıklı hücreyi otomatik olarak hedef alan ilaçlar, insan vücudundaki kimyasal toksinleri ortadan kaldıran ve iç

hasarları tamir edebilen nano robotlar ve bölgesel olarak çevreyi sürekli gözleyen nanoölçekli elektronik cihazların üretilmesini mümkün kılar.

- Nano ölçekte bileşenler, kompozit materyaller, ilaç taşınımı ve kimyasal enerji depolama (hidrojen ve doğal gaz gibi) için onların kullanımını ideal yapan çok yüksek yüzey hacim oranına sahiptir.
- Nanoyapılardan yapılan makroskobik sistemler, mikro yapılardan yapılara kıyasla çok daha yüksek yoğunluğa sahiptir. Bu sistemlerde elektrik iletimi de çok daha iyi olabilir. Bu durum nanoyapıların etkileşiminin kontrol edilmesi tarafından önemli derecede indirgenmiş güç tüketimine sahip yeni elektronik cihaz tasarımlarıyla sonuçlanabilir (Mansoori, 2005).

Nanoteknoloji yeni bir bilimsel alan olmasına rağmen, nanometre ölçeğinde ki araştırmaların çoğunun geçmişi eskiye dayanmaktadır. Biyolojik sistemlerin incelenmesi, metalik kuantum dotlar, katalizörler ve kolloidal dispersiyonlar gibi birçok materyalin tekniği, yüzyıllardır nanometre ölçeğinde olmuştur. Nanometre ölçeğinde materyaller üzerine araştırmalar, yüzyıllara uzanabilmesine rağmen nanoteknolojide mevcut ilerleme, yarıiletken endüstrisinde cihazların küçülmeye başlaması ve nanometre seviyesinde karakterizasyon ve manipulasyon tekniklerinin bulunmasıyla başlamıştır. 1980'lerin ilk yıllarında Taramalı Tünelleme Mikroskobu (Scanning Tunelling Microscopy (STM)) ve daha sonra Atomik Kuvvet Mikroskobu (Atomic Force Microscopy (AFM)) gibi Taramalı Prop Mikroskoplarının (Scanning Probe Microscopy (SPM)) keşfi ve gelişimi, nanoyapılar ve nanomateryallerin gerçek zaman ve gerçek uzayda görüntülenmesi, karakterizasyonu ve manipulasyonu için yeni olanaklar açmıştır. Transmisyon Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscopy (TEM)) gibi diğer gelişmiş karakterizasyon ve ölçüm tekniklerinin kombinasyonu ile atomik boyutlara kadar ayrıntılı bir şekilde nanoyapılar ve nanomateryallerin incelenmesi olanaklı hale gelmiştir (Cao, 2004).

Nanoteknoloji, nanoölçekli elektronik ve optik sistemlerden, nanobiyolojik sistemler ve nanotıbbaya kadar potansiyel uygulamaların son derece geniş bir yelpazesine sahiptir. Bundan dolayı, nanomateryaller ve nanoyapıların sentezi, nanometre ölçeği ile ilgili fiziksel özelliklerin anlaşılması, yapıtaşları olarak nanomateryallerin kullanıldığı nano-cihazların tasarımı ve üretimi, nanoyapılar ve nanomateryallerin karakterizasyonu için yeni araçların tasarımı ve üretimi disiplinler arası çalışmaları zorunlu hale getirmektedir.

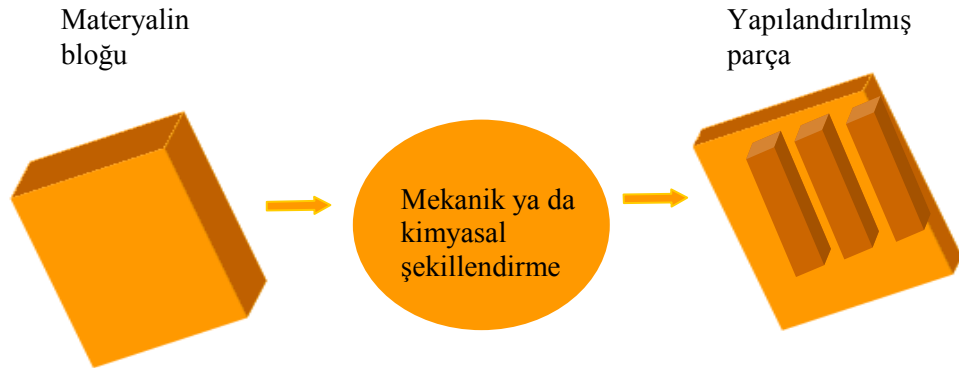
1.2 Nanoparçacıklar ve Nanomateryaller

Nanoparçacıkların tanımı, ilgili materyal, alan ve uygulamalara bağlı olarak farklılık gösterir. Dar anlamda nanoparçacıklar 10-20 nm'den küçük parçacıklar olarak kabul edilir ki, bu durumda katı materyallerin fiziksel özellikleri büyük ölçüde değişir. Diğer taraftan boyutu 1 nm ile 1 µm arasında olan parçacıklar da nanoparçacık sınıfında kabul edilir. Fakat çoğu durumda nanoparçacıklar, atomik ve moleküler (~0.1 nm'den 3 nm'ye) seviyeden 100 nm'ye kadar uzanan boyut aralığına sahip olup, kuantum ve gerçek dünya (mikro ve makro) arasında ki köprüyü temsil ederler (Hosokawa et al., 2007). Tablo 1.1'de farklı boyutlara sahip nanomateryaller listelenmiştir (Rao et al., 2004).

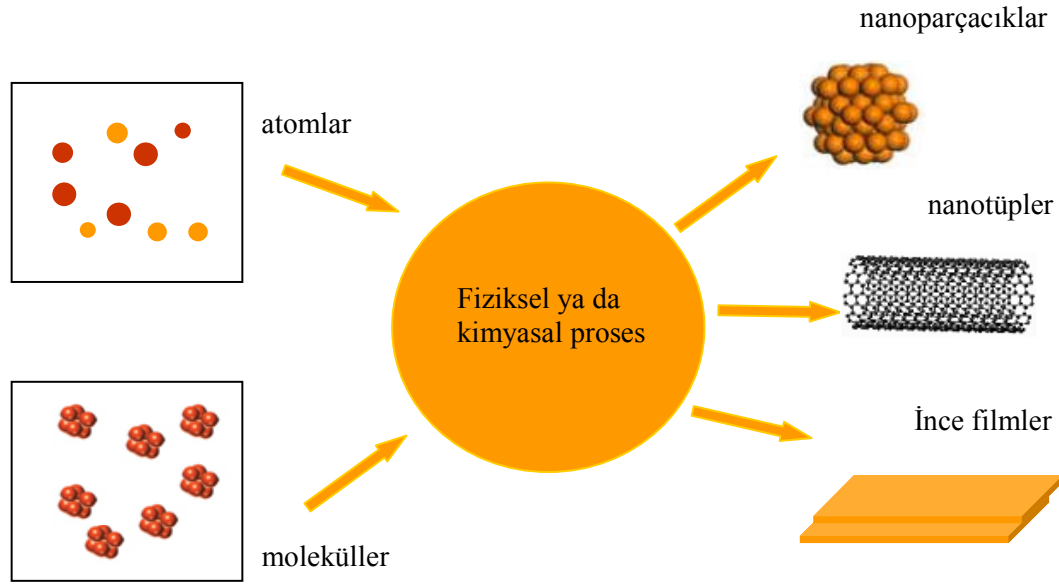
Genel olarak, nanomateryallerin üretimi için “top-down”(yukarıdan aşağıya (büyükten küçüğe)) ve “bottom-up” (aşağıdan yukarıya (küçükten büyüğe)) olarak adlandırılan iki yaklaşım vardır. “Top-down” yaklaşımında nanoparçacıklar bulk materyallerin boyutunun indirgenmesinden ve şekillendirilmesinden elde edilir. Bu durum Şekil 1.1'de sistematik olarak gösterilmiştir. “Top-down” yaklaşımında nanomateryallerin üretimi için fiziksel, fiziksel ve kimyasal kombinasyonlu, elektrik ve termal proses kullanılır. Yüksek enerjiyle inceltme (high-energy milling), mekanik-kimyasal proses (mechano-chemical processing), lazer ablasyon (laser ablation), sıçratma (sputtering), kimyasal aşındırma (etching) ve buharda yoğunlaştırma (vapour condensation) bu metotlar arasında yer alır.

Tablo 1.1 Farklı boyutlara sahip nanomateryaller (Rao et al., 2004).

	Boyut	Materyal
Nanokristaller (kuantum dotlar)	1–10 nm (çap)	Metaller, yarıiletkenler, manyetik materyaller
Diğer nanoparçacıklar	1-100 nm (çap)	Seramik oksitler
Nanoteller	1–100 nm (çap)	Metaller, yarıiletkenler, oksitler, sülfidler, nitritler
Nanotüpler	1–100 nm (çap)	Karbon
Nanogözenekli katılar	0.5-10 nm (gözenek çapı)	Zeolitler, fosfatlar
Nanoparçacıkların 2-boyutlu düzenleri	Birkaç nm ² -µm ²	Metaller, yarıiletkenler manyetik materyaller
Nanoparçacıkların 3-boyutlu düzenleri	Birkaç nm ² -µm ²	Metaller, yarıiletkenler, manyetik materyaller
Yüzeyler ve ince filmler	1-1000 nm (Kalınlık)	Çeşitli materyaller

**Şekil 1.1** Klasik malzemeler, top-down prosesi ile elde edilir. İstenilen ürün, mekanik ya da kimyasal proses tarafından üretilir (Vollath, 2008).

“Bottom-up” yaklaşımı ile atomik ya da moleküler seviyede nanomateriyaller üretilir ve bu nedenle kimyasal proses baskındır. Bu durum Şekil 1.2’de sistematik olarak gösterilmiştir. Kristalizasyon/çöktürme (crystallisation/precipitation), sol-jel (sol-gel), kimyasal buhar ile büyütme (chemical vapour deposition), elektrokimyasal büyütme (electrodeposition), “bottom-up” yaklaşımında nanomateriyallerin üretimi için yaygın olarak kullanılan tekniklerdir. Her iki yaklaşım, buhar, katı ya da sıvı olmak üzere maddenin tüm hallerinde gerçekleştirilebilir ve her iki yaklaşım tarafından üretilen nanoparçacıkların fiziksel boyutunun limitleri, birbirine yaklaşır ve hatta örtüşebilir (Hannink and Hill, 2006).



Şekil 1.2 Nanoteknolojiler genellikle bottom-up prosesi ile bağlantılıdır ve yapı blokları olarak atomlar ya da moleküllerin kullanımı tarafından karakterize edilir (Vollath, 2008).

Nanoparçacıklar, bileşiği meydana getiren atomlar ya da moleküllerin rastgele diziliminden meydana gelebilir, ya da tek atomik, moleküler birimler düzenli, periyodik

kristal yapı içinde bir düzen oluşturabilir. Kristalde her bir nanoparçacık tek kristalse ya da farklı kristal bölgelerinden oluşuyorsa ya da farklı kristalografik yönelimli (polikristal) tanelerden oluşuyorsa, bu durum nanoparçacıklar içinde birleşmiş tane sınırlarının oluşumuna yol açar. Bir yapı için belirli kristalografik doğrultuda parçacıkların sınırlandırılması, o doğrultuda sistemin fiziksel özelliklerinde değişimlere yol açar. Bu nedenle nanoyapılı materyallerin ya da sistemlerin sınıflandırılması, nanometre ölçeği içinde boyutların sayısına bağlıdır. Buna göre üç boyutta, her biri spesifik kristalografik yönelimli nanometre boyutlu kristal tanelerden meydana gelen, nanokristal katı gibi birleşmiş nanoparçacıkların toplamını göz önüne alırız. Sistem iki boyutta sınırlanmışsa, nanoteller, nanoçubuklar, nanolifler ve nanotüpleri kapsar; bunlar, amorf, tek kristal ya da polikristal (nanometre boyutlu tanelerle) olabilir. Sistem bir boyutta sınırlanmışsa, diskler ya da plakalar, bir yüzey üzerindeki ultra ince filmler ve çok tabakalı materyalleri kapsar; filmler, amorf, tek-kristal ya da nanokristal olabilir (Kelsall et al., 2005).

1.3 Boyut Etkisi

Tüm katı parçacıklar, atom ya da moleküllerden meydana gelir. Bu katı parçacıklar mikronize oldukça kendi atom ya da moleküllerinin davranışından etkilenme eğiliminde olurlar. Birbiri ardına makroskobik bir nesne küçük parçalara bölünürse, içeride bulunan atomların yüzey atomlarına oranı, önemli ölçüde değişir. Örneğin, 1 cm^3 'lük demir bir küp için, yüzey atomlarının yüzdesi, sadece $\%10^{-5}$ olacaktır. Küp, bir kenarı 10 nm olan küçük küplere bölünürse, yüzey atomlarının yüzdesi, $\%10$ artar. 1 nm^3 'lük demir bir küp de, neredeyse her atom yüzey atomu olacaktır. Yüzeyde yerleşmiş atom ya da moleküllerin kesri parçacıklar üzerinde önemli rol oynar, çünkü onlar hareket özgürlüklerinden dolayı katı parçacıkların içlerine kıyasla daha fazla aktiftirler ki materyallere temas ederek daha kolay bağ yapma eğilimindedirler ve parçacık özelliklerinde çeşitli değişimlere neden olurlar. Nanoyapılar ve nanomateryallerde yüzey atomlarının, iç atomlara oranında böyle önemli bir artış, parçacıkları oluşturan atom ya da moleküllerin bağlanma durumlarının

değişimine yol açar. Geniş yüzey alanı nedeniyle, tüm nanoyapılı materyaller, büyük yüzey enerjisine sahiptir ve böylece, termodinamik olarak kararsız ya da yarı kararlıdırlar. Nanomateryallerin fabrikasyonu ve prosesindeki büyük zorluklardan biri, yüzey enerjisinin üstesinden gelmektir ve nanoyapılar ve nanomateryallerin boyut olarak büyümesine engel olmaktadır.

Nanometre ölçeğinde materyallerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin, bulk formuna göre farklılık göstermesinin nedenleri aşağıda birkaç madde halinde ifade edilmiştir.

- Yüzey atomlarının büyük kesri
- Büyük yüzey enerjisi
- Üç boyutta hapsedilme
- İndirgenmiş kusurlar

Nanoölçekli materyaller, bulk materyalde gözlenenenden farklı yapısal, termal, mekanik, optik, elektrik ve manyetik özellik sergiler. Parçacık boyutu ile temel özelliklerdeki bu değişimler daha dar bir anlamda “size effect”(boyut etkisi) olarak adlandırılır (Cao, 2004; Hosokawa et al., 2007). Parçacık boyutu ile materyallerin yapısal ve optik özelliklerinde meydana gelen değişimlere ilerleyen kısımda kısaca değinilmiştir.

1.3.1 Yapısal Özellikler

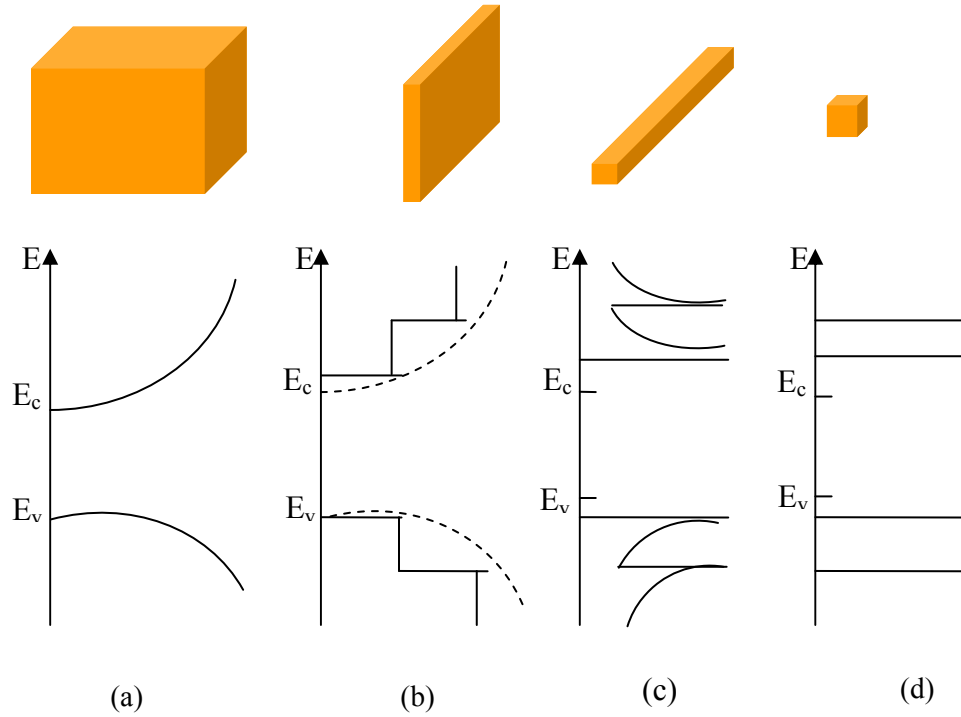
Nanoparçacıkların büyük yüzey alanları, parçacıklar ve onları çevreleyen ortam arasında kütle ve ısı transferiyle ilgili olarak reaktiflik, çözünürlük ve sinterleme için önemli bir özelliktir. Parçacık boyutundaki azalmayla birlikte yüzey alanı ve yüzey enerjisindeki artış, atomlar arası uzaklıklarda değişimlere yol açar. Örneğin, Cu metalik clusterlar (nanoboyutlu küreler) için atomlar arası uzaklığın, cluster boyutundaki azalmayla birlikte azaldığı gözlenmiştir. Buna bağlı olarak parçacıkların kristal yapısı, bazı durumlarda nanometre ölçeğinde parçacık boyutuyla değişebilir. Örneğin, BaTiO₃ tozunun

tetragonal karakteristikler gösteren c/a eksen uzunluğu oranının, parçacık boyutunun yaklaşık 200 nm'ye düşmesiyle birlikte azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca BaTiO₃ için yaklaşık 18 nm tane boyutuna sahip parçacıklarda kübik kristalleşmenin arttığı diğer taraftan tetragonal kristalleşmenin azaldığı görülmüştür. Bu şekilde, kristal yapı ve boyut etkisi için kritik parçacık boyutu, ilgili materyale göre farklılık göstermektedir (Hosokawa et al., 2007).

1.3.2 Optik Özellikler

Nanokristalin boyutu, de Broglie dalga boyundan küçük olduğu zaman elektronlar ve holler belli bir alanda sınırlanır, elektrik dipoller oluşur ve elektronik enerji seviyeleri kesikli olmaya başlar. Komşu seviyeler arasındaki enerji ayrılması azalan boyutla artar. Şekil 1.3'de b) ince film, c) nanotel, d) nanokristaller olmak üzere nanomateryallerin kesikli elektronik konfigürasyonları yer almaktadır. Nanomateryallerin elektronik konfigürasyonu, Şekil 1.3 a)'da yer alan bulk materyalinkinden önemli derecede farklılık gösterir. Bu farklılıklar, boyutun bir fonksiyonu olarak elektronik enerji seviyelerinin yoğunluğunda sistematik dönüşümler boyunca ortaya çıkar ve azalan boyutla birlikte nanomateryallerin optik ve elektriksel özelliklerinde güçlü değişimlere yol açar. Nanokristaller, sürekli bandın genişleyen kristal limiti ve elektronik durumların kesikli yoğunluğunun atomik ve moleküler limiti arasında bulunur. Herhangi bir materyalde nanoboyut, enerji seviyesi aralığı termal enerjiyi aştığı zaman, boyutla temel elektrik ve optik özelliklerde önemli değişikliğin olduğu boyutun aşağısında olacaktır. Verilen bir sıcaklık için bu yalıtkan ve metallere kıyasla yarıiletkenlerde çok büyük boyutta (nanometre ölçeğinde) meydana gelir. Fermi seviyesinin bandın merkezinde bulunduğu ve ilgili enerji seviyesi aralığının çok küçük olduğu metaller durumunda, elektrik ve optik özellikler, nispeten küçük boyutlarda bile (onlarca ya da yüzlerce atom), sürekli durumla daha fazla benzerlik gösterir. Yarıiletkenlerde, Fermi seviyesi iki bant arasında yer alır ve bant kenarları, düşük enerjili optik ve elektriksel davranışta baskın olur. Aralık boyunca

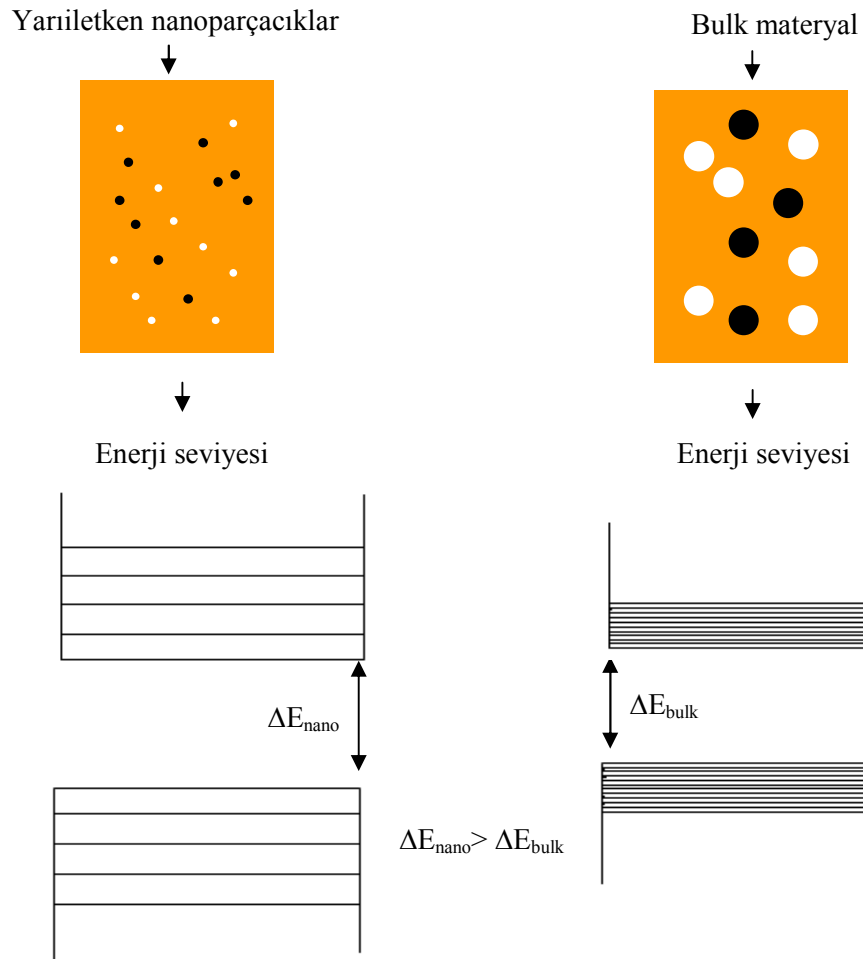
optik eksitonlar, 10.000 atom kadar büyük kristaller için bile boyuta güçlü bir şekilde bağlıdır. Yalıtkanlar için, iki bant arasındaki geçişler, bulk formunda zaten oldukça büyüktür (Cao, 2004).



Şekil 1.3 (a) Bulk materyal, (b) ince film, (c) nanotel ve (d) nanokristallerin elektronik konfigürasyonları (Cao, 2004).

Kuantum boyut etkisi, bant aralığının azalan boyutla arttığı yarıiletken nanoparçacıklar için en belirgindir ve yüksek frekanslara kayan bantlar arası geçişle sonuçlanır. Yarıiletkenlerde, tamamen dolu valans bandı ve boş iletim bandı arasındaki enerji farkı birkaç elektron volt (1-4 eV) mertebesinde ve azalan boyutla hızlı bir şekilde

artar. Şekil 1.4’de yarıiletken nanoparçacıklar ile bulk materyalin enerji durumları ile yasak enerji aralıkları arasındaki ilişki yer almaktadır (Haug and W.Koch, 1990).



Şekil 1.4 Nanoparçacıklar ve bulk materyallerin enerji durumları ile yasak enerji aralıkları arasındaki ilişki (Buhro and Colvin, 2003).

Metalde iletim bandı yarı doludur ve enerji seviyelerinin yoğunluğu çok yüksektir. İletim bandı içindeki enerji seviyelerinde fark edilir bir ayrılık nanoparçacıklar yaklaşık 100 atomdan oluştuğu zaman sadece gözlenir. Metal nanoparçacığın boyutu yeterli derecede küçükse elektronik durumların sürekli yoğunluğu, kesikli enerji seviyelerine ayrılır. Enerji seviyeleri arasındaki aralık δ , metalin Fermi enerji seviyesine E_f , ve metaldeki elektronların sayısı N 'ye bağlıdır ve,

$$\delta = \frac{4E_F}{3N} \quad (1.1)$$

şeklinde verilir. Burada Fermi enerjisi E_F , çoğu metalde tipik olarak 5 eV civarındadır. Metal nanoparçacıklarında kesikli elektronik enerji seviyesi, altın nanoparçacıkların uzak-kızılötesi absorpsiyon ölçümlerinde gözlenmiştir (Cao, 2004).

BÖLÜM 2

II-VI YARIİLETKEN VE YARIİLETKEN OKSİT BİLEŞİKLER

Yarıiletken materyallerin sahip olduğu üstün özellikler, teknolojinin birçok alanını etkileyen çeşitli elektronik ve optoelektronik cihazların gelişmesine yol açmıştır. Yarıiletkenlere dayalı olarak geliştirilen bu mikroelektronik ve optoelektronik cihazların sahip olduğu avantajlar ve özellikler, materyallerin yapısı, özellikleri, sentezi, performansı ve karakterizasyonunun iyi anlaşılması ve geliştirilmesiyle mümkün olmaktadır.

Yarıiletkenler, metaller ve yalıtkanlar arasında elektriksel özdirence (yaklaşık 10^{-3} ve $10^9 \Omega.cm$ arasında) sahiptir. Yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliği safsızlıklar, sıcaklık, çoğunluk yük taşıyıcıları gibi parametrelerin ayarlanmasıyla değişebilir. Bu faktörler yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliğini etkilemektedir. Yarıiletkenlerde elektriksel iletkenliğin ayarlanabilme kabiliyeti, fiber-optik ağ boyunca verinin iletimi, elektromanyetik radyasyonun üretilmesi ve dedekte edilmesi için çeşitli optoelektronik cihazlar ve transistörlerde bu materyallerin kullanılmasını mümkün hale getirmektedir. Yarıiletkenlerin önemli özelliklerinden biri, sıcaklıkla elektriksel iletkenliğin artmasıdır. Diğer önemli parametre yasak enerji aralığıdır ki yarıiletkenlerin yasak enerji aralıkları genel olarak 0 ile 4 eV arasında değişir. Bazı materyaller (örneğin, yaklaşık 5.5 eV'a sahip elmas), yarıiletken cihazlardaki uygulamalar için doğru işleme tabi tutulursa(örneğin, katkılama) yarıiletken özellik sergileyebilir.

Çeşitli yarıiletken bileşikler, ışık yayıcı diyotlar, lazer diyotlar, güneş pilleri ve radyasyon dedektörleri gibi optoelektronik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Böyle uygulamalarda, yayınlanan ya da absorbe olan elektromanyetik radyasyonun enerjisini belirleyen yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarıdır. Yasak enerji aralığı, çeşitli yarıiletkenlere alayım yapılarak özel uygulamalar için ayarlanabilmektedir. Bu alayımın kompozisyonunun değiştirilmesiyle istenilen optik özelliklere sahip materyallerin

üretilmesi mümkün hale gelir (Baykul and Orhan, 2010). Yasak enerji aralığının istenildiği gibi ayarlanabilmesi, kuantum teller, kuantum duvarlar, kuantum dot'lar gibi düşük boyutlu yarıiletken yapılar kullanılarak gerçekleştirilebilir. Bu durumda, yarıiletken özellikler, boyutların istenildiği gibi değiştirilmesiyle modifiye edilmektedir (Yakobi, 2004).

Elektronik ve optoelektronik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan II-VI yarıiletken bileşikler CdS, ZnS, CdSe, CdTe, ZnTe, ZnSe, PbS, PbSe, PbTe ve bunların üçlü alaşımları (CdZnS ve CdZnTe gibi) şeklinde sıralanabilir. II-VI grubu yarıiletken oksit bileşikler arasında CdO ve ZnO teknolojik uygulamalar açısından büyük öneme sahiptir.

2.1 Kadmiyum Sülfür (CdS)

CdS, bir II-VI grubu yarıiletken bileşiktir. Oda sıcaklığında yaklaşık 2.42 eV geniş ve direk yasak enerji aralığına sahiptir (Cha et al., 2004; Zhang et al., 2004; Soundeswaran et al., 2004). Eksiton bağlanma enerjisi yaklaşık 27 meV civarındadır. CdS, Al, Ga ve B ile katkılandığında n-tipi, Cu, Ag ve Au ile katkılandığında p-tipi, saf halde ise n-tipi iletkenlik gösterir (Cha et al., 2004).

CdS bulk kristalinin en yaygın fazı, hegzagonal(wurtzite) yapıdır. CdS'ün kübik (zinc blende) fazı, yarı kararlı olup, ince filmler ve nanokristal sistemler gibi düşük boyutlu yapılarda ortaya çıkar (Cortes et al., 2004). Latis parametreleri hegzagonal yapı için, $a=b=4.1368 \text{ \AA}$, $c=6.7163 \text{ \AA}$ ve kübik yapı için $a=5.832 \text{ \AA}$ 'dır (Takahashi et al., 2007; Vazquez et al., 1999).

Geniş yasak enerji aralığına sahip bir yarıiletken olan CdS, pencere tabaka olarak fotovoltaik pillerde, optik filtrelerde, çok tabakalı ışık yayıcı diyotlarda, foto detektörlerde, ince film alan etkili transistörlerde, gaz sensörlerinde çeşitli kullanım alanına sahip önemli bir yarıiletkendir (Prabahar and Dhanam, 2005).

CdS, 2.42 eV geniş yasak enerji aralığı, fotoiletkenliği ve yüksek elektron çekme kabiliyetinden dolayı p-tipi CdTe, p-tipi CuInSe₂ veya Cu(In,Ga)Se₂(CIGS) için mükemmel bir heteroeklem yapı eşidir (Khallaf et al., 2008). CdS, CdTe veya Cu(In,Ga)Se₂(CIGS) dayalı yüksek verimliliğe sahip ince film güneş pillerinde pencere materyal olarak kullanılmaktadır (Kozhevnikova et al., 2009; Herrero et al., 2000; Ximello-Quiebrasa et al., 2004). Bu tür pencere tabaka uygulamalarında, temelde iki gereksinim vardır, düşük elektriksel özdirenç ve yüksek transmisyon. Özdirenç ve optik transmisyon hazırlanma koşullarına güçlü bir şekilde bağlı olmasına rağmen, katkısız CdS filmleri genellikle yüksek elektriksel özdirence sahiptir ($>10^8 \Omega \cdot \text{cm}$). Sadece hazırlanma koşullarının kontrol edilmesiyle düşük özdirenç ve yüksek optik transmisyona sahip katkısız CdS filmlerinin elde edilmesi zordur. Düşük özdirenç ve yüksek optik transmisyona sahip CdS filmlerinin elde edilmesi, çeşitli ısısız süreçlerle fazla Cd oluşumu sağlanarak veya donör olarak hareket eden yabancı atomlar katkılayarak gerçekleştirilebilir. Bu katkı maddelerinden biri In'dur (Megahid et al., 2004; Oliva et al., 2003).

Elektrokimyasal büyütme (electrochemical deposition (ED)), kimyasal banyoda büyütme (chemical bath deposition (CBD)), moleküler demet epitaksi (molecular beam epitaxy (MBE)), metal organik buhar fazlı epitaksi (metal organic vapor phase Epitaxy (MOVPE)), metal organik kimyasal buhar ile büyütme (metal organic chemical vapor deposition (MOCVD)), ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyon (successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR)), gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal metotlar CdS filmlerini üretmek için kullanılmaktadır (Zhang et al., 2003; Castro-Rodriguez et al., 2000). Bu metotlardan biri olan KBB tekniği, homojen, sert, iyi tutunmuş, saydam ve stokiyometrik CdS ince filmlerini elde etmek için kullanılan basit ve ekonomik bir tekniktir (Karimi et al., 2009). Ayrıca, oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda çalışma imkânı sunan ve güneşe bağlı teknolojiler (güneş pili) için tekrarlanabilen geniş alanlara film üretimini mümkün kılan bir tekniktir. CdS'ün KBB ile üretimi, yüksek verimliliğe sahip güneş pillerinin fabrikasyonu için klasik buhar-faz tekniklerine kıyasla yüksek kaliteli film oluşumuna da imkân tanır. KBB, 1990 yılından beri bu materyalin sentezi için

kullanılmaktadır. Örneğin, KBB ile üretilen CdS, CuInSe₂'a dayalı ince film güneş pillerinde ara(buffer) tabaka olarak kullanılarak %17'yi aşan verimlilik elde edilmiştir (Cortes et al., 2004).

2.2 Kadmiyum Oksit (CdO)

CdO, yüksek elektriksel iletkenliğe sahip, n-tipi bir yarıiletken oksit malzemedir. CdO filmleri, 2.2 ve 2.7 eV arasında direk bant aralığı ile görünür spektral bölgelerde geçirendir. Bu nedenle, güneş pilleri, akıllı pencereler, foto transistörler, ışık yayıcı diyotlar, gaz sensörleri, ince film transistörleri gibi optoelektronik uygulamalar için saf ve katkılı CdO materyali büyük öneme sahiptir (Liu et al., 2012 ; Dakhel et al., 2009). Sentezleme prosedürü ve katkı tipi, elektrik ve optik özelliklerini değiştirebilir. CdO filmlerinin optik özelliklerinin yanı sıra iletkenliği de, farklı iyonlarla katkılanarak kontrol edilebilir. CdO, In, Sn, Sc ve Y gibi Cd²⁺'den daha küçük iyonik yarıçapa sahip iyonlarla katkılandığı zaman, elektriksel iletkenliği ve yasak enerji aralığı artar (Dakhel et al., 2009).

Genel olarak katkısız CdO filmleri, donör olarak hareket eden oksijen boşlukları veya fazla Cd atomlarının varlığından dolayı n-tipi iletkenlik sergiler. Bununla birlikte F (flor) katkılamak suretiyle, iletkenliği daha fazla artırmak mümkündür. Oksijen, düşük elektronegatifliğinden dolayı flor ile yer değiştirir ve böylece ek iletim elektronları oluşur ve elektriksel özdirenç azalır (Ferro and Rodriguez, 1999). CdO, 4.695Å latis parametresi ile kübik sodyum klorür(NaCl) yapıda kristalize olur(Eze et al., 2005).

CdO, yüksek taşıyıcı konsantrasyonu(kendi doğasında var olan stokiometrik olmamasından dolayı katkısız durumda bile), yüksek elektriksel iletkenliği ve elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde yüksek geçirgenliğe sahip olmasından dolayı, CdO/CdTe heteroeklem güneş pilleri, CdO/Cu₂O güneş pilleri ve diğer optoelektronik cihazlarda kullanım alanına sahiptir (Chu ve Chu., 1990; Homes ve San, 2004). CdO, 60 meV eksiton bağlanma enerjisi ve yaklaşık 3.3 eV yasak enerji aralığına

sahip ZnO ile heteroyapı oluşturulması vasıtasıyla, optoelektronik cihazlarda yeni kullanım alanına sahip olan bir malzemedir (Li et al., 2009).

CdO, sol-jel, sprej piroliz, moleküler demet epitaksi, sıçratma, buharlaştırma, metal organik kimyasal buhar ile büyütme ve elektrokimyasal büyütme gibi birçok farklı teknikle sentezlenebilmektedir. Elektrokimyasal büyütme tekniği, oksit yarıiletken ince filmlerin hazırlanmasında geniş bir şekilde kullanılmaktadır (Singh et al., 2011; Yogeewaran et al., 2006).

2.3 Çinko Oksit (ZnO)

ZnO, oda sıcaklığında ~ 3.37 eV yasak enerji aralığına sahip direkt bant aralıklı n-tipi iletkenliğe sahip bir II-VI yarıiletken oksit malzemedir. Serbest eksiton bağlanma enerjisi ~ 60 meV civarındadır. Bu değer oda sıcaklığındaki 25 meV' lik termal enerjiden 2.4 kat daha büyüktür. Bu durum eksiton rekombinasyonuna dayalı olarak oda sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda bile UV(ultraviyole) ışık emisyonuna yol açar. Bu özelliklerinden dolayı yüksek sıcaklıklarda çalışan UV dedektörleri ve yeşil, mavi ve ultraviyole (UV) ışık yayıcılar gibi optoelektronik uygulamalar için oldukça önemli bir malzemedir (Gao et al., 2006; Zhang et al., 2007).

ZnO, hegzagonal wurtzite-tipi kristal yapıyla kristallenir. Bu yapı, kristalografik c-eksenine dikey Zn ve O'nin birbirini izleyen tabakalarında sonuçlanan eşit yönelimli ZnO₄ tetrahedronlardan oluşur. (Seipel et al., 2009). Latis parametreleri, $a=b=3.25\text{Å}$ ve $c=5.12\text{Å}$ ' dir (Boschloo et al., 2006).

ZnO, herhangi bir katkılama prosesi olmadan yani saf halde n-tipi iletkenlik gösterir. Yapılan çalışmalar, bu n-tipi iletkenliğin sığ donörler olarak hareket eden Zn çatlakları (interstitial) gibi Zn zengini kusurlar ve oksijen boşluklarından kaynaklandığını göstermiştir. Ayrıca ZnO'nun büyütme prosesi sırasında hidrojen safsızlıklarının iletkenlik

bandının 30-40 meV kadar aşağısında sığ donörler meydana getirdiği ve bu durumunda n-tipi iletkenliğe neden olduğu araştırma sonuçları arasında yer alır. (Boschloo et al., 2006; Wellings et al., 2008). Doğal halde n-tipi iletkenliğe sahip olan ZnO'da n-tipi iletkenliği artırmak için Al, Ga, In gibi III. grup elementleriyle katkılama yapılır. (Machado et al., 2005). ZnO'ya p-tipi katkılamamanın, düşük katkı çözünürlüğü, yüksek katkı iyonizasyon enerjisi ve beklenmedik donör kusurlarının varlığından dolayı çok zor olduğu araştırmalar sonunda elde edilmiştir. ZnO gibi, doğal halde n-tipi geniş bant aralıklı oksitler de termodinamik denge koşulları altında meydana gelen büyütme prosesleri kullanılarak p-tipi katkı elde etmek çok zordur. Thomas ve Cui, düşük sıcaklıkta elektrokimyasal büyütme prosesini kullanarak ZnO'ya Ag katkılamayla p-tipi iletkenlik elde etmişlerdir. Hwang ve grubu ise magnetosputtering tekniğini kullanarak, ZnO'ya fosfor katkılayarak p-tipi iletkenlik elde etmişlerdir (Thomas and Cui, 2010 ; Hwang et al., 2005).

Son yıllarda yapılan teorik ve deneysel araştırmalar, II-VI bileşikleri gibi geniş bant aralıklı yarıiletkenlerin, yüksek Curie sıcaklıklarında DMSs'nin (Diluted magnetic semiconductors-yarı manyetik yarıiletkenler) geliştirilmesi için uygun malzemeler olduğunu ortaya koymuştur. Bundan dolayı çeşitli deneysel gruplar, ZnO latisinde Zn kation bölgelerinin yerine geçen, Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} gibi 3d manyetik geçiş metallere uygun bir şekilde ZnO'ya katkılanarak büyütülmesi üzerine çalışmaktadır. Yarıiletkenin bant aralığı ile geçiş metallere lokalize olmuş d elektronlarının birleşmesi, magneto optik ve magneto elektrik etkileri gibi ilginç özelliklere yol açar. Bu özellikler, hazırlanma metoduna ve numunelerin şekline duyarlılık gösterir (El Manouni et al., 2009 ; Li et al., 2007)

Diğer metal oksitler arasında ZnO ince filmleri, toksik olmaması, iyi elektriksel özellikleri, yüksek transmisyonu, alt tabanlara yüksek oranda tutunma, sertlik, optik ve piezoelektrik davranışı, hidrojen plazma atmosferindeki kararlılığı ve düşük fiyat gibi özelliklerin eşsiz kombinasyonundan dolayı birçok uygulama için son yıllarda artan bir öneme sahiptir. Ultraviyole ışık yayıcı diyotlar, ultraviyole fotodetektörler, piezoelektrik manivelalar, gaz sensörleri, CIGS (Cu(In,Ga)Se_2) güneş pilleri ZnO'nun uygulama alanları

arasında yer almaktadır. Son yıllarda ZnO tabakası, DSSC(dye sensitized solar cell-boya duyarlı güneş pilleri)'de TiO_2 ' in performansını geliştirmek için kullanılmaktadır. Ayrıca ZnO, yüksek fiziksel ve kimyasal kararlılığa sahip olmasından dolayı III-V grup nitritler de ara tabaka olarak kullanılması gibi birçok yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalarda da kullanım alanına sahiptir (Shinde et al., 2007; Pauporte and Jirka, 2009).

Optoelektronik uygulamalarda, ZnO'ya dayalı heteroeklem yapılar oldukça önemli bir yere sahiptir. ZnO'ya dayalı heteroeklem yapılar, $MgZnO/ZnO/AlGaIn/GaN$, (Osinsky et al., 2004), $ZnO/n-GaN$, (Hwang et al., 2005), $p-Cu_2O/n-ZnO$, (Izaki et al., 2007), $p-ZnO/p-Si$ (Majumdar et al., 2009), $p-ZnO/n-Zn_{0.8}Cd_{0.2}O/n-ZnO$ (Yuan et al., 2009), şeklinde farklı deneysel araştırmalar neticesinde elde edilmiştir.

ZnO ve GaN, neredeyse aynı latis parametreleri ve benzer hegzagonal wurtzite yapıya sahiptir. Bundan dolayı ZnO, GaN'a dayalı cihazlarda latis uyumlu alt taban olarak kullanılabilir. Ayrıca ZnO, GaN (25 meV)'dan daha yüksek eksiton bağlanma enerjisine (60 meV) sahiptir (Lupan et al., 2010), bu da ZnO'yu opto-elektronik cihazların fabrikasyonu için üstün özelliklere sahip bir materyal yapar. (Lupan et al., 2010; Zhang et al., 2007).

Heteroyapılardan oluşan kuatum duvarlar ve bariyer tabakaları oluşturmak için yasak enerji aralığının istenildiği gibi ayarlanabilmesi, ZnO'ya dayalı cihazların üretimi için önemli bir basamaktır. $ZnCdO$, ZnO'ya dayalı cihazların geliştirilmesi için ideal bir malzemedir. ZnO, CdO ile alaşım yapıldığında kübik yapıya sahip olur ve yasak enerji aralığı azalarak ~ 2.3 eV olur. Ayrıca ZnO içine Cd'un katkılanması, $ZnO/Zn_{1-x}Cd_xO$ heteroeklemleri ve süperlatislerinin fabrikasyonu için çok faydalıdır (Tortosa et al., 2007). Fotovoltaik uygulamalarda n-tipi CdS/ZnO iki tabakalı yapılarının, $Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGS) ve $InP/CdS/ZnO$ pillerini içeren yüksek verimliliğe sahip ince film güneş pillerinin performansını geliştirdiği gözlenmiştir (Spoerke et al., 2009). Ayrıca CdS/ZnO iki tabakalı yapıları optik fiberlerde potansiyel uygulama alanına sahiptir (Castillo et al., 2001).

ZnO kristallerinin boyut, şekil ve oryantasyonunun kontrolü, çeşitli uygulamalarda yüksek yüzey alanına sahip materyallerin oluşturulmasında ön koşul olarak gereklidir. Çeşitli çalışmalarda ZnO'nun şekil kontrollü sentezi ve çeşitli kristal morfolojileri incelenmiştir. Bunlar iğne, rod, tüp, kule, içi boş prizma, gül, helezon, yıldız, şerit vb. formdaki yapılarıdır (Lokhande et al., 2009). Nanorod ve nanotel gibi ZnO nano yapıları, belirli uygulamalar için ilgi çekici özellikler sergiler. Bu özellikler nanoparçacıklara kıyasla ZnO nanorod/nanotelinde tane sınırlarının olmamasından dolayı yüksek elektron difüzyon katsayısı, yüksek yüzey-hacim oranı, kuantum hapsolme etkilerinden kaynaklanmaktadır (Lupan et al., 2010). İyi hizalanmış (well-aligned) ZnO nanorod/nanotelinin üretimi, nano yapılı güneş pilleri, UV hibrid ışık yayıcı diyotlar gibi yeni jenerasyon nanoelektronik ve fotoelektronik alanlardaki uygulamalar açısından son derece önemlidir (Elias et al., 2008).

ZnO farklı formlarda, termal buharlaştırma (thermal evaporation), plazma destekli MBE (plasma-assisted MBE), kimyasal buharda büyütme, elektrokimyasal büyütme ve kimyasal banyoda büyütme gibi farklı tekniklerle sentezlenmektedir. Bu teknikler arasında elektrokimyasal büyütme tekniği, basit ve ekonomik olması, vakum ortamına ihtiyaç duyulmaması, düşük sıcaklıklarda çalışma imkânı sunması, geniş yüzeylere büyütmenin mümkün olması gibi avantajlarından dolayı yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca bu teknikte, çözeltinin konsantrasyonu, pH'ı, büyütme sıcaklığı, büyütme zamanı gibi parametrelerin değişimi ile büyüme oranı, film morfolojisi, film kalınlığı istenildiği gibi kontrol edilebilir (Sheini et al., 2009).

BÖLÜM 3

DENEYSEL TEKNİKLER

3.1 Kimyasal Banyoda Büyütme (KBB) Tekniği

KBB tekniği, uzun yıllardan beri çeşitli bileşiklerin ince film formunda üretilmesi için kullanılan bir tekniktir. İlk olarak 1835 yılında Liebig, kimyasal banyoda büyütme tekniğini kullanarak gümüş filmlerin üretimini gerçekleştirmiştir. PbS, PbSe, Cu-S ve Sb-S bu teknik tarafından üretilen ilk yarıiletken bileşikler arasında yer almaktadır. Uzun yıllar boyunca KBB tekniği, sahip oldukları kızılötesi fotoiletkenlikten dolayı PbS ve PbSe filmlerinin üretilmesi için kullanılmıştır. CdS ince filmlerinin bu teknik tarafından üretilmesi 1961 yılından sonra gerçekleşmiştir. KBB tekniği tarafından üretilen materyallerin sayısı gittikçe artmış ve 1980'li yıllarda çeşitli metallerin sülfür ve selenidleri, çeşitli oksitler ve üçlü bileşiklerin sentezi gerçekleştirilmiştir.

CdTe ve CuInSe₂ üzerine KBB CdS filmlerinin, daha önceki çalışmalarda buharlaştırma ile büyütülen CdS filmlerine kıyasla üstün fotovoltaik özellikler sergilemesi üzerine KBB CdS filmlerine olan ilgi artmıştır. İnce film güneş pillerinde KBB CdS filmlerinin elde edilmesi ilk olarak Uda ve grubu tarafından gerçekleştirilmiştir. Daha sonra Birkmire ve grubu KBB CdS'ün %10.6 verimlilikle CuInSe₂'ye dayalı ince film güneş pillerinde heteroeklem eş olarak, buharlaştırılmış (Cd,Zn)S kadar iyi olduğunu göstermişlerdir. Bundan iki yıl sonra KBB CdS'ün kullanıldığı CuInSe₂'ye dayalı güneş pillerinin verimliliği %12.8'e yükselmiştir. Chu ve grubu yüksek verimliliğe sahip(%13.4) CdTe/CdS ince film güneş pillerini üretmek için KBB CdS'ü kullanmış ve takip eden yılda bu ince film güneş pillerinden >%14.5 kadar büyük verimlilik elde etmişlerdir.

KBB tekniğine olan ilginin diğer nedeni, bu teknikle elde edilen filmlerin büyük birçoğunda kristallerin çok küçük olmasıdır. Nanoparçacıklara ve nano yapıya karşı artan

ilgiyi göz önüne alırsak bu teknik nanokristal filmlerin büyütülmesi için mükemmel bir tekniktir (Hodes, 2002).

KBB tekniği, göreceli olarak düşük sıcaklıklarda ince filmlerin geniş yüzeylerde oluşturulması için kullanılan ekonomik ve kullanışlı bir tekniktir. Büyütme prosesi, çeşitli reaktantları (tepkenleri) içeren sulu solüsyonda düşük hızda ilerleyen kontrol edilebilir kimyasal reaksiyonun sağlanmasıyla gerçekleşir. Bu teknikte filmin büyümesi, sulu çözeltideki iyonlar tarafından gerçekleşir. Bu iyonlar yavaş bir şekilde oluştuğu için, stokiometri, katyon ve anyonların herhangi bir oranı için kalıcı hale getirilebilir (Lee and Tsakalacos, 1997).

KBB tekniğinde büyüme, homojen reaksiyon tarafından kolloidlerin (sıvı içinde erimeyen parçacıklar) oluşumuyla sonuçlanan solüsyonun içinde ve heterojen reaksiyon tarafından ince filmin oluşumuna yol açan alt tabanlar üzerinde olmak üzere her iki şekilde de gerçekleşebilir (Herrero et al., 2000). Alt taban yüzeyi üzerinde oluşan heterojen reaksiyon genellikle iyon-iyon (ion-by-ion) büyüme olarak adlandırılır ve alt tabana iyi tutunmuş sert ince filmlerin oluşumu ile sonuçlanır. Solüsyonun içinde ince filmi oluşturan iyonların aşırı doymuş hale gelmesi ve bileşenlerin konsantrasyonundaki dalgalanmalar sonucu oluşan homojen reaksiyon küme-küme (cluster-by-cluster) büyüme olarak adlandırılır ve alt taban üzerinde tutucu olmayan tozumsu bir tabakanın oluşumuna neden olur (Chen et al., 2008).

3.1.1 Homojen Çekirdeklenme

Homojen çekirdeklenme, konsantrasyon, sıcaklık ve diğer değişkenlerin solüsyondaki bölgesel değişimlerinden dolayı meydana gelir. Büyümedeki ilk basamak, çekirdek formuna dönüşmek için iyonlar ya da moleküller arasındaki çarpışmadır. Çekirdekler, birbirleriyle çarpışan türlerin bir araya gelmesi vasıtasıyla solüsyonda büyür. Bu türler,

iyonlar, atomlar ya da moleküllerdir ve çekirdek üzerine iyonların adsorpsiyonu çoğu olası büyüme mekanizmasında görülmektedir.

3.1.2 Heterojen Çekirdeklenme

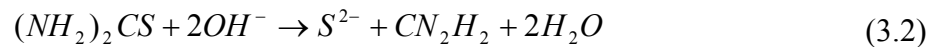
Heterojen çekirdeklenmede, iyonlar veya moleküller yüzey difüzyonu ya da solüsyondan alt taban yüzeyi üzerine adsorbe olur. Alt taban üzerinde çekirdeklenme reaksiyonu ve ardından büyüme oluşur. Çekirdek ve katı alt taban arasında etkileşme oluşturmak için ihtiyaç duyulan enerji, homojen çekirdeklenme için ihtiyaç duyulan enerjiden genellikle daha az olacaktır. Bu nedenle, heterojen çekirdeklenme, homojen çekirdeklenmeden daha fazla tercih edilir ve homojen çekirdeklenme için gereksinim duyulan yüksek dereceli aşırı doyuma kıyasla dengeye yakın doyum koşullarında meydana gelebilir.

3.1.3 İyon-İyon Mekanizması

Kavramsal olarak en basit mekanizma, iyon-iyon mekanizması olarak adlandırılır. Çünkü bu mekanizma ard arda gelen iyonik reaksiyonlar tarafından oluşur. Bu mekanizmanın temeli CdS için;



(Kompleksin serbest Cd^{2+} iyonlarına ayrışması)



(Sülfür iyonunun oluşumu)



(İyonik reaksiyon tarafından CdS oluşumu)

(Alt taban üzerine adsorbe olur)

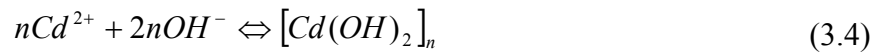
şeklinde. İyon-iyon prosesi tarafından devam eden büyümeler alt taban ya da diğer yüzeyler üzerinde meydana gelme eğilimindedir. Yüzey çekirdeklenme için katalizör olarak göz önüne alınabilir. Çekirdeklenme alt taban üzerinde başlar başlamaz, filmin büyümesi kolaylaşmaya başlar, çünkü büyüme, temiz yüzeyden daha fazla çekirdekli yüzey üzerinde daha hızlı meydana gelir. Kristaller, yakın kristaller tarafından yapısal engelleme ya da solüsyondan yüzey aktif maddelerin adsorpsiyonu gibi bazı prosesler tarafından engellenene kadar büyüme devam edecektir.

Literatürde çoğu durumda büyümenin iyon-iyon mekanizması tarafından başlayıp başlamadığı açık değildir. Başka bir mekanizma özellikle tartışılmadıkça büyümenin iyon-iyon mekanizması tarafından başladığı kabul edilir. İyon-iyon ve küme-küme mekanizmalarından hangisiyle büyümenin gerçekleştiğine dair bir takım çalışmalar yapılmış ve bazı kriterler öne sürülmüştür. Bu kriterlerden biri küme mekanizması tarafından oluşan filmlerin, alt tabana zayıf olarak tutunması ve optik saçılmaya uğramasıdır ki tam tersine iyon mekanizması ile oluşan filmler, alt tabana iyi tutunur ve optik olarak saydamdır. Fakat bu her zaman doğru değildir çünkü küme mekanizması tarafından oluşan filmler, yüksek derecede optik olarak saydam ve alt tabana iyi tutunmuş olabilir ve tam tersine iyon mekanizması ile oluşan filmlerde optik saçılma ve alt tabana iyi tutunmama söz konusu olabilir. Filmin iyi tutunma derecesi ve saydamlığı, büyütme mekanizması hakkında çok az şey söyler. Bir başka kriter, iyon-iyon mekanizmasıyla oluşan büyümenin, görünür bir şekilde Cd(OH)₂ süspansiyonunun var olduğu koşullar altında meydana gelmesidir, fakat iyon-iyon büyümenin yüksek Cd(OH)₂ varlığında baskın olması mümkün değildir.

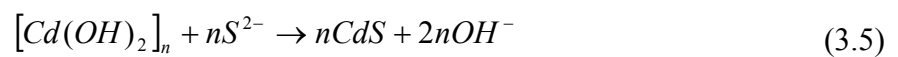
Son yıllarda, iyon-iyon mekanizması için güçlü kanıt sağlayan birkaç çalışma mevcuttur. Bunlardan birinde, büyümenin iyon-iyon ya da küme mekanizmasıyla gerçekleşip gerçekleşmediğine bağlı olarak filmlerin (CdSe, CdS ve PbSe) kristal boyutundaki kesin sınırlar gösterilmiştir. Literatürde yer alan çalışmalar doğrultusunda küçük tane boyutlarının ve 3-boyutlu büyümenin genellikle küme-küme büyüme mekanizmasıyla büyüyen kristaller için, büyük tane boyutlarının ve 2-boyutlu büyümenin ise iyon-iyon büyüme mekanizması ile büyüyen kristaller için geçerli olduğu gözlenmiştir. Eğer büyüme küme-küme mekanizmasıyla başlayıp, iyon-iyon mekanizması paralel olarak meydana gelirse orta dereceli tane boyutları ile kristal büyür. Bu durum iyon-iyon mekanizmasının daha yavaş çekirdeklenme ile oluşması ve sonuçta daha az çekirdek yoğunluğuna yol açmasından ileri gelmektedir. Oluşan çekirdekler diğer kristallere temas edene kadar yatay doğrultuda büyüme devam eder. Ayrıca iyon-iyon büyüme, küme-küme büyümenin aksine zaten var olan çekirdeğin üzerine tercihli olarak devam eder, bu da çekirdek yoğunluğunun çok fazla artmayacağı anlamına gelir. Sıcaklığın artması, büyük olanların içine diğer bireysel kristallerin toplanmasına yol açar.

3.1.4 Küme-Küme Mekanizması

Bu mekanizmada CdS, Cd(OH)₂ ile yavaş bir şekilde açığa çıkan S⁻ iyonunun reaksiyonu sonucu meydana gelir.



(Katı Cd(OH)₂ clusterının oluşumu)



(Değişim reaksiyonu)

Hidroksitin başlangıç çekirdeklenmesi, solüsyonda homojen olarak meydana geldiği için, CdS homojen olarak oluşur ve bundan dolayı genellikle büyük bir miktarı solüsyonda çökeler. İzole olmuş kristaller büyük topakları oluşturmak için yeterli büyüklüğe kadar kümelenirse bu çökme meydana gelir. Yüksek yüzey enerjili parçacıklar (tek kristaller ya da küçük kümeler) büyük kümeler formunda çökmeden önce alt tabana erişirse film oluşumu meydana gelir. Bu kümelenme ve homojen çökme, büyütme parametrelerinin uygun şekilde seçimiyle minimize edilebilir ve hatta bazı durumlarda engellenebilir. Böylece, yoğun bir çökme hidroksit mekanizmasını ortaya koymasına rağmen (bazı çökelmeler iyon-iyon prosesinde meydana gelebilir) onun yokluğu daima, iyon-iyon prosesinin meydana geldiği anlamına gelmez. İyon-iyon ve hidroksit (ya da herhangi diğer küme) mekanizmaları arasındaki beklenen farkın ikincisi de budur, çünkü solüsyondan kolloidler, alt taban yüzeyine yapışır, kristal boyutunda, film kalınlığı ile büyük oranda bir değişiklik beklenmez. İyon-iyon mekanizmasında kristal büyümesi, alt taban üzerinde zaten var olan çekirdek üzerinde meydana geldiği için kristal boyutu artan büyüme zamanı ile artabilir.

3.1.5 Kristalin Büyümesi ve Parçacık Boyut Dağılımı

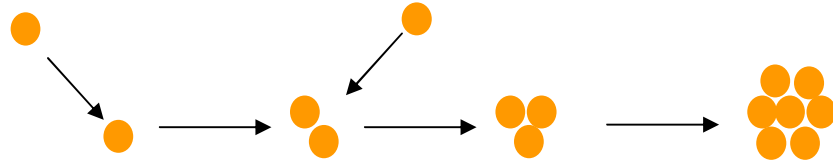
Kararlı bir çekirdek oluşur oluşmaz, çekirdeğin boyutunu artıran birkaç durum vardır. Bunlardan biri, çekirdek üzerine solüsyondaki iyonik türlerin adsorpsiyonu ile çekirdek büyüme prosesinin devam etmesidir. Bu tipteki kristal büyüme, self-assembling (moleküllerin kendiliğinden bir araya gelip bağ oluşturması) prosesi olarak ele alınabilir. Örneğin CdS için, Cd^{2+} ve S^{2-} iyonları yüzey üzerine adsorbe olacaktır. Bir sonraki büyüme basamağında, ilave CdS molekülü vermek için zıt yüklü iyonun adsorpsiyonu gerçekleşecektir. Bu proses, her hangi bir türün, iyonları kullanılıp bitene kadar devam eder ya da büyüme, yabancı adsorbe olmuş türlerin kristal yüzeyini engellemesi, kristal yüzeyine kümelenme gibi nedenlerden dolayı engellenir. Bunların yanı sıra farklı kristalografik

oryantasyonlarda büyüme devam edebilir ki bu durum iki kristalin birleşmesi, polikristalleşme vb., durumlara yol açar.

Eğer parçacıkların konsantrasyonu yeterli derecede yüksekse, o zaman bu parçacıklar arasındaki çarpışma olasılıkları büyük olur. Bu, kümelenme ya da birleşmenin her ikisiyle sonuçlanabilir. İki parçacığın her biri diğerine yaklaştığı zaman aralarındaki van der Waals kuvvetleri, onların birbirine tutunmasına neden olacaktır. Bu, bireysel parçacıkların oluşmasını da kapsayarak daha büyük parçacıklar oluşana kadar devam eder (Şekil 3.1 (a)). Bu, kümelenme prosesidir ve sonuçta oluşan büyük parçacık *küme* olarak adlandırılır. Kümenin özellikleri, bazı durumlarda bireysel parçacıklarınkine benzer olabilir (X-ışını difraksiyon pik genişlemesi, kuantum boyut etkisi) ve diğer durumlarda çok farklı olabilir (Işık saçılması, çökeltme).

Bir toplulukta, bireysel kristaller arasında tane sınırları vardır. Bununla birlikte bazı durumlarda sıcaklık kristal atomlarının difüzyonuna izin verecek kadar yüksekse yüzey difüzyonu iki ya da daha fazla parçacığın küme oluşturduğu yerde oluşabilir. Bu *birleşme* olarak adlandırılır. Birleşme, büyük parçacık iki ya da daha fazla parçacıktan oluşana kadar devam eder (Şekil 3.1 (b)).

Froment ve Lincot (1995), TEM ve HRTEM gibi yapısal karakterizasyon metotları kullanarak atomik seviyede kimyasal olarak büyütülmüş CdS, ZnS ve CdSe'un oluşum mekanizmalarını araştırmışlardır. Bu araştırmalar neticesinde Şekil 3.2'de görüldüğü gibi farklı büyüme mekanizmaları için yüzeyde film oluşum tiplerini belirlemişlerdir. Bunlardan ilki Şekil 3.a)'da görüldüğü gibi iyon-iyon mekanizması ile film oluşumunu göstermektedir. İkincisi Şekil 3.b)'de görüldüğü gibi küme-küme mekanizmasıyla film oluşumunu, üçüncüsü ise Şekil 3.c)'de görüldüğü gibi iyon-iyon ve küme-küme mekanizmalarının her ikisiyle birlikte film oluşumunu göstermektedir (Bouroushian, 2011)

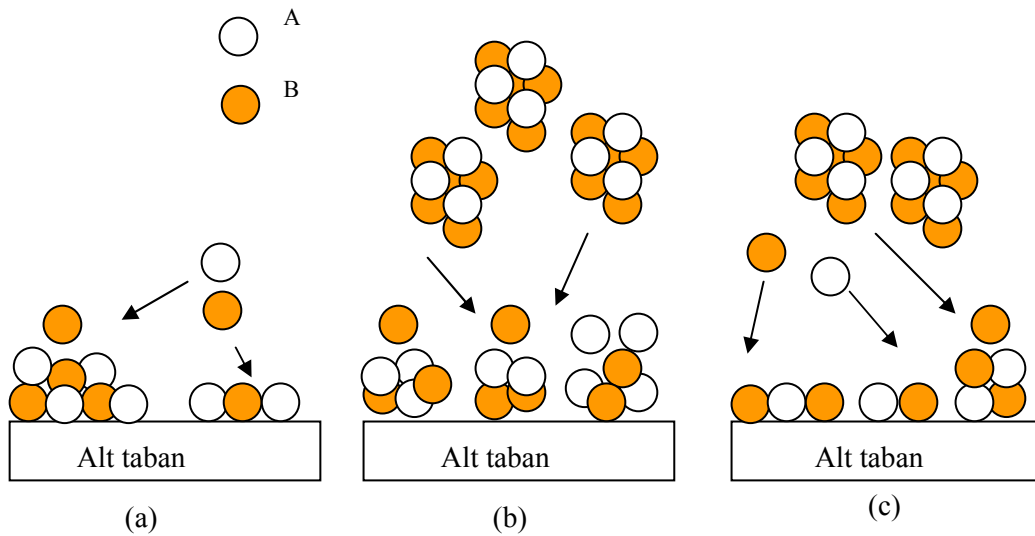


(a) Kümelene



(b) Birleşme

Şekil 3.1 Bireysel parçacıkların (a) kümelene, (b) birleşmesi (Hodes, 2003).



Şekil 3.2 Farklı KBB büyüme mekanizmaları için alt taban üzerinde, (a) iyon-iyon, (b) küme-küme (c) iyon-iyon ve küme-küme film oluşum durumları (Froment and Lincot, 1995).

Çekirdeklenme çok kısa zamanda meydana gelirse, boyut dağılımı dar olacaktır, çünkü orjinal çekirdeğin tümü benzer boyutta olmalı ve aynı oranda büyümelidir. Reaksiyonun yavaş gerçekleştiği durumda, çekirdeklenme ve büyümenin birlikte meydana geleceği beklenmelidir ki bu durum geniş boyut dağılımı ile sonuçlanır. Gerçekte bu durum alt taban üzerine heterojen çekirdeklenme için beklenen durumdur. Kristal boyutuna yön veren çeşitli faktörler vardır. İki en önemli faktör, büyütme mekanizmasıdır ki, iyon-iyon mekanizması ile büyütülen filmlerdeki tane boyutları, küme-küme mekanizması ile büyütülenlere kıyasla daha büyük olur. Eğer büyüme küme-küme mekanizmasıyla başlayıp iyon-iyon mekanizmasıyla devam ederse bu durumda orta dereceli kristal boyutuna sahip filmler elde edilir. Eğer kristal yapıyı ve boyutu kıyaslarsak, hegzagonal modifikasyonda büyüyen kristallerin kübik modifikasyona kıyasla genellikle daha büyük olduğu gözlenmiştir (Hodes, 2002).

3.2 Elektrokimyasal Büyütme (EB) Tekniği

Yarıiletkenler, genellikle bulk formunda elementlerden yüksek sıcaklıkta katılaştırma yoluyla veya ince film formunda buhar fazı ve vakum metotları tarafından üretilmektedir. Su ya da diğer çözücülerin(organik, iyonik sıvılar, eritilmiş tuzlar) kullanıldığı sıvı solüsyonlardan, hem bulk formunda hem de ince film formunda materyallerin büyütülmesiyle diğer fazlara geçiş olasıdır. Bununla birlikte, birçok inorganik katının hazırlanmasında çok yaygın olan bu yaklaşımlar, yarıiletken materyallerin büyütülmesinde henüz tam olarak geliştirilmiş değildir. EB tekniği, geniş alanlı yüzey işlemlerinden (örneğin, çinkonun elektro-kaplanması) en ileri elektronik endüstrisine (çipler üzerine bakırın kaplanması vs..) birçok uygulama alanıyla endüstriyel seviyede metaller, metal alaşımları ve yarıiletkenlerin büyütülmesinde kullanılan önemli tekniklerden biridir. Bu teknik, istenilen materyalin geniş alanlara büyütülmesinin mümkün olması, düşük maliyet ve düşük sıcaklık prosesi gibi avantajlara sahiptir (Lincot, 2005). Bu özelliklerin yanı sıra EB tekniğinin diğer avantajları aşağıda sıralanmıştır;

- Düşük maliyet
- Yüksek saflık
- Endüstriyel uygulanabilirlik
- Yüksek büyütme oranları
- Farklı alt tabanlar üzerine kaplamaların mümkün olması
- Nanometreden mikrometreye farklı tane boyutlarına sahip filmlerin üretilmesi
- Alaşım kompozisyonunun kontrol edilebilirliği
- Cu/Ni, Ni/Ni-P gibi, birçok farklı sistemlerde düşük maliyetli olarak çoklu tabakaların üretilmesi (Gurrappa and Binder, 2008).

Lincot(2005), yaptığı istatistiksel çalışmalar neticesinde temel inorganik yarıiletkenlerin elektrokimyasal olarak büyütülmesinin gelişen bir teknik olduğunu belirtmiştir. Bu çalışmalar neticesinde 2000 yılına kadar EB tekniği tarafından üretilen temel inorganik yarıiletkenler için tarih, kullanılan çözücü ve kullanılan yöntemi içeren bir yol haritası sunmuştur. Bu istatistiksel çalışmalar neticesinde EB tekniği tarafından üretilen ilk yarıiletken materyal Si'dur. İlerleyen yıllarda yüksek sıcaklıkta eriyik tuz çözeltilerinden Ge, GaP, InP, GaAs'ın elektrokimyasal olarak büyütülmesi gerçekleştirilmiştir. CdS, CdSe, CdTe, CuInSe₂ bileşiklerinin elektrokimyasal olarak büyütülmesi sulu ve susuz çözeltiler vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. Yarıiletken oksitler içinde 2000 yılı ve sonrasında çalışılan en önemli malzeme ZnO'dur.

Elektrokimyasal büyütme işleminde elektrot alt taban üzerinde nanoyapıların çekirdeklenmesi, alt tabanın kristal yapısı, serbest yüzey enerjisi, adezyon enerjisi, elektrot yüzeyinin latis oryantasyonu ve çekirdek- alt taban ara yüzey sınırındaki kristalografik latis uyumsuzluğu gibi faktörler tarafından etkilenmektedir. Elektrokimyasal olarak büyüyen türlerin en son ki boyut dağılımı, çekirdeklenme ve büyüme kinetiğine güçlü bir şekilde bağlıdır. Elektrokimyasal büyütme prosesi, bir anda oluşan ya da devam eden çekirdeklenmenin her ikisini de içerir. Bir anda olan çekirdeklenme durumunda, çekirdeğin tümü elektrot alt tabanının üzerinde anında oluşur ve daha sonra elektrokimyasal büyütme

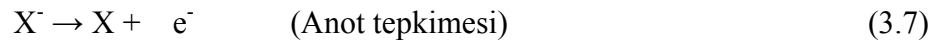
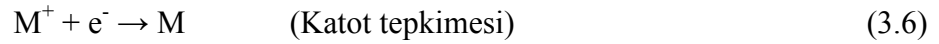
zamanı ile büyüme gerçekleşir. Tersine söz konusu çekirdekler, devam eden çekirdeklenmede, elektrokimyasal büyüme zamanının bir fonksiyonu olarak oluşur. Bu çekirdekler, aşamalı olarak büyür ve üst üste gelir, bu nedenle devam eden çekirdeklenme prosesi, kararlı büyüyen çekirdekler etrafında çekirdeklenme oranının azaldığı bölgeleri temsil eder.

Elektrokimyasal büyütme sistemi, bir elektrokimyasal hücre ve belli bir voltajda uygulanan kontrollü akım için gerekli olan donanımları içerir. Hücre genellikle bir referans elektrot, özel dizayn edilmiş katot ve bir anot veya karşıt elektrot içerir. Nanoyapıların elektrokimyasal olarak büyümesinin gerçekleştiği katot alt taban, metalik olmayan ya da metalik materyallerin her ikisinden yapılmış olabilir. Katodun yüzeyi porlu alt taban olarak kullanıldığında, istenilen nanoyapılar veya morfolojiler özel uygulamalar için üretilebilir (Gurrappa and Binder, 2008).

Elektrokimyasal büyütme, düşük sıcaklıkta istenilen materyalin sulu çözeltisinden elektrot alt tabanlar üzerine, kontrollü akım ya da kontrollü potansiyel ile ince filmlerin sentezlenmesinde kullanılan ekonomik ve basit bir tekniktir. Bu teknik, metaller, yarıiletkenler, metal oksit karışımları ve manyetik nano tabakalı yapıları içeren birçok farklı bileşiğin üretilmesi için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Elektrokimyasal teknikler, özellikle tek elementlerin büyütülmesi için oldukça uygundur, fakat aynı zamanda birkaç nanometre kalınlıktaki oksitlerin, çoklu tabakalı metallerin ve çeşitli elementlerin üretilmesi de bu teknikte olasıdır. Büyütülen materyallerin mikro yapıları, büyütme akımı, büyütme potansiyeli, elektrolitin kompozisyonu gibi parametrelerin ayarlanmasıyla kontrol edilebilir.

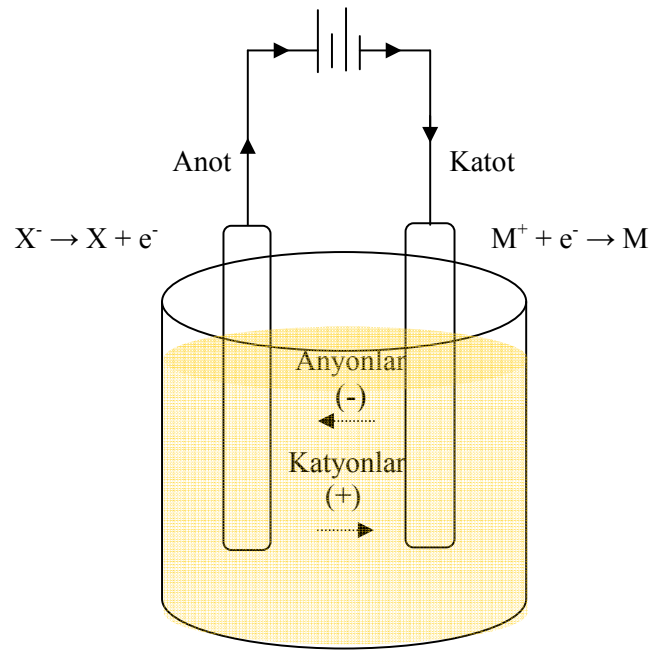
3.2.1 Elektrokimyasal Hücre ve Elektrotlar

Elektrokimyasal tepkimeler, yükseltgenme-indirgenme türü tepkimelerdir. Elektrokimyasal işlemler, elektrokimyasal hücre adını alan bir düzenekte yürütülür. Elektrokimyasal hücre, Şekil 3.3’de görüldüğü gibi incelenen maddeyi içeren bir çözelti ya da erimiş tuz, maddenin kimyasal dönüşüme uğradığı elektrotlar ve bu elektrotları birbirine bağlayan bir dış devreden oluşur. Hücrede bulunan iyon veya molekül halindeki madde katot adı verilen elektrotta elektron alarak indirgenir. Anot adı verilen ikinci bir elektrotta ortaya çıkan yükseltgenme tepkimesi sırasında iyon veya molekül halindeki madde ya da elektrot malzemesinin kendisi elektron salıverir. Böylece elektrotlarda tepkimeye giren her bir tür, dış devrede belli sayıda elektronun iletilmesine neden olur. Elektrik akımı, elektrik yükünün akışı nedeniyle oluşur. Katot ve anotta meydana gelen tepkimeler,



şeklindedir. Elektrokimyasal hücreler ya galvanik ya da elektrolitiktir. Elektrik enerjisi ile kimyasal dönüşümlerin gerçekleştiği hücreler, elektroliz hücresi adını alır. Yani bir elektrolitik hücrenin çalışması için, elektrik enerjisine ihtiyaç vardır. Elektrotlarda, kendiliğinden yürüyen tepkimeleri kullanarak kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren hücrelere ise galvanik hücre denir.

İki elektrotlu hücrelerde elektro aktif maddelerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli belirlenemez. Çünkü bütün potansiyel ölçüm aletleri, sadece potansiyeldeki farkı ölçtüğünden dolayı tek bir elektrotla mutlak potansiyelin ölçümü mümkün değildir. Standart yarı hücre gerilimleri belli bir karşılaştırma ya da referans elektrotuna göre ölçülür. Bu amaçla kullanılan elektrotlar, standart hidrojen elektrot (SHE), doygun kalomel elektrot (SCE) ve Ag/AgCl (Gümüş/gümüş klorür) elektrotlarıdır. Referans elektrotları, 100



Şekil 3.3 İki elektrotlu elektroliz hücresi (Skoog et al., 1998).

μA akım geçmesi halinde bile gerilim değeri sabit kalabilen, yani polarize edilemeyen elektrotlardır. Uygulanan potansiyele göre bir elektrot hem anot hem de katot gibi kullanılabilir. Bu sebeple iki elektrotlu iki ayrı yarı-hücre yerine içinde uygun bir elektrolit, hem anot hem de katot gibi çalışabilen bir çalışma elektrotu, devreyi tamamlayan bir karşıt elektrot ve referans elektrot bulunan üç elektrotlu elektrokimyasal hücreler kullanılmaktadır. Çalışma elektrotu elektrokimyasal türlerin üzerinde reaksiyona girmesiyle incelenecek reaksiyonun gerçekleştiği, elektroliz sisteminin en önemli parçasıdır. Çalışma elektrotuna uygulanmak istenilen gerilim değerleri, referans elektrotuna göre uygulanır. Çalışma elektrotu ise, referans elektrotunun tersine kolayca polarize edilebilmeli yani gerilimi değiştirilebilmelidir. Çalışma elektrotları Pt, Au, W, Hg ve karbon gibi metaller ya da SnO_2 , ITO (Indium tin oxide-indiyum kalay oksit), Si gibi yarıiletkenlerden yapılır. Çözelti direncinin önemli olduğu yani, iR gerilim düşmesinin fazla olduğu durumlarda, bir elektrokimyasal hücrede çalışma ve referans elektrotuna ek olarak yukarıda da değinildiği

gibi karşıt elektrot olarak bilinen üçüncü bir elektrot kullanılır. Bu uygulamada akım, çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasından geçer. Çalışma elektrotuna uygulanan gerilim ise iki elektrotlu hücrelerde olduğu gibi bir referans elektroda göre uygulanır. Çalışma elektrotundaki elektriksel akım elektron transferi nedeniyle faradayik akım olarak tanımlanır. Karşıt elektrot çalışma elektrotundaki faradayik prosesi dengede tutmak için karşı yönde elektron transferi ile potansiyostatik devrede yer alır. Karşıt elektrotta elektrolit türlerinden kaynaklanan küçük bir akım gözlenir. Ancak bu akım çalışma elektrotundaki prosesi etkilemez. Üç elektrotlu elektrokimyasal bir hücrede yukarıda da değinildiği üzere çalışma elektrodu redüksiyon esnasında indirgenme reaksiyonunun meydana geldiği katot materyali, oksidasyon esnasında ise yükseltgenme reaksiyonunun olduğu anot materyali olarak görev yapmaktadır. Anodik ve katodik çalışmalarda elektrot materyalinin seçimi oldukça önemlidir (Weinberg, 1972). Bir elektrokimyasal hücrenin çalışması sırasında maddenin elektrot yüzeyine aktarımı üç yolla olur. Bu kütle aktarımı yolları elektriksel göç (migrasyon), difüzyon ve karıştırılma (konveksiyon) olarak adlandırılır. Deneysel koşullara bağlı olarak, bu olaylardan birisi veya birkaçı kütle aktarımına katkıda bulunur.

i.) Elektriksel göç (migrasyon): Elektrokimyasal hücredeki katot ile anot arasındaki gerilim farkı elektriksel alan oluşturur. İyonlar bu alanın etkisiyle ters yüklü elektrotlara doğru hareket etme eğilimi içine girerler ve böylece migrasyon veya elektriksel göç adı verilen bir olayla kütle aktarımı olur.

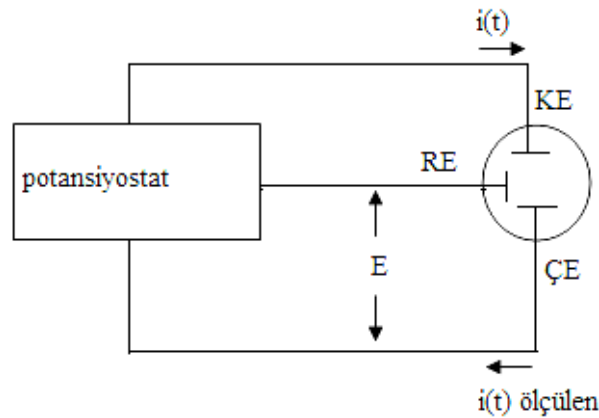
ii.) Difüzyon: Hücrede elektrotta tüketilen elektroaktif maddenin ara yüzeyde azalan derişimini artırmak üzere, çözeltilen madde aktarımı difüzyon adını alır. Difüzyonla kütle aktarımının hızı ara yüzeyle çözeltilenin iç kesimleri arasındaki derişim farkına ve elektroaktif madde ile çözücünün türüne bağlıdır. Her maddeye özgü ve birimi cm^2/sn olan ve difüzyon hızını belirleyen bir difüzyon katsayısı vardır.

iii.) Konveksiyon: Çözeltinin karıştırıldığı durumlarda elektrot ara yüzeyine ayrıca karıştırılma veya konveksiyon yolu ile de madde aktarımı olur.

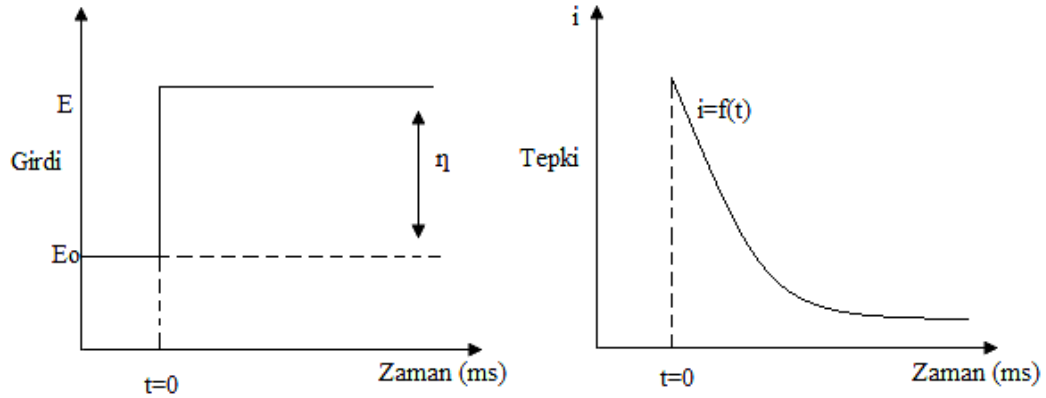
Elektrot çözeltili ara yüzeyinde elektronların aktarılması ile yürüyen olaylar faraday türü olaylar olarak adlandırılır. Elektrot-çözeltili ara yüzeyinde yüzeye tutunma (adsorbsiyon) ve yüzeyden ayrılma (desorpsiyon) olayları da olabilir. Ayrıca çözeltili bileşiminin ve elektrota uygulanan gerilimin değişmesi, bu ara yüzeyin yapısının değişmesine de neden olabilir. Böyle durumlarda herhangi bir elektron aktarılmakla birlikte, devrede geçici bir süre için bir akım geçebilir. Bu olaylar faraday türü olmayan olaylardır (Yıldız ve Genç, 1993).

3.2.2 Potansiyostatik Teknik

Potansiyostatik teknikte, çalışma elektrotunun potansiyeli istenilen sabit bir değerde tutulur ve değişkenlere bağlı olan akım zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Çalışma elektrotu ve referans elektrot arasındaki potansiyel farkı potansiyostat (Şekil 3.4) tarafından kontrol edilir. Sabit potansiyel altında akımın zamanla değişimi Şekil 3.5'te yer almaktadır (Paunovic and Schlesinger, 2006).



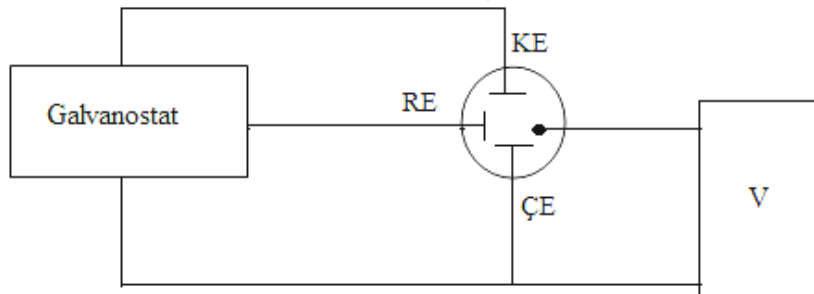
Şekil 3.4 Potansiyostatik ölçümlerde kullanılan cihazın sistematik diyagramı (Paunovic and Schlesinger, 2006).



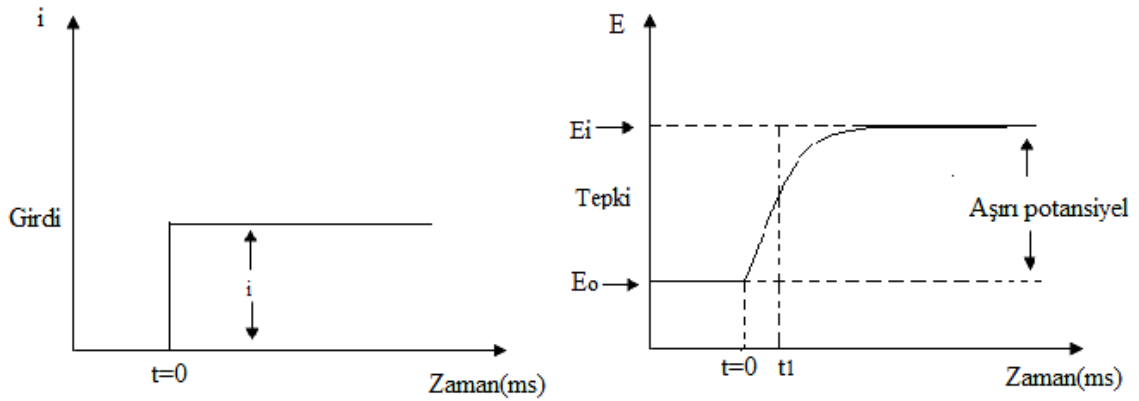
Şekil 3.5 Potansiyostatik elektroliz boyunca akımın zamanla değişimi (Paunovic and Schlesinder, 2006).

3.2.3 Galvanostatik Teknik

Galvanostatik teknikte, çalışma elektrotu ve karşıt elektrot arasındaki akım, galvanostat (Şekil 3.6) ile sabit tutulur ve çalışma elektrotu ve referans elektrot arasındaki potansiyel zamanın bir fonksiyonu olarak belirlenir. Potansiyel değişkenlere bağlıdır. Sabit akım altında potansiyelin zamanla değişim Şekil 3.7'de yer almaktadır (Paunovic and Schlesinder, 2006).



Şekil 3.6 Galvanostatik ölçümlerde kullanılan cihazın sistematik diyagramı (Paunovic and Schlesinder, 2006).



Şekil 3.7 Galvonastatik elektroliz boyunca voltajın zamanla değişimi(Paunovic and Schlesinder, 2006).

3.2.4 Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri, sistemin elektrokimyasal davranışını belirlemek için çalışma elektrotuna ileri ve ters doğrultuda uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak akımın ölçülmesine dayanan voltametrik metotlardan biridir. Bu metotta, çalışma elektrotu ve karşıt elektrot arasından geçen akım, potansiyostat tarafından ölçülür. Voltamogram, farklı elektrokimyasal proseslerin meydana geldiği potansiyelleri gösterir. Çalışma elektrotuna uygulanan potansiyel bir E_i , başlangıç değerinden E_f bitiş değerine artar ve daha sonra sabit potansiyel tarama hızında başlangıç potansiyeline geri döner. Uygulanan tarama hızı, saniyede bir kaç mili volttan, yüz volta değişebilir. Bu proses boyunca akım yoğunluğu, uygulanan potansiyele karşı çizilir ve elde edilen eğri dönüşümlü voltamogram olarak adlandırılır. Ölçülen akımdaki pik, meydana gelen herhangi bir elektrot reaksiyonunun karakteristiği olan potansiyelde görülür. Belirli prosesler için pik genişliği ve yüksekliği tarama hızına, elektrolit konsantrasyonuna ve elektrot materyaline bağlıdır. Tipik bir voltamogramda bir kaç pik olabilir. Voltamogramda gözlenen piklerin potansiyelleri, genişlikleri, pik genliklerinin tarama hızına bağlılığından adsorpsiyon, difüzyon ve birleşik homojen kimyasal reaksiyon mekanizmalarının rolünü incelemek mümkündür.

Elektrot yüzeyi ve solüsyon içindeki türler arasında meydana gelen reaksiyon, Faradayik ve Faradayik olmayan olmak üzere iki farklı proses boyunca devam eder. Faradayik proses, elektrot/çözelti ara yüzeyi boyunca elektron transferinden ileri gelen bir prosestir. Bu tip işlemlere bir elektrottaki kimyasal reaksiyon miktarının geçen akımla orantılı olduğunu ifade eden Faraday yasalarına uygun olması nedeniyle Faradayik proses adı verilir ve bu şekilde elektrot/çözelti ara yüzeyi boyunca yükseltgenme/indirgenme işlemiyle taşınan akımlara da Faradayik akımlar denir. Solüsyonda meydana gelen redoks reaksiyonu;



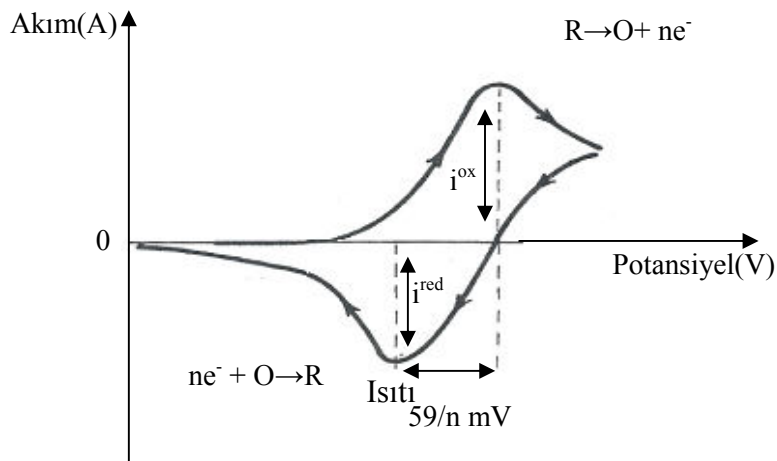
şeklindedir. Burada O ve R sırasıyla redoks çiftini oluşturan yükseltgen ve indirgenlerdir. Dönüşümlü voltamogramdaki en önemli parametreler katodik ve anodik piklerin pik potansiyelleri(E^{ox} , E^{red}) ve pik akımlarıdır(i^{ox} , i^{red}). Eğer elektron transfer prosesi, diğer proseslere (difüzyon gibi) kıyasla hızlıysa, reaksiyon elektrokimyasal olarak tersinirdir ve katodik ve anodik pikler arasında 25 °C'de yaklaşık olarak $(0.059/n)V$ değerinde bir fark olur (Şekil 3.8). Gerçekte bu değeri, hücre direnci gibi etkilerden dolayı elde etmek zordur. Burada n, transfer edilen elektronların sayısıdır. Eğer n elektron tersinir reaksiyonda transfer olursa pik ayrımı,

$$\Delta E_p \left| E_p^{ox} - E_p^{red} \right| = 2.303RT / nF \quad (3.9)$$

şeklinde olur. Burada, E^{ox} , ve E^{red} yükseltgenme ve indirgenmenin meydana geldiği potansiyeller, R, evrensel gaz sabiti, T, mutlak sıcaklık ve F Faraday sabitidir. Tersinir bir elektrot reaksiyonu için anodik ve katodik pik akımları mutlak değer olarak yaklaşık olarak eşit, fakat zıt işaretlidir.

Faradayik olmayan proses, elektrot yüzeyinden iyonların adsorpsiyon ve desorpsiyonu olduğu zaman meydana gelir ve elektrot/çözelti arayüzeyindeki yüklü bir çift

tabakada oluşan yükleme akımı meydana gelir. Faradayik olmayan proses, elektrolit solüsyonunun konsantrasyonu ve uygulanan potansiyele bağlı olarak elektrot yüzeyinin yapısında fiziksel değişime yol açabilir. Metaller ya da iyonlar gibi türlerin adsorpsiyonu, Faradayik olmayan proses olarak sınıflandırılır (Settle, 1997; Skoog, 1998).



Şekil 3.8 Tersinir redoks prosesinin sistematik dönüşümlü voltamogramı (Wang, 2000).

3.3 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

AFM, malzemelerin yüzey profilinin görüntülenmesinde kullanılan SPM'lerden biridir. Yatay mesafe çözünürlüğü yaklaşık olarak 2 nm'dir. AFM, SEM ve TEM'e kıyasla çok yüksek çözünürlük sağlar. AFM ile numune yüzeyinin gerçek topografik görüntüsü elde edilir. Dikey mesafe çözünürlüğü 0.01 nm'dir. AFM'in taradığı alan birkaç nanometreden yüzlerce nanometreye değişebilir. AFM, vakumda, hava ve sıvı ortamında çok iyi atomik çözünürlük sağlar. AFM hem iletken hem de yalıtkan malzemelerin yüzey analizleri için kullanılabilir. AFM'de silisyum veya silisyum nitrürden yapılmış keskin bir

tip (iğne), genellikle silisyum-oksit ve silisyum- nitrürden yapılan kentilevera (cantilever) bağlanmıştır. Kentilever tipi numune yüzeyine yaklaştıkça tip ve numune yüzeyi arasındaki kuvvet kentileverın sapmasına neden olur. Kentileverın sapması optik araçlarla tespit edilerek numune görüntüsü elde edilir. AFM contact (temaslı) mod, non-contact (temassız) mod ve tapping mod olmak üzere üç farklı metot ile çalıştırılabilir. Kontak modda, tip numune yüzeyi ile mekaniksel kontak halindedir. Non-kontak modda, tip, tarama sırasında küçük bir mesafe ile numune yüzeyi üzerinde gezinir. Tapping modda, tarama yapılırken titreşen kentilever, itici kuvvet ekseninde aralıklı olarak numune yüzeyi ile etkileşir, tip ve numune yüzeyi arasındaki yanıl sürtünme çok küçüktür. Böylece tarama boyunca tipin yıpranması engellenir. Ayrıca bu mod, kazıma olmaksızın taramaya ve nanoparçacıklar gibi büyük yüzey pürüzlülüğüne sahip malzemelerin yüzeylerinin görüntülenmesine imkan tanır (Hosokawa et al., 2007).

3.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

SEM, optik mikroskoba benzer özelliklere sahiptir, fakat fotonların yerine yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronlar kullanılır. Elektronların dalgaboyu, fotonların dalgaboyundan daha küçük olduğu için incelenen yüzeyi büyütme gücü optik mikroskoplara kıyasla daha fazladır. SEM’de görüntü, incelenecek yüzey üzerine odaklanan elektron demetinin yüzeyi taramasıyla, elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimlerin sonucunda meydana gelen saçılmaların uygun algılayıcılarda toplanması sonucu oluşur. SEM’de elektron demeti numune yüzeyine gönderildiğinde meydana gelen etkileşme sonucu geri saçılan elektronlar, ikincil elektronlar, auger elektronları ve karakteristik x-ışınları oluşur. İkincil elektronlar ve geri saçılan elektronlar, SEM görüntüsünü oluşturur. Yayınlanan ışık, katodulüminesans olarak bilinir ve absorbe olan elektronlar elektron demetinin indükleniş akımı olarak ölçülür. Bu sinyallerin tümü dedekte edilebilir ve oluşan görüntü vasıtasıyla numunenin yüzey topografisi, kristalografisi, kompozisyonu gibi özellikleri belirlenir (Schroder, 1990).

3.5 Enerji Dağılımlı X-Işınlari Spektroskopisi (EDS)

EDS, incelenen numunenin kimyasal karakterizasyonunu sağlamak ve kompozisyonunu belirlemek için SEM ile birlikte kullanılan analitik bir tekniktir. SEM’de elektron demetinin yüzey boyunca taratılması sonucu, yüksek enerjili elektron demeti numune atomlarındaki elektronları uyarır ve daha üst enerji seviyelerine çıkarır bunun sonucunda üst yörüngelerdeki elektronlardan birinin bu boşlukları doldurması sonucu karakteristik x-ışınları yayınlanır. Numuneden yayınlanan karakteristik x-ışınlarının enerjisi, enerji dağılımlı spektrometre tarafından ölçülür. X ışınlarının enerjisi, iki yörünge arasındaki enerji farkının ve elementin atomik yapısının bir karakteristiğidir ve bu, numunenin elementel kompozisyonunun elde edilmesine imkân tanır (Schroder, 1990).

3.6 X-Işını Kırınımı (XRD)

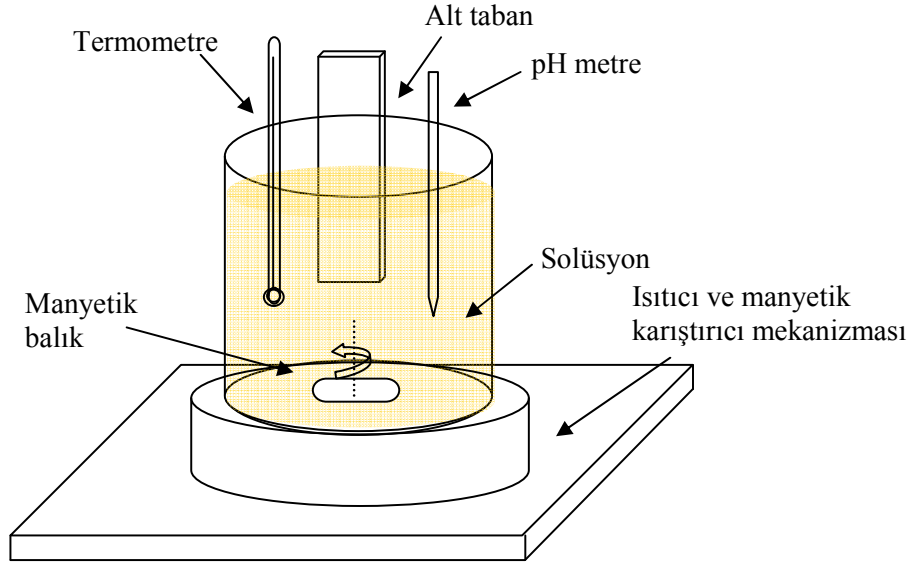
Kristalde yer alan atomların düzeni, birim hücrenin şekli, birim hücredeki atomların konumları, atomlar arasındaki mesafe gibi nicelikler incelenen materyalin kristalografik yapısının belirlenebilmesi için gereklidir. Bu amaçla kullanılan teknik x-ışını kırınım tekniğidir. X ışınlarının kullanılmasının nedeni, dalga boylarının ($0,1\text{Å}$ ile 10Å) kristal atomları arasındaki mesafe boyutunda olmasından dolayıdır. Kristal yüzeyine gönderilen x-ışınlarının, kristal atomlarının oluşturduğu düzlemlerden yansımaları ve yansıtılan ışınların dedektörde toplanması sonucu x-ışını kırınım desenleri elde edilir. X-ışını kırınım deseninden, numuneye ait kristal düzlemleri ve düzlemler arası uzaklık Bragg koşulundan yararlanılarak bulunur. X-ışını kırınım desenlerindeki piklerin şiddeti ve yarı pik genişlikleri bize filmlerin kristalleşmesinin iyi ya da kötü olduğu hakkında bilgi verir. Pikler, keskin ve şiddetli ise kristalleşmenin iyi, geniş ve şiddetleri düşük ise kristalleşmenin iyi olmadığı sonucuna varılır (Cullity, 1956; Dyson, 2004).

BÖLÜM 4

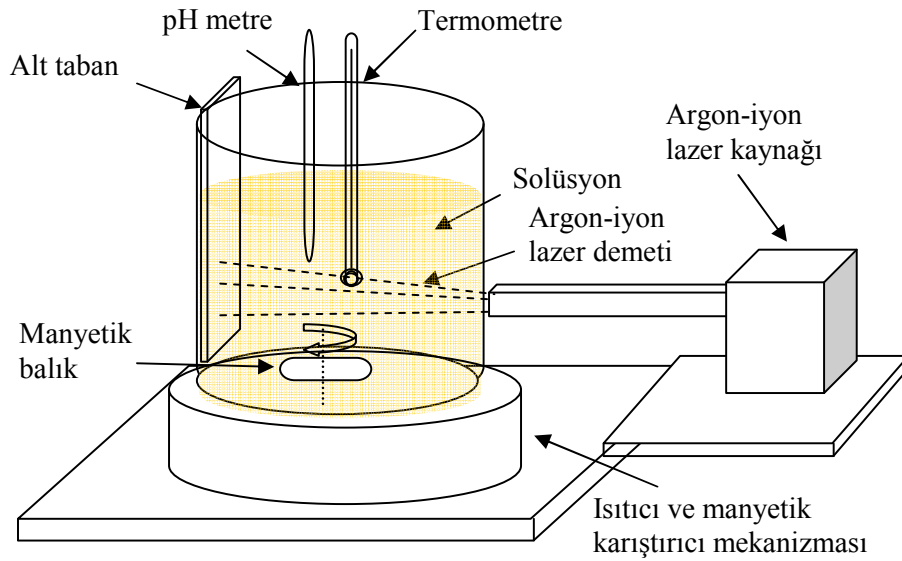
CdS NANOYAPILI FİLMLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

4.1 CdS Nanoyapılı Filmlerin KBB Tekniği ile Üretimi

CdS filmleri KBB tekniği tarafından cam alt tabanlar üzerine büyütülmüştür. CdS filmlerinde farklı tane büyüklüğüne sahip filmler elde etmek için, iki farklı yaklaşım denenmiştir. İlkinde $T_1=70^{\circ}\text{C}$, $T_2=80^{\circ}\text{C}$, $T_3=90^{\circ}\text{C}$ olmak üzere üç farklı banyo sıcaklığında film üretimi gerçekleştirilerek, banyo sıcaklığının tane boyutu üzerine etkisi incelenmiştir. Üretimde kullanılan tekniğin şematik diyagramı Şekil 4.1’de yer almaktadır. Tekniğin bu hali literatürde mevcut olan klasik KBB tekniğidir. İkinci yaklaşımda, KBB tekniği tarafımızdan modifiye edilmiştir. Bu modifikasyon için Argon-iyon(517nm–1000mW) lazer demeti film üretimi esnasında $W_1=150$ mW, $W_2=250$ mW ve $W_3=400$ mW olmak üzere üç farklı güçte cam alt tabanlara 90° ’lik açıyla gelecek şekilde odaklanmıştır. Lazer demetinin ve lazerin demet gücünün tane boyutu üzerine etkisi incelenmiştir. Üretimde kullanılan tekniğin şematik diyagramı Şekil 4.2’de yer almaktadır. Modelde, kabın içindeki solüsyon, ayarlı ısıtıcı ve manyetik karıştırıcı çalıştırıldığında, hem istenilen sıcaklığa çıkar hem de manyetik balık sayesinde solüsyonun homojen bir şekilde karışması için istenilen açısal hızda döndürülür. Argon-iyon lazer kaynağı açıldığında sinüzoidal ve birbirine dik yönde elektrik ve manyetik alandan oluşan lazer demeti, solüsyonun dönme eksenine ve üzerine madde üretilecek alt tabanlara 90° ’lik açıyla gelecek şekilde odaklanmıştır. Elektrik ve manyetik alanlar, lazerin frekansına eşit frekansta sürekli ve tam tersi yönde salınım yapar. Argon-iyon lazer kaynağı ile elde edilen lazer demetinin gücü istenildiği gibi ayarlanabilmektedir.



Şekil 4.1 KBB tekniğinin şematik diyagramı.

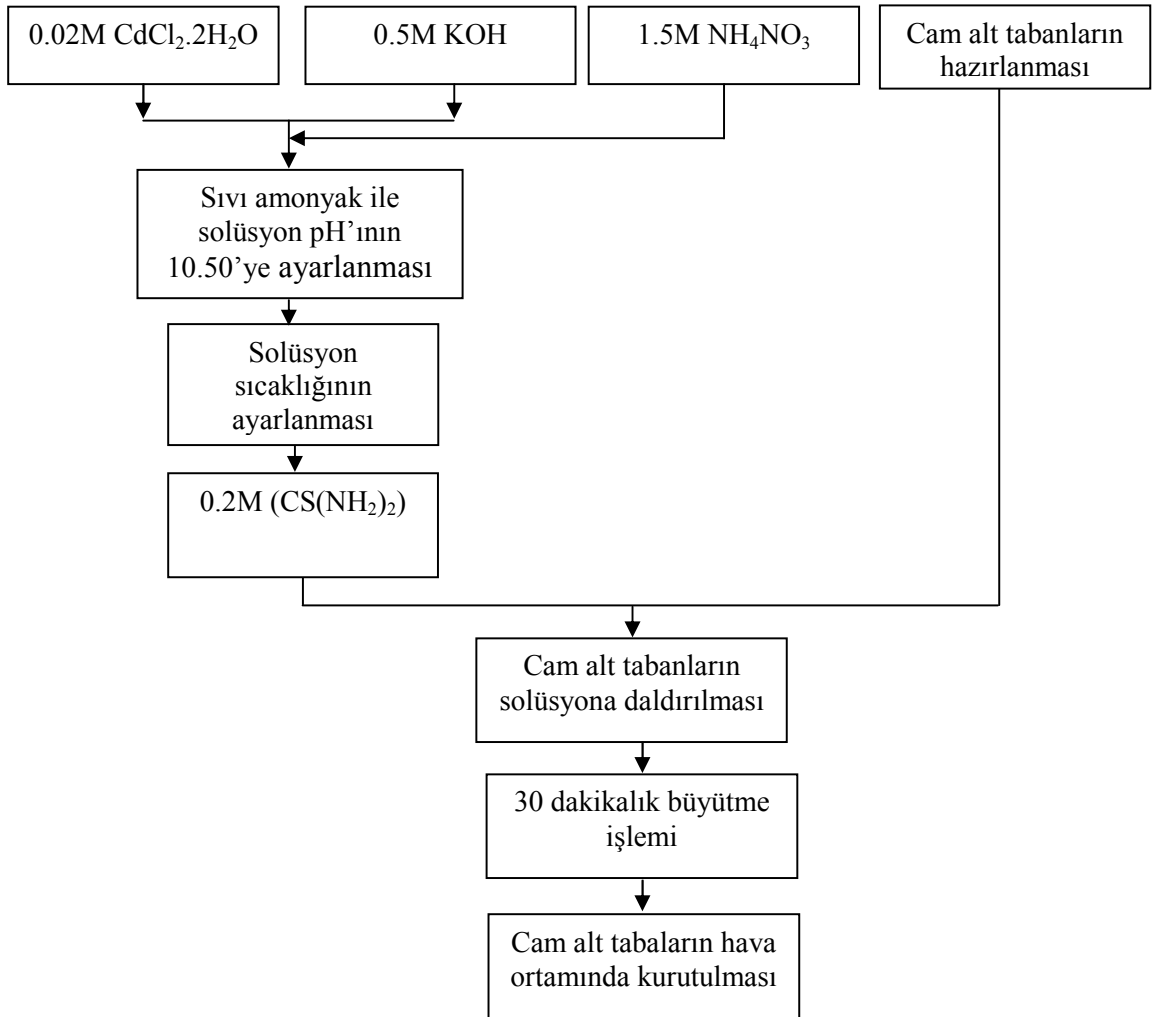


Şekil 4.2 Argon-iyon lazer destekli KBB tekniğinin şematik diyagramı.

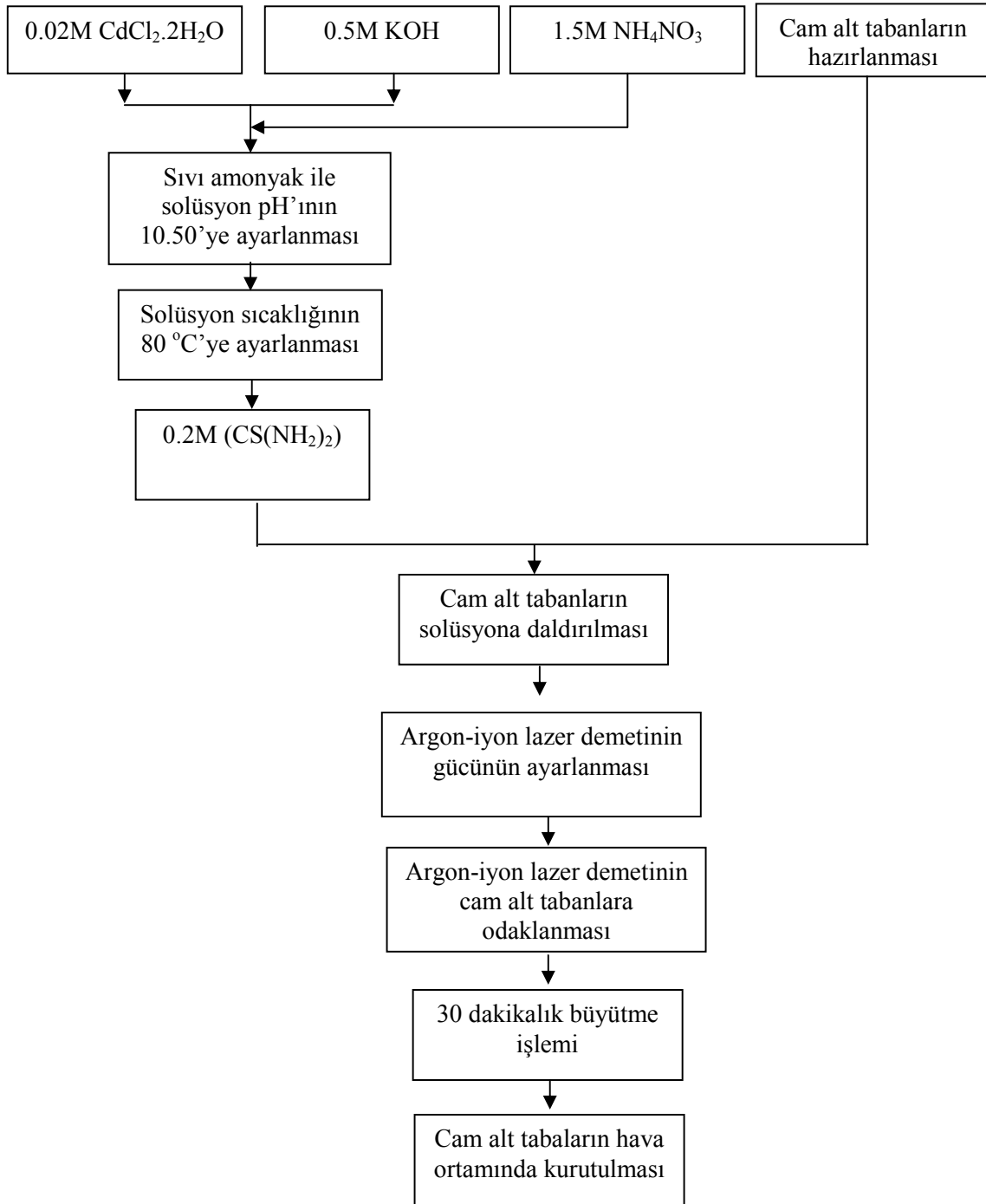
Lazer demetinin gücü, elektrik ve manyetik alan dalgalarının genliklerinin karesine eşittir. Lazer demetinin gücü değiştikçe, elektrik ve manyetik alan şiddetleri de değişir. Bu değişken doğrultularda ve şiddetlerde salınım yapan elektrik ve manyetik alanlar solüsyondaki (+) ve (-) yüklü iyonlara sürekli ve tam tersi yönde elektrik ve manyetik kuvvet uygulayarak onları cam yüzeyine sırayla iter. Aynı frekansta ve genlikte titreşen (+) ve (-) yüklü iyonlar solüsyonda veya cam yüzeyde bir araya gelerek istenilen bileşiğin oluşumunu sağlar. Homojen reaksiyon sonucu solüsyonda meydana gelen nötr moleküller üzerine manyetik ya da elektriksel kuvvetin etkisi olmayacağından solüsyonda oluşan türlerin sonradan cam alt tabanlar üzerine birikmesi engellenmiş olur. Ayrıca alt taban yüzeyinde, oluşuma katılmadan tutunan iyonlar da yüzeyden manyetik ve elektriksel kuvvetin etkisiyle sökülür. Literatürde, kimyasal banyoda büyütme yöntemi ile elde edilen bileşiklerin kalitesini artırmak için ayrı ayrı elektrik alanın ve manyetik alanın kullanıldığı çalışmalar mevcuttur (Vazquez-Luna et al., 1998; Vazquez-Luna et al.,1999). Fakat Argon-iyon lazer desteği ile modifiye edilen bu teknikle bileşik üretiminin gerçekleştirildiği çalışmalar mevcut değildir.

CdS filmlerinin üretilmesinde izlenen basamaklar şematik diyagram olarak $T_1=70\text{ }^\circ\text{C}$, $T_2=80\text{ }^\circ\text{C}$, $T_3=90\text{ }^\circ\text{C}$ olmak üzere üç farklı banyo sıcaklığında üretilen filmler için Şekil 4.3'te, $W_1=150\text{ mW}$, $W_2=250\text{ mW}$ ve $W_3=400\text{ mW}$ olmak üzere üç farklı güçte lazer desteği ile üretilen filmler için Şekil 4.4'te yer almaktadır. Film üretiminden önce cam alt tabanlar aşağıda yer alan basamaklar sırayla takip edilerek temizlenmiş ve kurutulmuştur:

- HCl(Hidroklorik) asit (%70 oranında sulandırılmış) ortamı (5 dakika)
- De-iyonize su (2 dakika)
- Aseton (2 dakika)
- De-iyonize su (2 dakika)
- Hava ortamında kurutma (30 dakika)



Şekil 4.3 $T_1=70^\circ\text{C}$, $T_2=80^\circ\text{C}$, $T_3=90^\circ\text{C}$ olmak üzere üç farklı banyo sıcaklığında CdS filmlerinin üretilmesi için akış şeması.

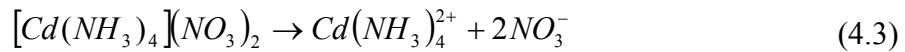
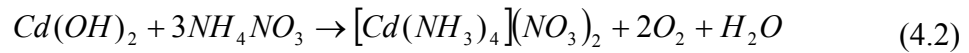


Şekil 4.4 $W_1=150$ mW, $W_2=250$ mW ve $W_3=400$ mW olmak üzere üç farklı güçte lazer etkisi ile CdS filmlerinin üretilmesi için akış şeması.

CdS filmlerinin KBB tekniği ile üretilmesi, bazik solüsyonda Cd^{2+} ve S^{2-} iyonlarının kontrollü kimyasal reaksiyonu ile meydana gelir. İlk olarak $CdCl_2$ (kadmiyum klorür) ve KOH (potasyum hidroksit) solüsyona eklenerek aşağıdaki kimyasal tepkimenin oluşması sağlanır.



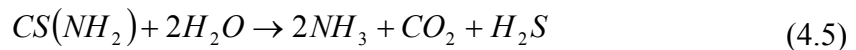
Daha sonra OH^- iyonlarını Cd^{2+} iyonlarından uzaklaştırmak için çözeltiliye NH_4NO_3 (amonyum nitrat) eklenir ve aşağıdaki kimyasal tepkimelerin oluşması sağlanır.



Çözelti ısıtıldıkça amonyak buharlaşacağı için aşağıdaki tepkimede verildiği gibi Cd^{2+} iyonları açığa çıkar.



İstenilen banyo sıcaklığına ulaştıktan sonra solüsyona $CS(NH_2)_2$ (tiyüre) eklenerek aşağıdaki tepkimede verildiği gibi S^{2-} iyonlarının açığa çıkması sağlanır.



Son aşamada, Cd^{2+} ve S^{2-} iyonları bir araya gelerek CdS bileşiği elde edilir (Mitzi, 2009; Vazquez–Luna, et al., 1998).

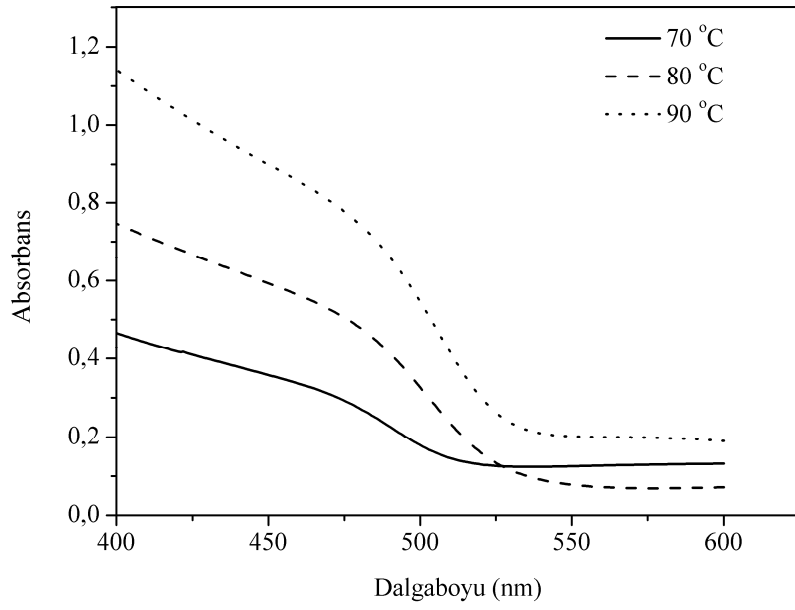


KBB tekniği tarafından elde ettiğimiz CdS filmlerinin kalınlığı, gravimetrik yöntemle belirlenmiştir. Gravimetrik yöntemle elde edilen film kalınlıkları 250 nm ile 300 nm arasında değişim göstermiştir.

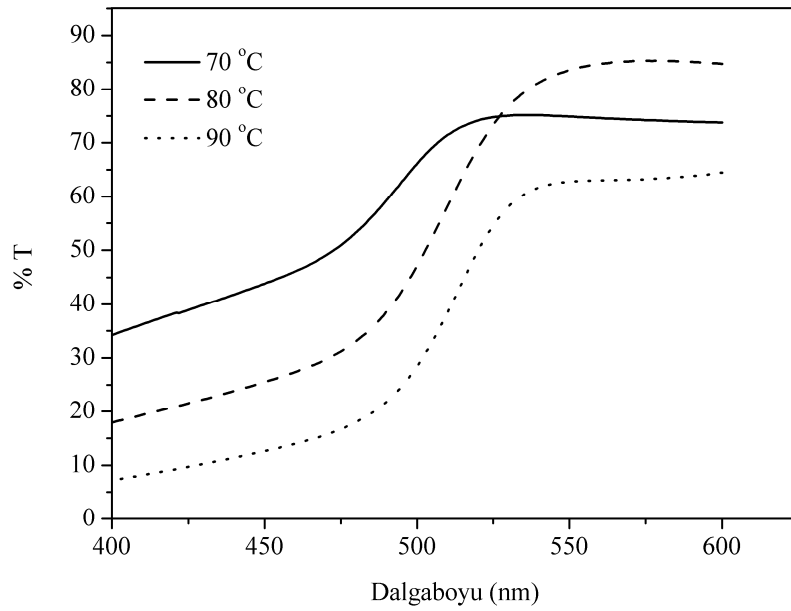
4.2 CdS Nanoyapılı Filmlerin Optik zellikleri

CdS filmlerinin absorbans ve geçirgenlik grafikleri JASCO V-530 UV-Vis spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir.

$T_1=70^\circ\text{C}$, $T_2=80^\circ\text{C}$, ve $T_3=90^\circ\text{C}$ olmak üzere üç farklı banyo sıcaklığında üretilen CdS filmlerinin 400-600 nm aralığında absorbans ve geçirgenlik grafikleri sırasıyla Şekil 4.5 ve Şekil 4.6' da yer almaktadır. Şekil 4.5'de yer alan absorpsiyon grafiğine göre absorbans değerlerinde 525-475 nm aralığında bir artış söz konusudur. Banyo sıcaklığının artmasıyla 400 nm dalgaboyu değerine karşı absorbans değerlerinde artış görülmektedir. 400 nm dalgaboyu değerine karşı en yüksek absorbans 90°C sıcaklıkta üretilen CdS filminden elde edilirken, en düşük absorbans 70°C 'de üretilen CdS filminden elde edilmiştir. Banyo sıcaklığının artması aynı zamanda filmlerin absorpsiyon kenarlarının yüksek dalga boylarına kaymasına neden olmuştur. Bu durum banyo sıcaklığının, filmlerin yasak enerji aralığını etkilediğini gösterir. Şekil 4.6'da yer alan yüzde geçirgenlik grafiğine göre minimum geçirgenlik (%60) 90°C banyo sıcaklığında üretilen CdS filminden elde edilirken, maksimum geçirgenlik (%85) 80°C banyo sıcaklığında üretilen CdS filminden elde edilmiştir.



Şekil 4.5 Farklı banyo sıcaklıklarında üretilen CdS filmlerinin absorpsiyon grafiği.



Şekil.4.6 Farklı banyo sıcaklıklarında üretilen CdS filmlerinin geçirgenlik grafiği.

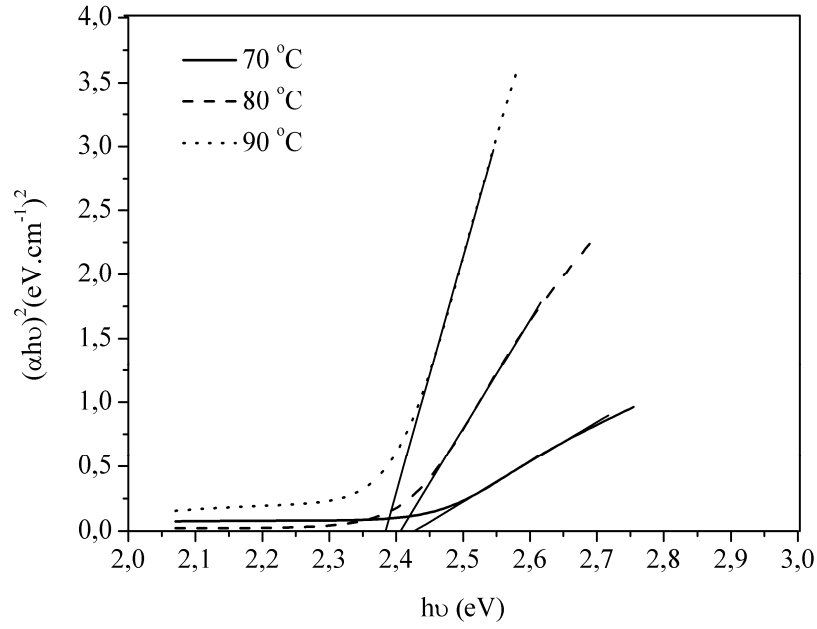
Yarıiletkenlerdeki optik absorpsiyon için, α absorpsiyon katsayısı ile $h\nu$ foton enerjisi arasında;

$$(\alpha h\nu)^{1/m} = k(h\nu - E_g) \quad (4.8)$$

bağıntısı vardır. Burada E_g materyalin yasak enerji aralığı, k ise sabit bir katsayıdır. Direk enerji aralıklı materyaller için $m=1/2$ ve indirek enerji aralıklı materyalleri için $m=3/2$ 'dir. Çalışmamızda kullandığımız materyaller direkt bant aralıklı olduğundan için $m=1/2$ için bağıntıyı yeniden düzenlersek;

$$(\alpha h\nu)^2 = k(h\nu - E_g) \quad (4.9)$$

bağıntısını elde ederiz (Takahashi et al., 2007). Temel absorpsiyon spektrumundan absorpsiyon katsayısı olan α 'nın, materyal üzerine gönderilen fotonların dalgaboyu olan λ 'ya karşı grafiğinden faydalanılarak $(\alpha h\nu)^2$ 'nin, foton enerjisi $h\nu$ 'ye karşı grafiği elde edilir. Bu metot optik absorpsiyon metodu ya da Tauc metot olarak adlandırılır. $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye karşı değişim grafiğinde eğrinin lineer kısmının doğrultusunun $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2=0$ 'da kestiği noktanın enerji değeri bize incelenen materyalin yasak enerji aralığını verir (Fox, 2001). $T_1=70^\circ\text{C}$, $T_2=80^\circ\text{C}$, ve $T_3=90^\circ\text{C}$ banyo sıcaklığında üretilen CdS filmlerinin $(\alpha h\nu)^2$ 'ye karşı $h\nu$ değişim grafiği Şekil 4.7'de yer almaktadır. Şekil 4.7'de yer alan grafikteki doğruların eğimlerinden elde edilen yasak enerji aralıkları Tablo 4.1'de yer almaktadır. Tabloda, R^2 belirlilik (determinasyon) katsayısı olup 0 ile 1 arasında yer alır. R^2 ; y değişkeninin x 'e bağımlılığının bir göstergesidir. Bu değer bire ne kadar yakınsa noktalar dizininin oluşturduğu doğrusallık o kadar yüksektir denilebilir. Bir ölçümde R^2 , 0,98'den büyükse doğrusallık oldukça yüksek kabul edilir (Bonate, 2011).

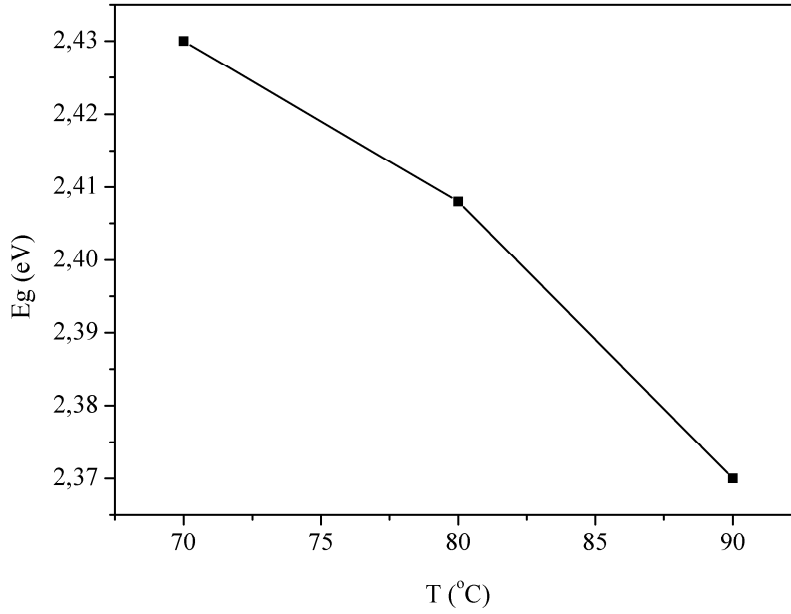


Şekil 4.7 Farklı banyo sıcaklıklarında üretilen CdS filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ grafiği.

Tablo 4.1 Farklı banyo sıcaklıklarında üretilen CdS filmlerinin yasak enerji aralıkları.

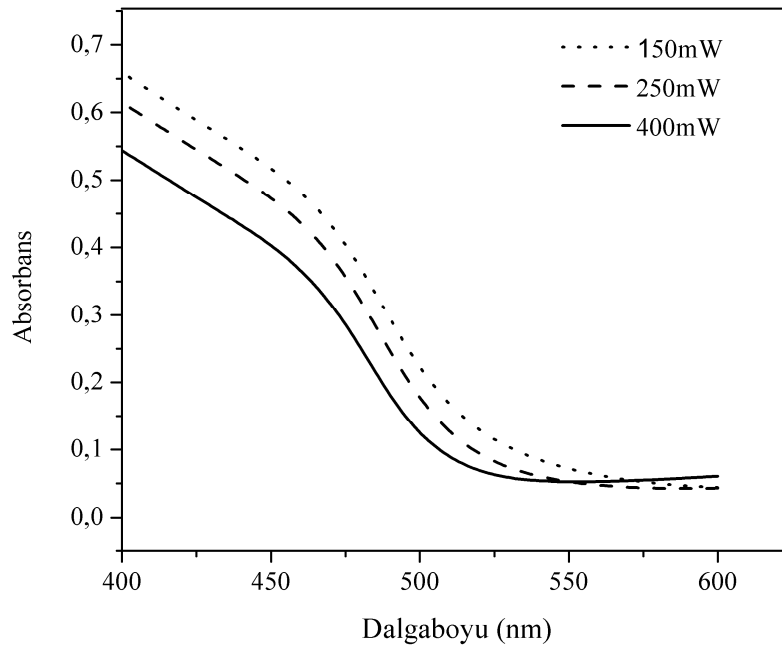
Sıcaklık ($^{\circ}C$)	Eşitlik			R^2	E_g (eV) ($\pm 0.01eV$)
70	$y=a+bx$	a	-7,65655	0,999	2.430
		b	3,15083		
80	$y=a+bx$	a	-20,5034	0,999	2.406
		b	8,51989		
90	$y=a+bx$	a	-37,91666	0,999	2.370
		b	15,99316		

Tablo 4.1’de yer alan sonuçlara göre banyo sıcaklığının artmasıyla filmlerin yasak enerji aralığında azalma meydana gelmiştir. Banyo sıcaklığına karşı yasak enerji aralığı değişim grafiği Şekil 4.8’de yer almaktadır.

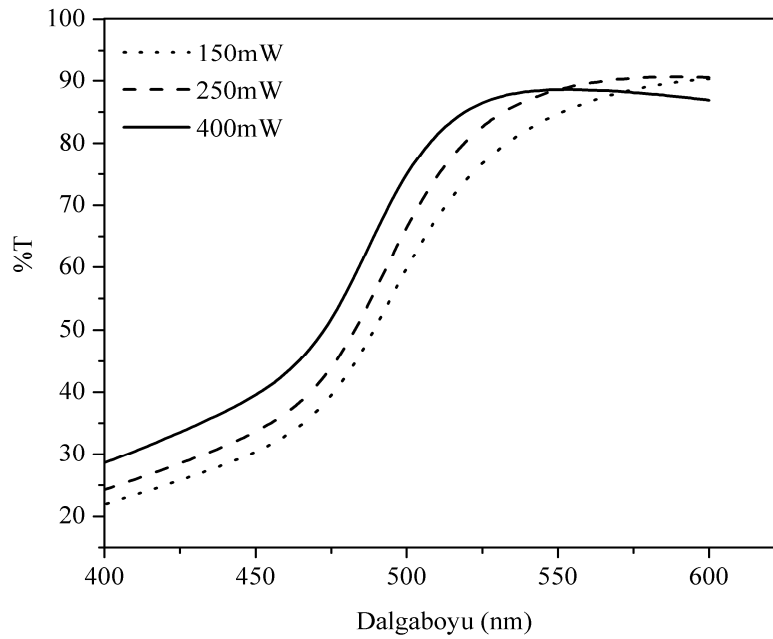


Şekil 4.8 Banyo sıcaklığına karşı yasak enerji aralığının değişimi.

$W_1=150$ mW, $W_2=250$ mW ve $W_3=400$ mW, olmak üzere üç farklı güçte lazer etkisi ile üretilen filmlerin absorptans ve geçirgenlik grafikleri sırasıyla Şekil 4.9 ve Şekil 4.10' da yer almaktadır. Şekil 4.9'da yer alan absorpsiyon grafiğine göre absorptans değerlerinde 525-450 nm aralığında bir artış söz konusudur. 400 nm dalgaboyu değerine karşı lazer demet gücü azaldıkça, filmlerin absorptansında artış meydana gelmiştir. 400 nm dalgaboyu değerine karşı maksimum absorptans, 150 mW güce sahip lazer demeti etkisiyle üretilen CdS filminden elde edilmiştir. Lazer demet gücünün artması filmlerin absorpsiyon kenarının düşük dalga boylarına kaymasına neden olmuştur. Bu durum lazer demet gücünün, filmlerin yasak enerji aralığını etkilediğini gösterir. Şekil 4.10'da yer alan yüzde geçirgenlik grafiğine göre minimum geçirgenlik (%80) 150 mW güce sahip lazer demeti etkisiyle üretilen CdS filminden elde edilirken, maksimum geçirgenlik (%90) 400 mW güce sahip lazer demeti etkisiyle üretilen CdS filminden elde edilmiştir.

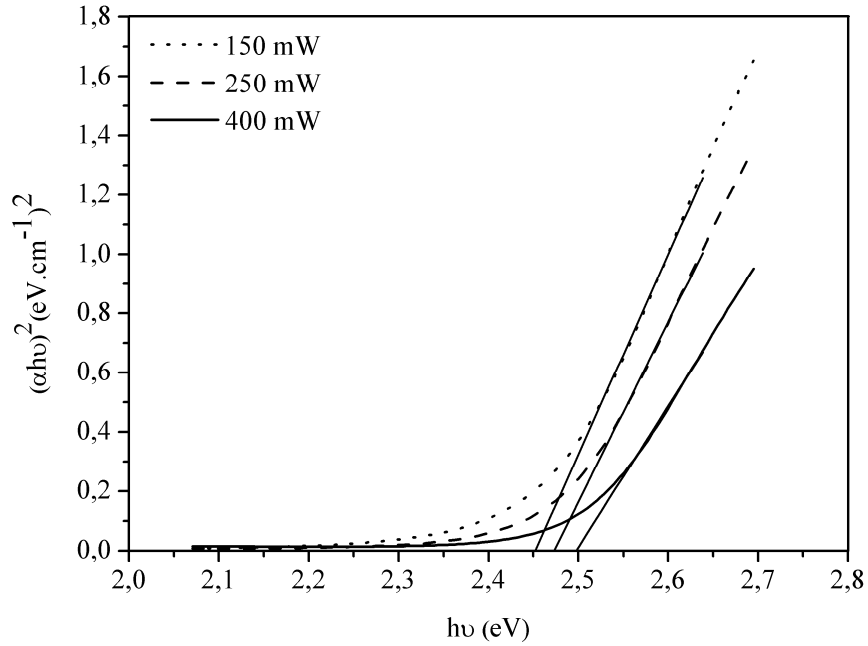


Şekil 4.9 Farklı güçte lazer etkisi ile üretilen CdS filmlerinin absorpsiyon grafiği.



Şekil 4.10 Farklı güçte lazer etkisi ile üretilen CdS filmlerinin geçirgenlik grafiği.

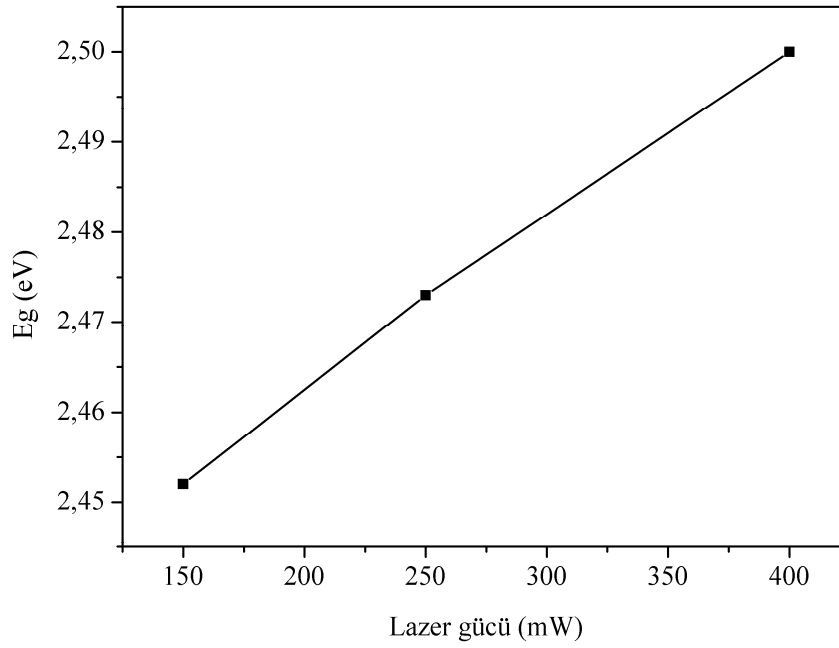
$W_1=150$ mW, $W_2=250$ mW, $W_3=400$ mW olmak üzere üç farklı güçte lazer etkisi ile üretilen CdS filmlerinin $(\alpha h\nu)^2$ 'ye karşı $h\nu$ değişim grafiği Şekil 4.11'de yer almaktadır. Şekil 4.11'de yer alan grafikteki doğruların eğimlerinden elde edilen yasak enerji aralıkları Tablo 4.2'de yer almaktadır. Tablo 4.2'de yer alan sonuçlara göre üretim esnasında gönderilen lazer demetinin gücünün artmasıyla CdS filmlerinin yasak enerji aralıklarında artış meydana gelmiştir. Lazer demetinin gücüne bağlı olarak yasak enerji aralığındaki değişim grafiği Şekil 4.12'de yer almaktadır.



Şekil 4.11 Farklı güçte lazer etkisi ile üretilen CdS filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ grafiği.

Tablo 4.2 Farklı güçte lazer etkisi ile üretilen CdS filmlerinin yasak enerji aralıkları.

Lazer gücü (mW)	Eşitlik			R^2	E_g (eV) (± 0.01 eV)
150	$y=a+bx$	a	-16.54759	0,998	2.452
		b	6.74834		
250	$y=a+bx$	a	-15.0208	0,999	2.473
		b	6.07371		
400	$y=a+bx$	a	-11.88489	0,999	2.500
		b	4.75834		

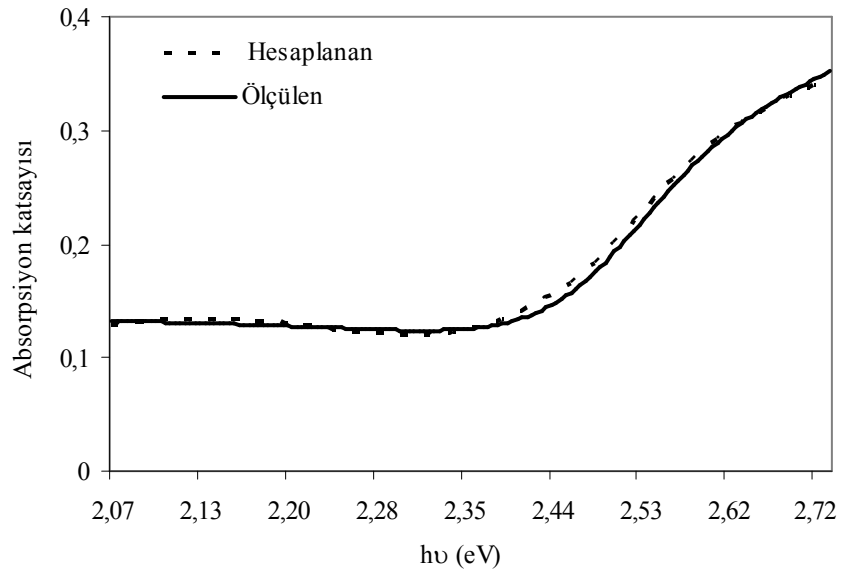
**Şekil 4.12** Lazer demetinin gücüne karşı yasak enerji aralığının değişimi.

Farklı banyo sıcaklıklarında ve farklı lazer güçlerinde üretilen CdS filmlerinin yasak enerji aralıkları aynı zamanda Elliott-Toyozawa teorisine göre hesaplanmıştır (Elliott, 1957; Toyozawa, 1958). CdS filmleri için UV/vis spektrometre ile ölçülen optik absorpsiyon spektraları, Elliott-Toyozawa teorine göre hesaplanan absorpsiyon spektraları ile en iyi uyum sağlayacak şekilde fit edilmiştir. Bunun sonucunda filmler için teoriye dayalı olarak yasak enerji aralıkları elde edilmiştir. Elliott-Toyozawa teorisinden elde edilen absorpsiyon katsayısı;

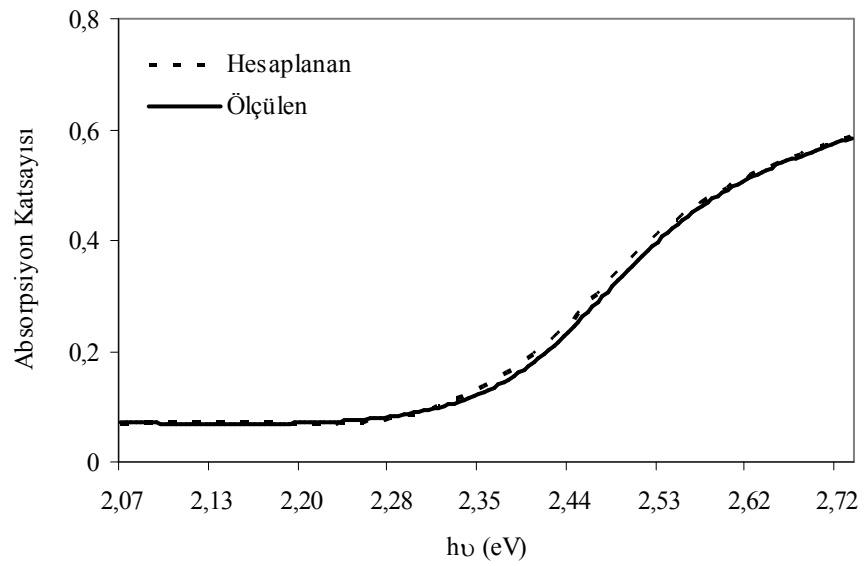
$$\alpha(E) = \sum_i \frac{\alpha_i}{1 + [(E - E_i)/\Gamma_i]^2} + \frac{\alpha_\infty}{1 + \exp[(E - E_g)/kT]} \frac{\exp(R_y^* \pi^2 / |E - E_g|)^{1/2}}{\text{Sinh}(R_y^* \pi^2 / |E - E_g|)^{1/2}} \quad (4.10)$$

eşitliği ile verilir. Burada α_i ve α_∞ sırasıyla 1s eksiton hallerinin ve sürekli spektrum durumlarının absorpsiyon katsayısı, R_y^* ve Γ_i ise sırasıyla 1s eksitonun bağlanma enerjisi ve eksiton yoğunluk hallerinin genişliğidir (Yano et al., 2003). Bu denklemden verilen parametrelerin yerine uygun değerler yazılarak deneysel olarak ölçülen absorpsiyon spektrası ile karşılaştırılmıştır. Şekil 4.13, 4.14 ve 4.15'de sırasıyla $T_1=70$ °C, $T_2=80$ °C, ve $T_3=90$ °C banyo sıcaklığında üretilen CdS filmleri için hesaplanan ve ölçülen absorpsiyon spektralarının karşılaştırılmasıyla elde edilen grafikler yer almaktadır.

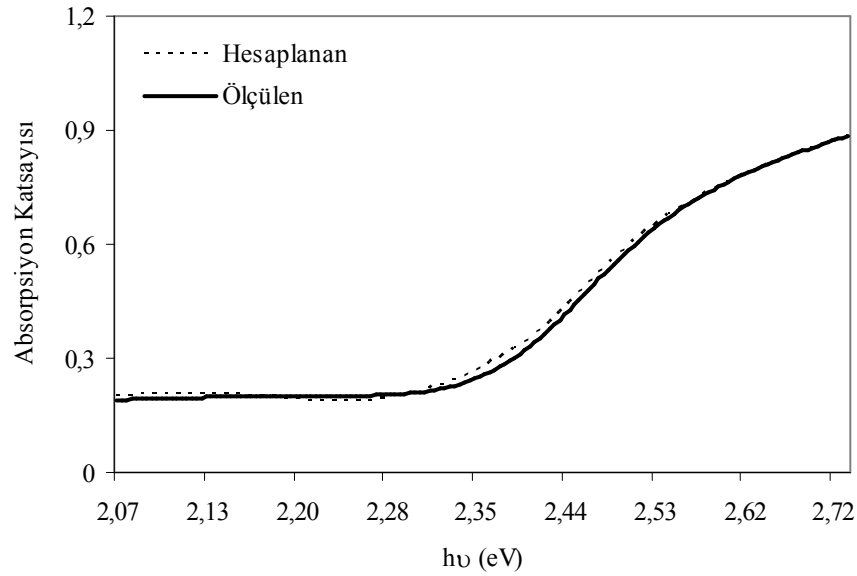
Elliott-Toyozawa teorisinden elde edilen yasak enerji aralıkları $T_1=70$ °C, $T_2= 80$ °C,ve $T_3=90$ °C banyo sıcaklığında üretilen CdS filmleri için sırasıyla 2.465 eV, 2.420 eV ve 2.405 eV, eksiton bağlanma enerjileri ise sırasıyla 33.5 meV, 31.0 meV ve 29.5 meV olarak elde edilmiştir. Tauc metodu ile elde edilen yasak enerji aralıkları ve Elliott-Toyozawa metodu ile elde edilen yasak enerji aralıkları ve eksiton bağlanma enerjileri Tablo 4.3'de yer almaktadır. Tablo 4.3'e göre, Elliott-Toyazawa metodu ile elde edilen yasak enerji aralıkları ve eksiton bağlanma enerjileri banyo sıcaklığının artmasıyla azalmaktadır.



Şekil 4.13 $T_1=70^\circ\text{C}$ banyo sıcaklığında üretilen CdS filminin optik absorpsiyon spektrasi. Kesik çizgili eğri Elliott-Toyozawa teorisi ile hesaplanan en uygun eğridir.



Şekil 4.14 $T_2=80^\circ\text{C}$ banyo sıcaklığında üretilen CdS filminin optik absorpsiyon spektrasi.

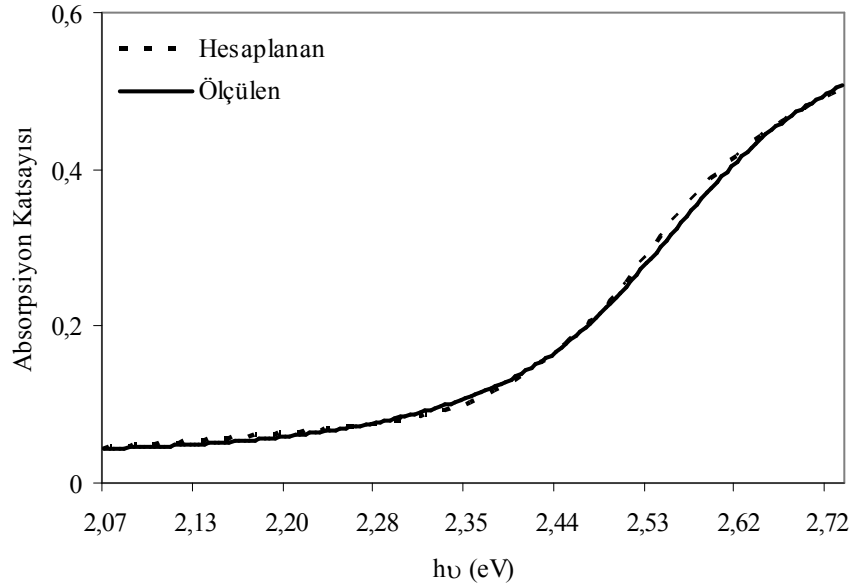


Şekil 4.15 $T_3=90$ °C banyo sıcaklığında üretilen CdS filminin optik absorpsiyon spektrasi.

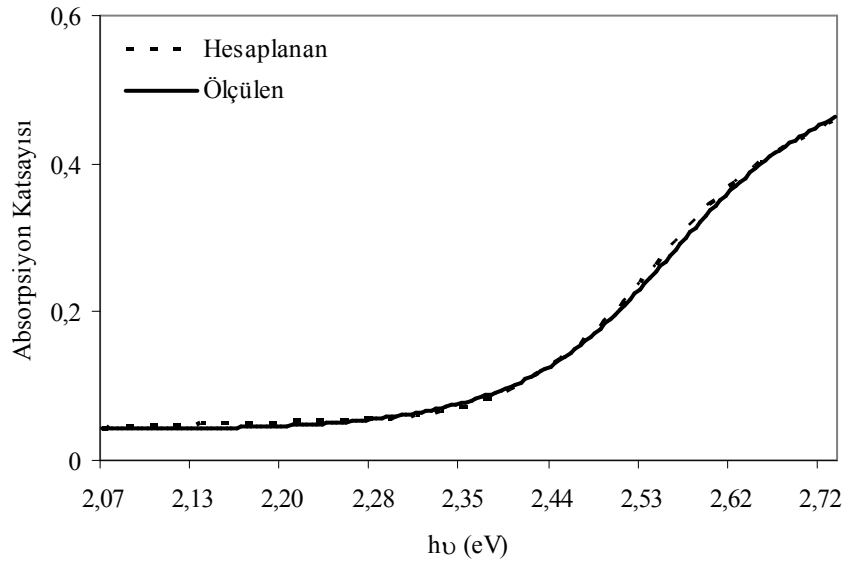
Tablo 4.3 Farklı banyo sıcaklığında üretilen CdS filmlerinin yasak enerji aralıkları ve eksiton bağlanma enerjileri.

Sıcaklık (°C)	$E_g(eV)$ Tauc metot ($\pm 0.01 eV$)	$E_g(eV)$ Elliott-Toyazawa Metot ($\pm 0.004 eV$)	$E_{exc}(meV)$ Eksiton bağlanma enerjisi
70	2.430	2.465	33.5
80	2.408	2.420	31.0
90	2.370	2.405	29.5

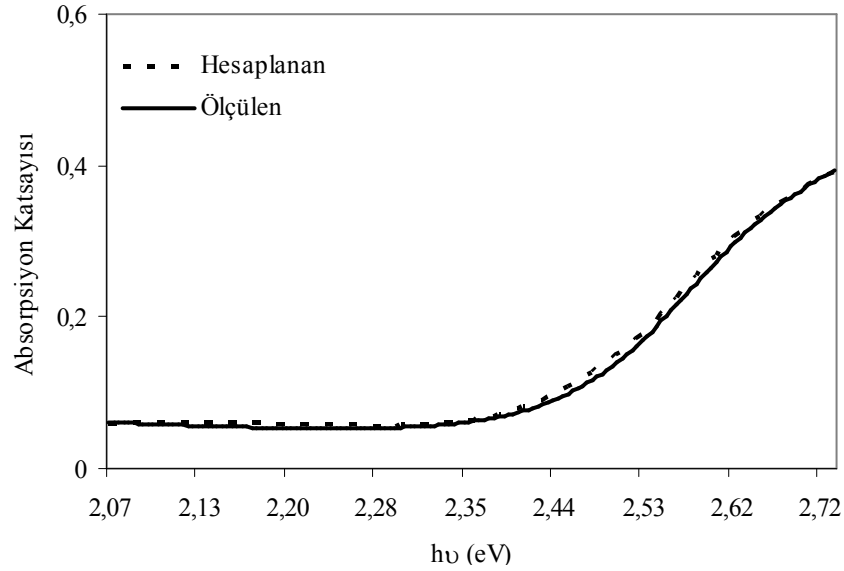
Şekil 4.16, 4.17 ve 4.18’de sırasıyla $W_1=150$ mW, $W_2=250$ mW ve $W_3=400$ mW lazer demeti etkisiyle üretilen CdS filmleri için, Elliott-Toyozawa teorisi ile hesaplanan ve UV/ vis spektrometre ile ölçülen absorpsiyon spektralarının karşılaştırılmasıyla elde edilen grafikler yer almaktadır.



Şekil 4.16 $W_1=150$ mW lazer etkisi ile üretilen CdS filminin optik absorpsiyon spektrası. Kesik çizgili eğri Elliott-Toyoza teori ile hesaplanan en uygun eğridir.



Şekil 4.17 $W_2=250$ mW lazer etkisi ile üretilen CdS filminin optik absorpsiyon spektrası.



Şekil 4.18 $W_3=400$ mW lazer etkisi ile üretilen CdS filminin optik absorpsiyon spektrası.

Elliott-Toyozawa teorisinden elde edilen yasak enerji aralıkları $W_1=150$ mW, $W_2=250$ mW, ve $W_3=400$ mW lazer etkisiyle üretilen CdS filmleri için sırasıyla 2.475 eV, 2.495 eV ve 2.520 eV, eksiton bağlanma enerjileri ise sırasıyla 22.5 meV, 31.5 meV ve 40.0 meV olarak elde edilmiştir. Tauc metoduyla elde edilen yasak enerji aralıkları ve Elliott-Toyozawa metoduyla elde edilen yasak enerji aralıkları ve eksiton bağlanma enerjileri Tablo 4.4’de yer almaktadır.

Tablo 4.4 Farklı güçlerde lazer etkisi ile üretilen CdS filmlerinin yasak enerji aralıkları ve eksiton bağlanma enerjileri.

Lazer Gücü(mW)	E_g (eV) Tauc metot (± 0.01 eV)	E_g (eV) Elliott-Toyazawa metot(± 0.004 eV)	E_{exc} (meV) Eksiton bağlanma enerjisi
150	2.452	2.475	22.5
250	2.473	2.495	31.5
400	2.500	2.520	40.0

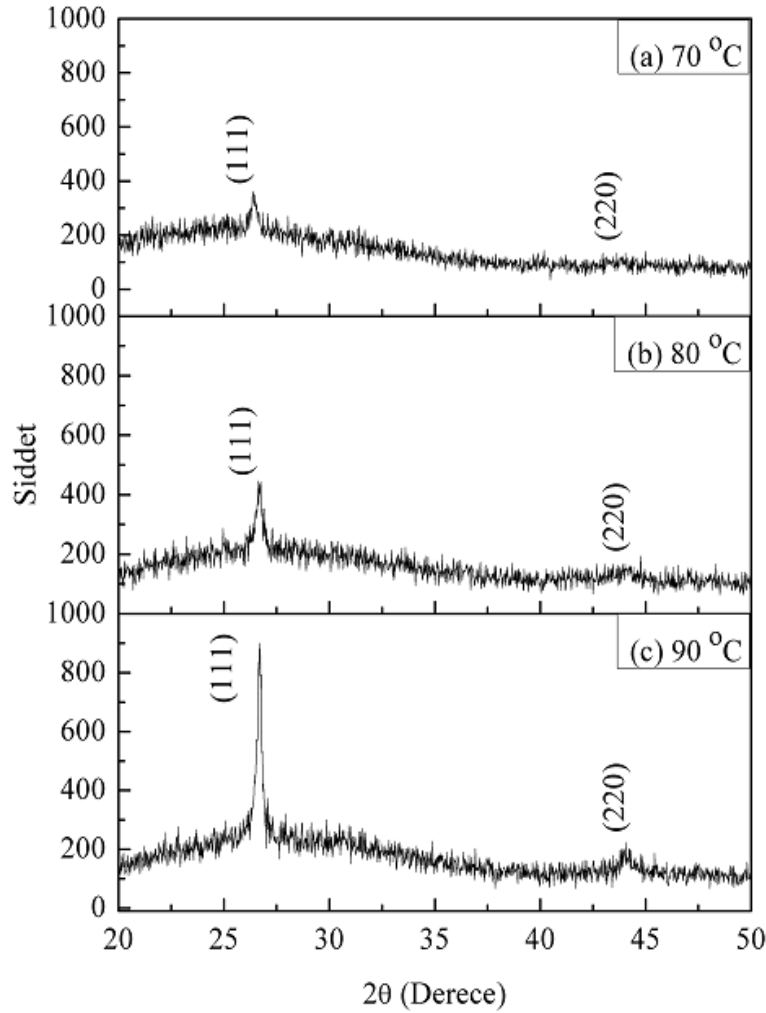
4.3 CdS Nanoyapılı Filmlerin X-Işını Analizleri

CdS filmlerinin XRD analizleri RIGAKU D/MAX 220H XRD cihazı ile gerçekleştirilmiştir. $T_1=70^\circ\text{C}$, $T_2=80^\circ\text{C}$, ve $T_3=90^\circ\text{C}$ olmak üzere üç farklı banyo sıcaklığında üretilen CdS filmlerinin XRD grafikleri Şekil 4.19'da yer almaktadır. Şekil 4.19'da görüldüğü gibi filmlerde (111) düzlemine ait pikler, diğer piklerden daha şiddetlidir. Bu sonuç filmlerin tercihli yöneliminin [111] yönünde olduğunu gösterir. Yüzey merkezli kübik yapının (111) ve (220) olmak üzere iki karakteristik kristal düzleminden yansımalar $T_1=70^\circ\text{C}$ 'de üretilen film için $2\theta\sim 26.419^\circ$ ve $2\theta\sim 43.841^\circ$, $T_2=80^\circ\text{C}$ 'de üretilen film için $2\theta\sim 26.720^\circ$ ve $2\theta\sim 44.276^\circ$, $T_3=90^\circ\text{C}$ 'de üretilen film için $2\theta\sim 26.700^\circ$ ve $2\theta\sim 44.219^\circ$ de ortaya çıkmıştır.

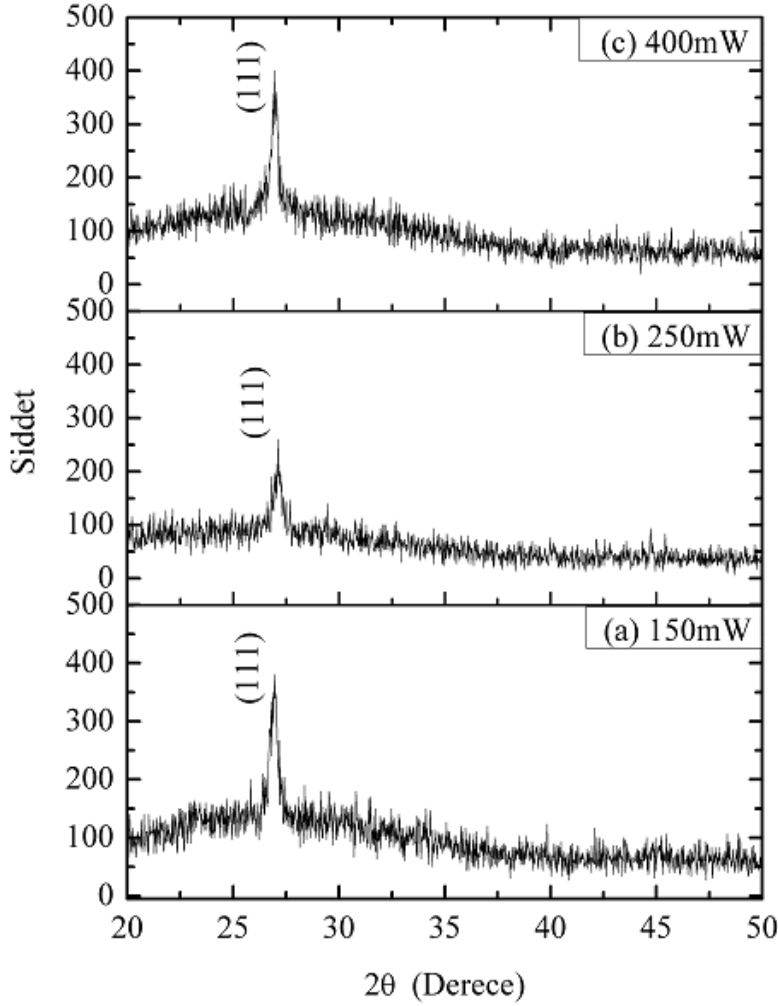
$W_1=150\text{ mW}$, $W_2=250\text{ mW}$, $W_3=400\text{ mW}$ olmak üzere üç farklı güçte lazer etkisi ile üretilen CdS filmlerinin XRD grafikleri Şekil 4.20'de yer almaktadır. Şekil 4.20'de görüldüğü gibi (111) düzlemine ait kırınım pikinin dışında herhangi bir kırınım piki mevcut değildir. Bu sonuç filmlerin tercihli yöneliminin [111] yönünde olduğunu gösterir. Yüzey merkezli kübik yapının (111) karakteristik kristal düzleminden yansımalar, $W_1=150\text{ mW}$ 'da üretilen film için $2\theta\sim 26.610^\circ$, $W_2=250\text{ mW}$ 'da üretilen film için $2\theta\sim 26.600^\circ$, $W_3=400\text{ mW}$ 'da üretilen film için $2\theta\sim 26.550^\circ$ de ortaya çıkmıştır.

X-ışını kırınım desenindeki piklerin şiddetleri ve yarı pik genişlikleri dikkate alınarak filmlerin kristalleşmesinin iyi ya da kötü olduğu hakkında bilgi edinilebilir. Eğer pikler keskin ve şiddetli ise kristalleşmenin iyi olduğu söylenebilir. Farklı banyo sıcaklıklarında üretilen CdS filmlerinin kırınım desenlerinde (111) düzlemindeki piklerin şiddeti, banyo sıcaklığının artmasıyla birlikte artış göstermiştir. En keskin ve en şiddetli pik 90°C banyo sıcaklığında üretilen CdS filminden elde edilmiştir. Banyo sıcaklığının artmasıyla piklerin şiddetinde ve keskinliğindeki bu artış literatürde CdS filmleriyle ilgili çalışmalarda da mevcuttur. Wenyi ve grubu farklı banyo sıcaklıklarında ürettikleri CdS filmlerinden elde ettikleri kırınım desenlerinde en şiddetli ve keskin piki, 95°C sıcaklıkta ürettikleri

filmlerden elde etmişlerdir (Wenji et al., 2005). Farklı güçlerde lazer etkisi ile üretilen filmlerde ki (111) düzlemine ait pik şiddeti 400 mW lazer demet gücü etkisi ile üretilen filmlerde en şiddetlidir. Bunun yanı sıra her iki gruba ait XRD grafikleri incelendiğinde (111) düzlemine ait difraksiyon pikleri, filmlerdeki küçük tane boyutu ya da filmlerin tabaka kalınlığının küçük olmasından dolayı genişlemiş görünür ve gürültülü bir arka plan (background) söz konusudur (Hodes, 2002).



Şekil 4.19 (a)70°C, (b) 80°C ve (c) 90°C banyo sıcaklığında üretilen CdS filmlerinin XRD grafiği.



Şekil 4.20 (a) 150 mW, (b) 250 mW ve (c) 400 mW lazer etkisi ile üretilen CdS filmlerinin XRD grafiği.

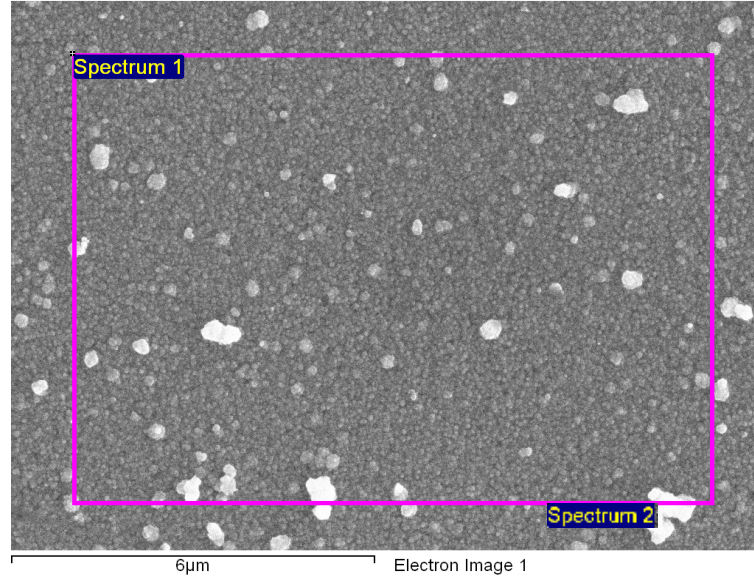
4.4 CdS Nanoyapılı Filmlerin SEM ve EDS Analizleri

CdS filmlerinin yüzey morfolojileri ve elementel analizleri ZEISS EVO 50 EP elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. $T_1=70^\circ\text{C}$ banyo sıcaklığında üretilen CdS filminin 20000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü Şekil 4.21’de yer almaktadır. SEM görüntüsü incelendiğinde CdS nanoyapılarının alt taban üzerinde çoğunlukla homojen ve

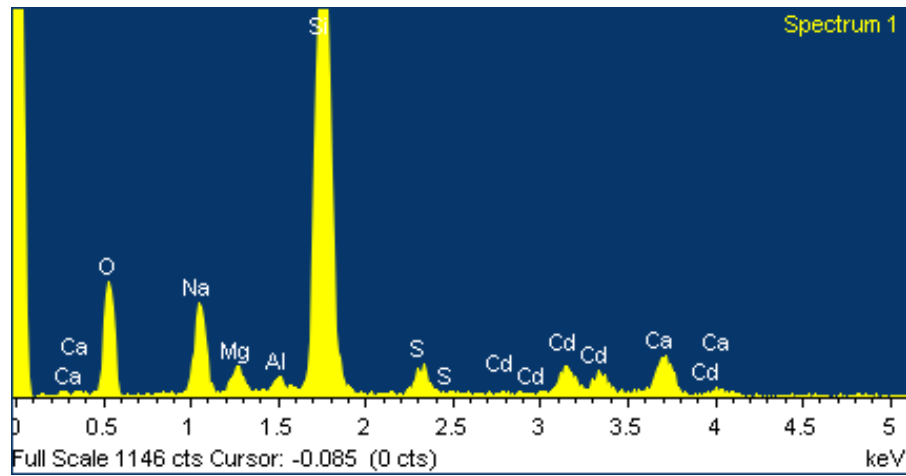
düzgün bir yapıda oluştuğu görülmektedir. Ayrıca SEM görüntüsünde homojen yapının yanısıra farklı büyüklüklerde küçük beyaz kümelenmeler de söz konusudur. Bu iki yapı arasındaki farkı ortaya çıkarmak için her iki bölgeden EDS mikroanaliz çalışmaları yapılmıştır. Şekil 4.22’de filmin tamamından, Şekil 4.23’ de ise beyaz kümelerden alınan EDS spektrumları yer almaktadır. Şekil 4.22’de yer alan EDS spektrumundan elde edilen elementel analiz sonucu Cd/S oranı 1.57:1.72(%), Şekil 4.23’de yer alan EDS spektrumundan elde edilen elementel analiz sonucu Cd/S oranı 3.29:3.68(%) olarak elde edilmiştir.

$T_2=80^{\circ}\text{C}$ banyo sıcaklığında üretilen CdS filminin 20000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü Şekil 4.24’de yer almaktadır. Bu filmde de CdS nanoyapılarının alt taban üzerinde homojen ve düzgün bir yapıda oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.25’de filmin tamamından, Şekil 4.26’da ise beyaz kümelerden alınan EDS spektrumları yer almaktadır. Şekil 4.25’de yer alan EDS spektrumundan elde edilen elementel analiz sonucu Cd/S oranı 2.68:3.29(%), Şekil 4.26’da yer alan EDS spektrumundan elde edilen elementel analiz sonucu Cd/S oranı 9.21:8.88(%) olarak elde edilmiştir.

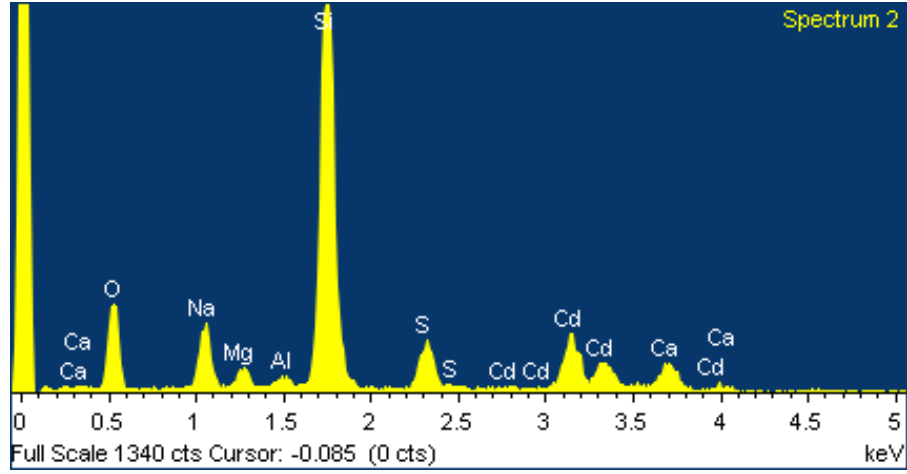
$T_3=90^{\circ}\text{C}$ banyo sıcaklığında üretilen CdS filminin 20000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü Şekil 4.27’de yer almaktadır. Bu filmde de diğer filmlerde olduğu gibi CdS nanoyapılarının alt taban üzerinde çoğunlukla homojen ve düzgün bir yapıda oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.28’de filmin tamamından, Şekil 4.29’da ise beyaz kümelerden alınan EDS spektrumları yer almaktadır. Şekil 4.28’de yer alan EDS spektrumundan elde edilen elementel analiz sonucu Cd/S oranı 7.20:8.28(%), Şekil 4.29’da yer alan EDS spektrumundan elde edilen elementel analiz sonucu Cd/S oranı 17.55:17.91(%) olarak elde edilmiştir. EDS spektrumlarından elde edilen elementel analiz sonuçlarına göre her üç filmde yer alan beyaz kümelenmeler, homojen çekirdeklenme sonucu solüsyon içinde birleşen ve alt tabana iyi tutunmayan kolloidal CdS yapılarıdır. Ayrıca tüm filmlerin EDS spektrumunda yer alan O, Na, Ca, Mg, K ve Si elementleri cam alt tabanların elementel karakteristiğinden kaynaklanmaktadır.



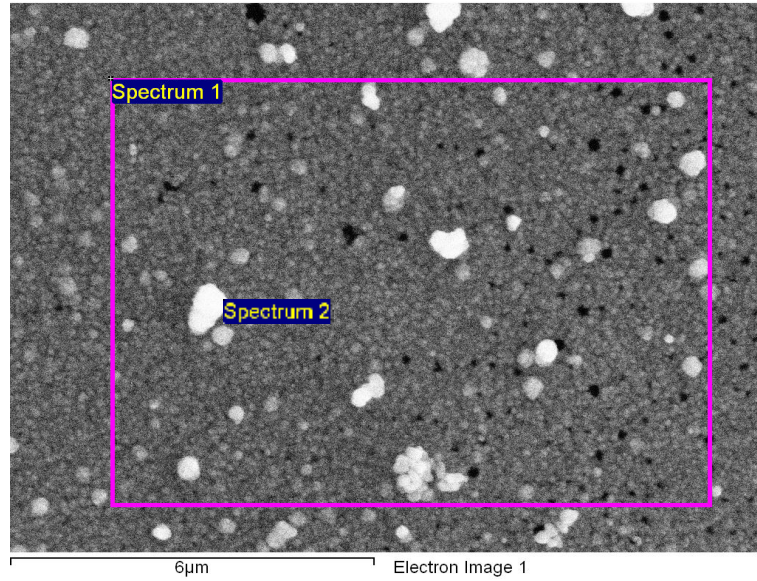
Şekil 4.21 $T_1=70$ °C banyo sıcaklığında üretilen CdS filminin SEM görüntüsü.



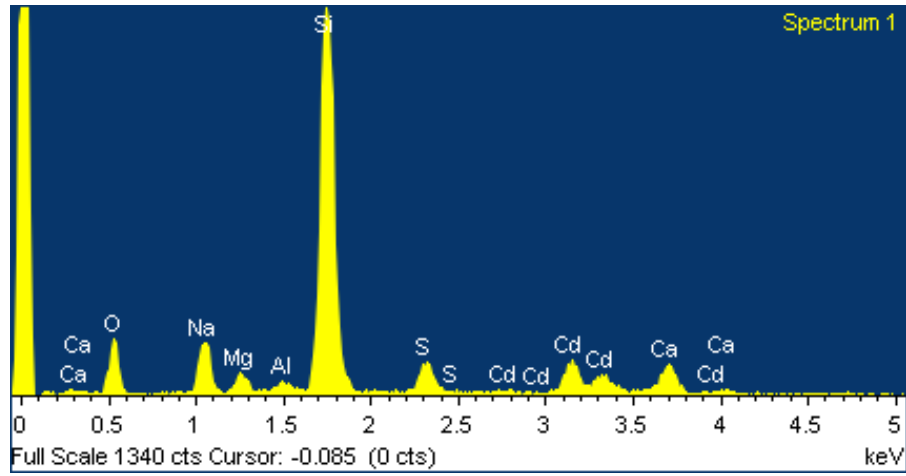
Şekil 4.22 $T_1=70$ °C banyo sıcaklığında üretilen CdS filminin EDS spektrumu 1.



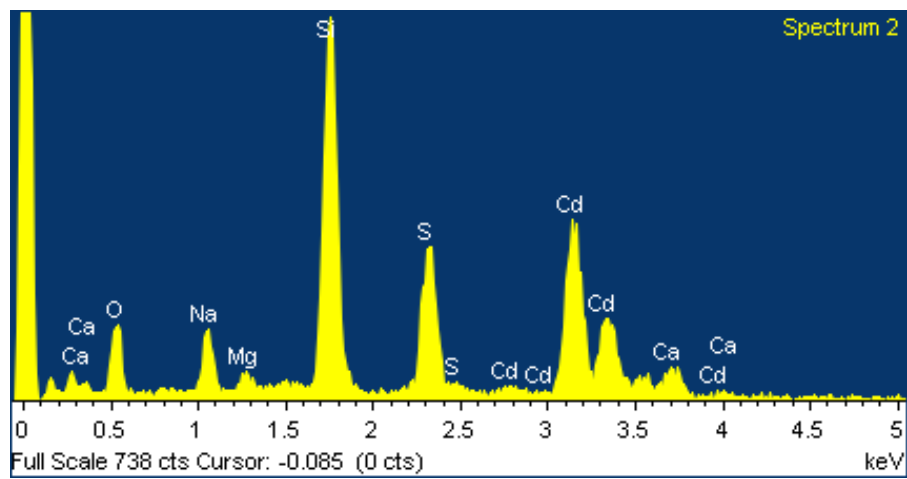
Şekil 4.23 $T_1=70$ °C banyo sıcaklığında üretilen CdS filminin EDS spektrumu 2.



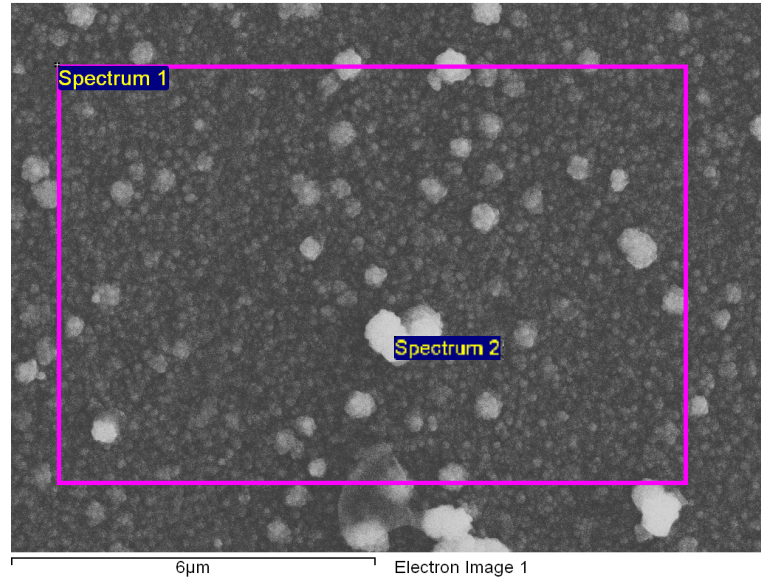
Şekil 4.24 $T_2=80$ °C banyo sıcaklığında üretilen CdS filminin SEM görüntüsü.



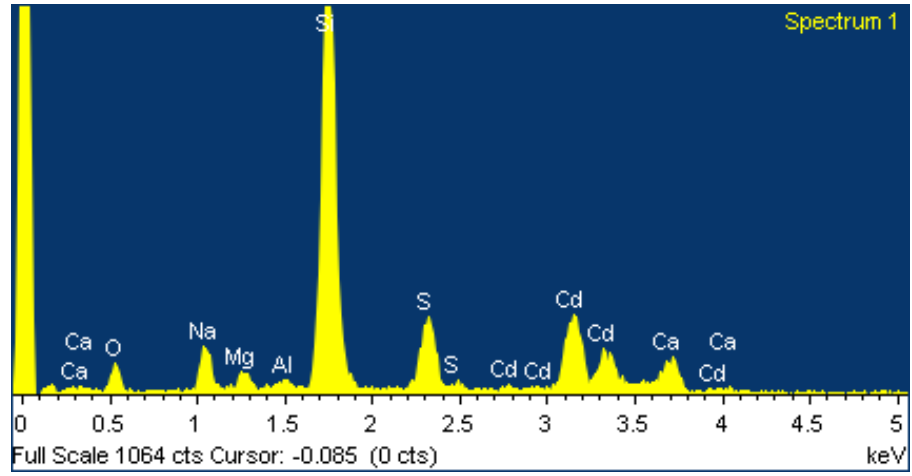
Şekil 4.25 $T_2=80$ °C banyo sıcaklığında üretilen CdS filminin EDS spektrumu 1.



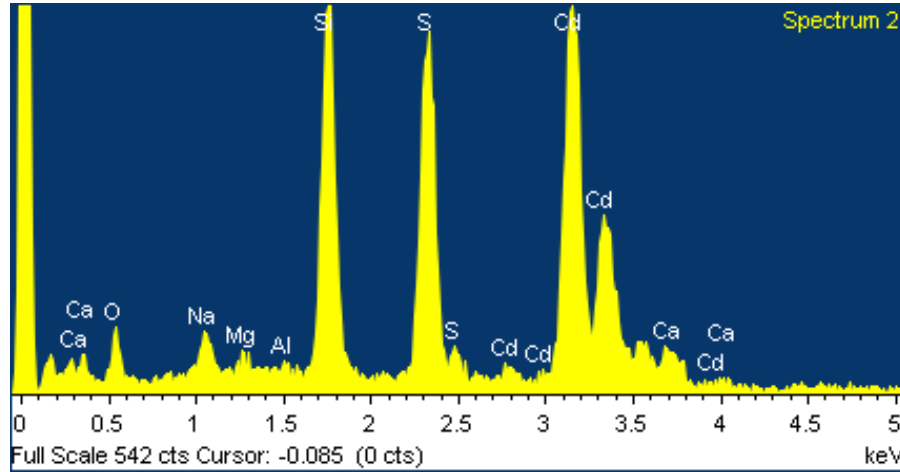
Şekil 4.26 $T_2=80$ °C banyo sıcaklığında üretilen CdS filminin EDS spektrumu 2.



Şekil 4.27 $T_3=90$ °C banyo sıcaklığında üretilen CdS filminin SEM görüntüsü.



Şekil 4.28 $T_3=90$ °C banyo sıcaklığında üretilen CdS filminin EDS spektrumu 1.



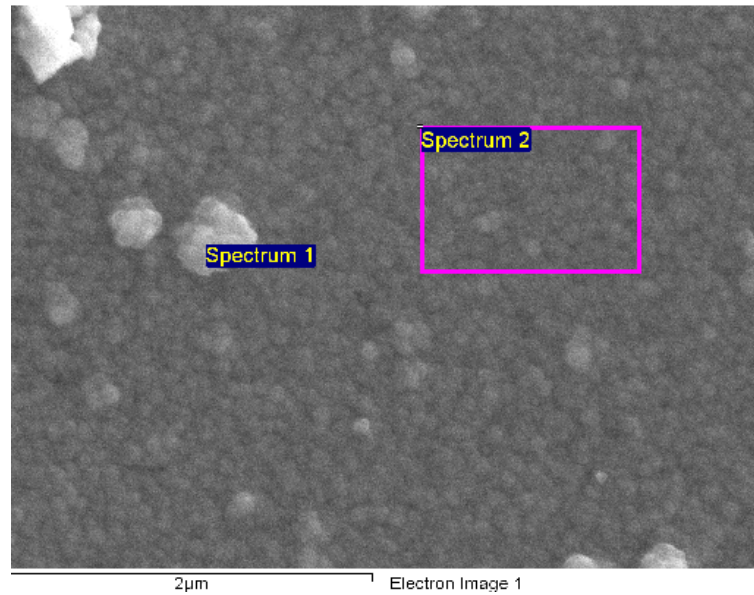
Şekil 4.29 $T_3=90$ °C banyo sıcaklığında üretilen CdS filminin EDS spektrumu 2.

$W_1=150$ mW lazer etkisiyle üretilen CdS filminin 20000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü Şekil 4.30'da yer almaktadır. SEM görüntüsü incelendiğinde CdS nanoyapılarının alt taban üzerinde homojen ve düzgün bir yapıda oluştuğu görülmektedir. Ayrıca SEM görüntüsünde farklı banyo sıcaklığında üretilen filmlerde gözlemlendiği gibi, farklı büyüklüklerde küçük beyaz kümelenmeler de söz konusudur. Bu iki yapı arasındaki farkı ortaya çıkarmak için her iki bölgeden EDS mikroanaliz çalışmaları yapılmıştır. Şekil 4.31'de filmin bölgesel kısmından, Şekil 4.32' de ise beyaz kümelerden alınan EDS spektrumları yer almaktadır. Şekil 4.31'de yer alan EDS spektrumundan elde edilen elementel analiz sonucu Cd/S oranı 5.62:5.03(%), Şekil 4.32'de yer alan EDS spektrumundan elde edilen elementel analiz sonucu Cd/S oranı 4.27:4.56(%) olarak elde edilmiştir.

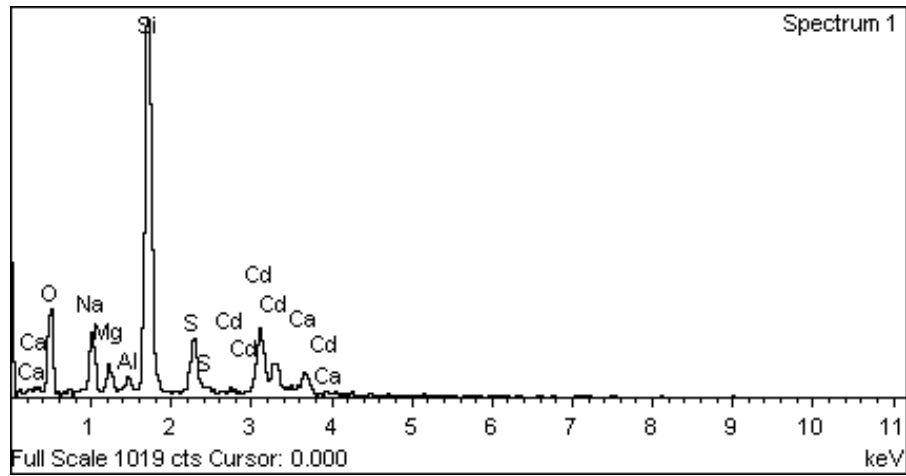
$W_2=250$ mW lazer etkisiyle üretilen CdS filminin 20000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü Şekil 4.33'de yer almaktadır. SEM görüntüsü incelendiğinde CdS nanoyapılarının alt taban üzerinde homojen ve düzgün bir yapıda oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.34'de filmin bölgesel kısmından, Şekil 4.35' de ise beyaz kümelerden alınan EDS spektrumları yer almaktadır. Şekil 4.34'de yer alan EDS spektrumundan elde edilen

elementel analiz sonucu Cd/S oranı 5.42:4.27(%), Şekil 4.35’de yer alan EDS spektrumundan elde edilen elementel analiz sonucu Cd/S oranı 4.46:3.93(%), olarak elde edilmiştir.

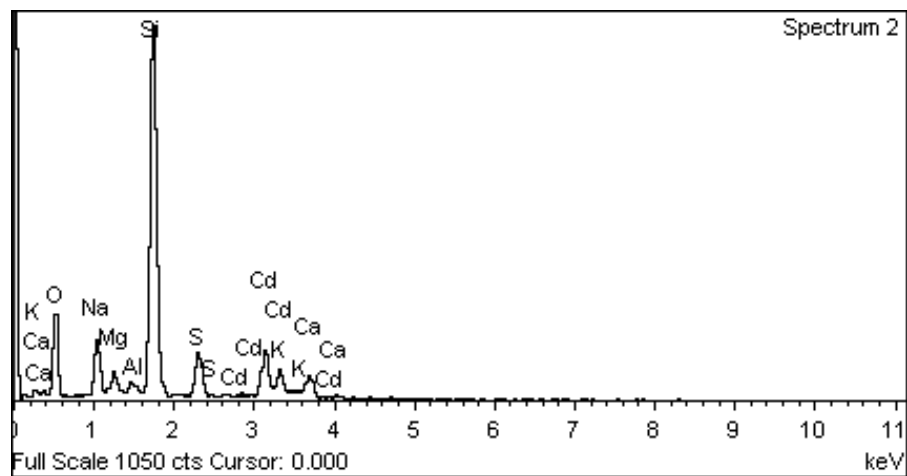
$W_3=400$ mW lazer etkisiyle üretilen CdS filminin 20000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü Şekil 4.36’da yer almaktadır. SEM görüntüsü incelendiğinde CdS nanoyapılarının alt taban üzerinde homojen ve düzgün bir yapıda oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.37’de filmin bölgesel kısmından, Şekil 4.38’ de ise beyaz kümelerden alınan EDS spektrumları yer almaktadır. Şekil 4.37’de yer alan EDS spektrumundan elde edilen elementel analiz sonucu Cd/S oranı 4.85:4.15(%), Şekil 4.38’de yer alan EDS spektrumundan elde edilen elementel analiz sonucu Cd/S oranı 2.19:1.96(%), olarak elde edilmiştir. EDS spektrumlarından elde edilen elementel analiz sonuçlarına göre her üç filmde yer alan beyaz kümelenmeler, homojen çekirdeklenme sonucu solüsyon içinde birleşen ve alt tabana iyi tutunmayan koloidal CdS yapılarıdır.



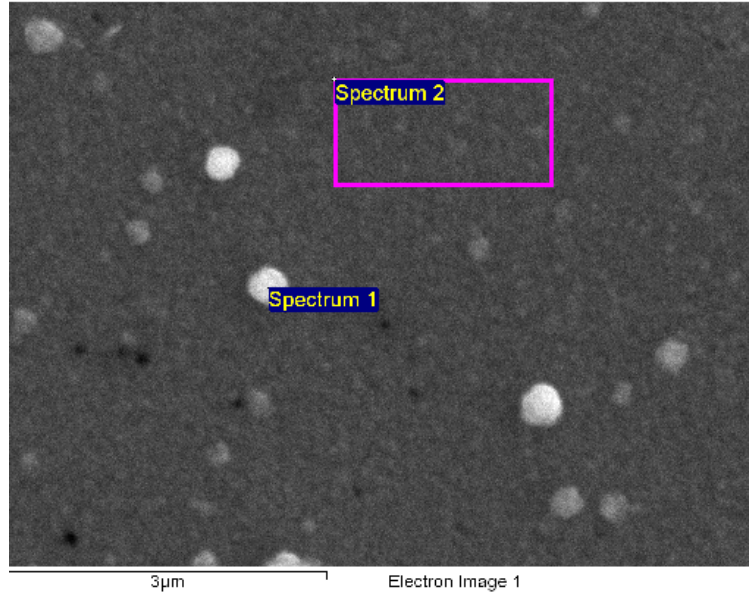
Şekil 4.30 $W_1=150$ mW lazer etkisi ile üretilen CdS filminin SEM görüntüsü.



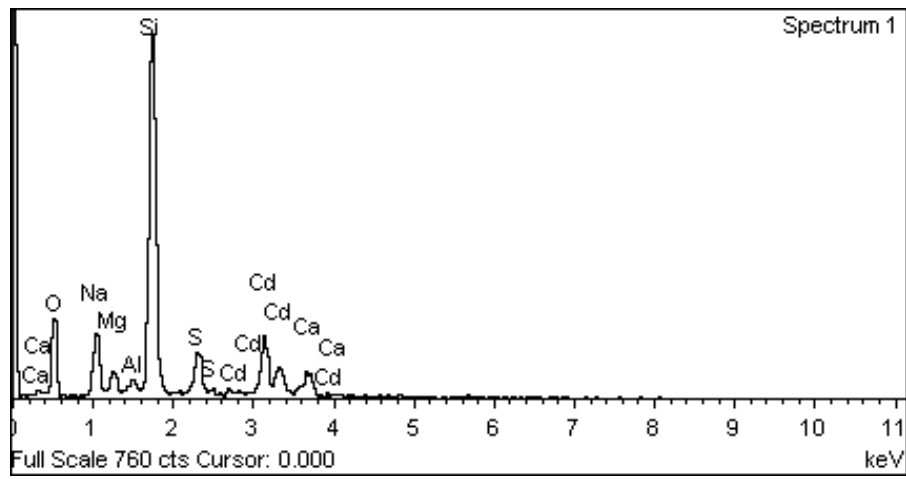
Şekil 4.31 $W_1=150$ mW lazer etkisi ile üretilen CdS filminin EDS spektrumu 1.



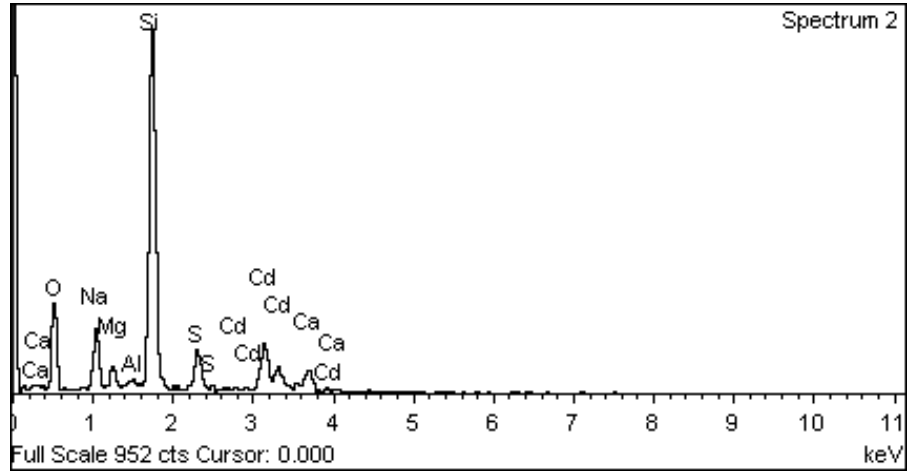
Şekil 4.32 $W_1=150$ mW lazer etkisi ile üretilen CdS filminin EDS spektrumu 2.



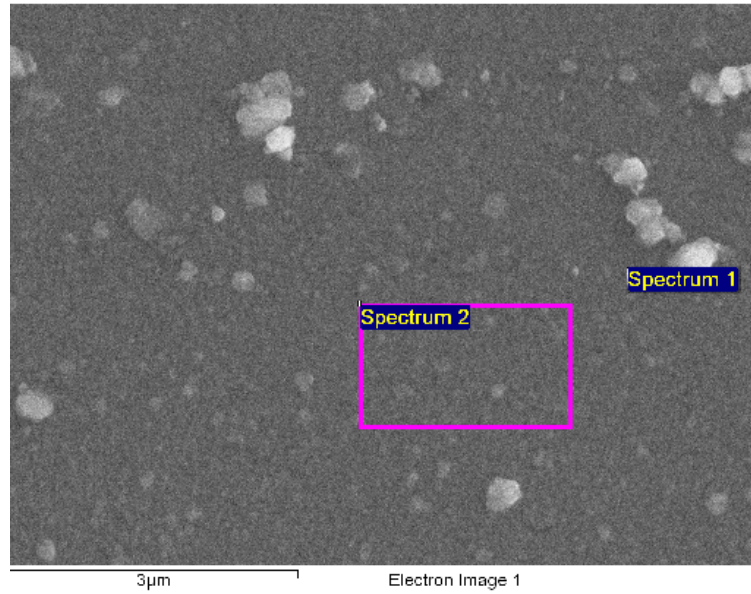
Şekil 4.33 $W_2=250$ mW lazer etkisi ile üretilen CdS filminin SEM görüntüsü.



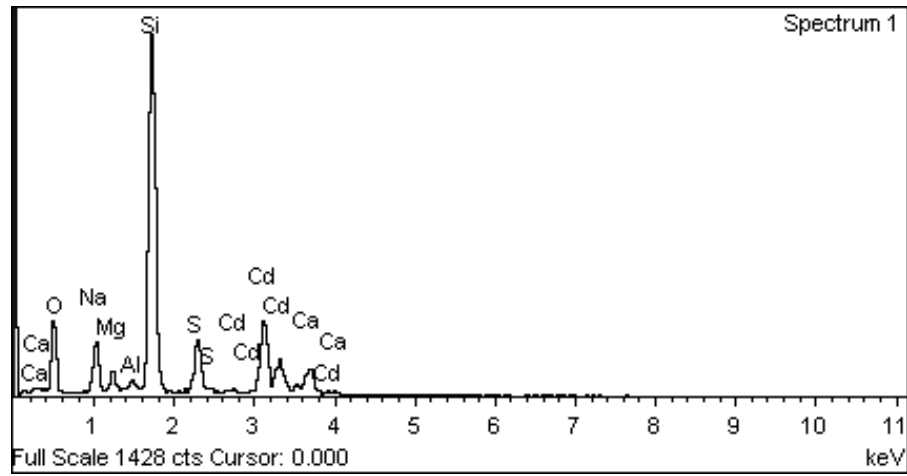
Şekil 4.34 $W_2=250$ mW lazer etkisi ile üretilen CdS filminin EDS spektrumu 1.



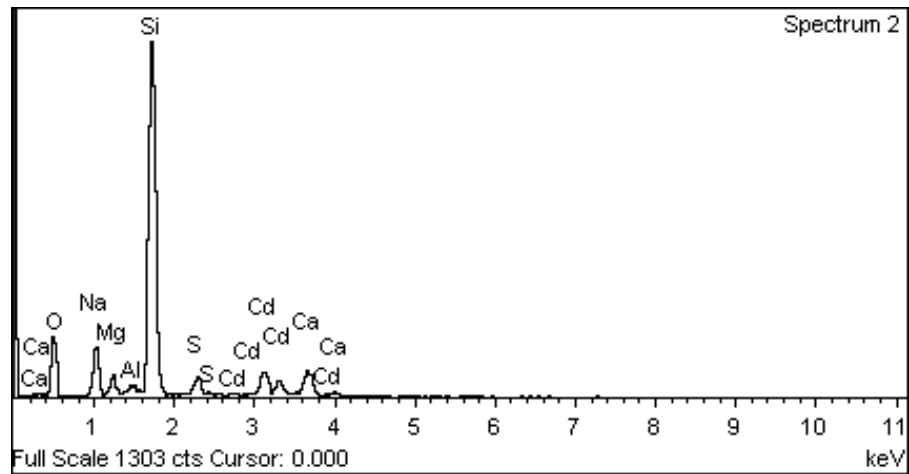
Şekil 4.35 $W_2=250$ mW lazer etkisi ile üretilen CdS filminin EDS spektrumu 2.



Şekil 4.36 $W_3=400$ mW lazer etkisi ile üretilen CdS filminin SEM görüntüsü.



Şekil 4.37 $W_3=400$ mW lazer etkisi ile üretilen CdS filminin EDS spektrumu 1.

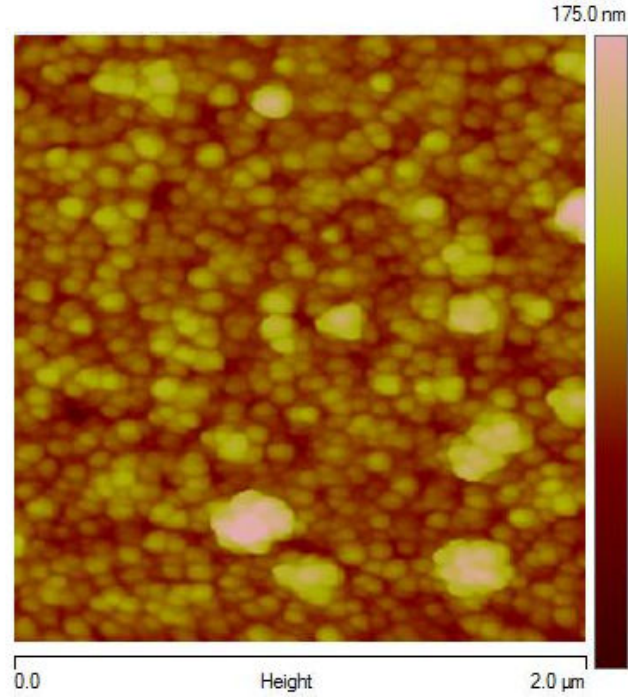


Şekil 4.38 $W_3=400$ mW lazer etkisi ile üretilen CdS filminin EDS spektrumu 2.

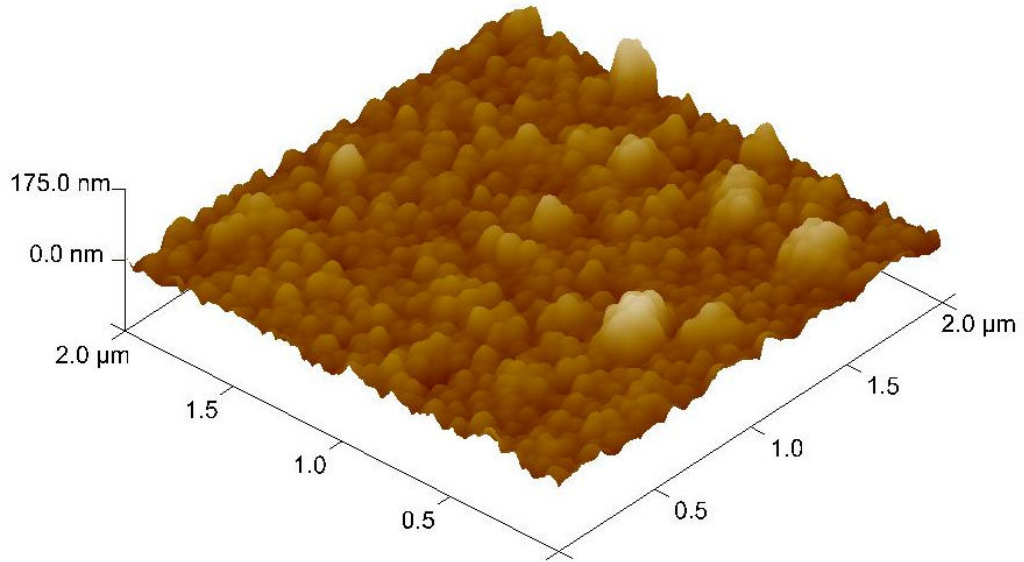
4.5 CdS Nanoyapılı Filmlerin AFM Analizi

CdS filmlerinin yüzey morfolojisi, SEM ölçümlerine ilave olarak Veeco Multimode 5 AFM cihazı ile incelenmiştir. SEM'e kıyasla AFM'in çözünürlüğü (1Å) daha iyi olduğu için incelenen numunenin yüzey özellikleri hakkında daha ayrıntılı bilgi elde etmemizi sağlar. AFM analizleriyle elde edilem tüm görüntüler 360 kHz kentilever rezonans frekansında tapping modda alınmıştır. AFM görüntülerine göre, CdS fimlerinin tümünde oluşan yapılar, alt tabana paralel doğrultuda küresel taneciklerden meydana gelmiştir.

Şekil 4.39'da $T_1=70^\circ\text{C}$ banyo sıcaklığında üretilen CdS filminin $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ölçeğinde alınmış iki boyutlu ve üç boyutlu AFM yüzey görüntüsü yer almaktadır. Homojen çekirdeklenme sonucu film yüzeyinde oluşan beyaz kümelenmelerin olduğu yerde tanelerin, yüzey üzerindeki çekirdeklenme merkezleri üzerinde kümelenerek büyüme eğiliminde olduğu görülmektedir (Chen et al., 2008). Bu durum $T_2= 80^\circ\text{C}$ ve $T_3=90^\circ\text{C}$ 'de üretilen filmlerde de söz konusudur. AFM görüntüsünde CdS filminin yüzey pürüzlülüğü genel olarak 18 nm'dir. Filmin yüzeyinde yer alan beyaz kümelenmelerin yüzey pürüzlülükleri ölçülmüş ve diğer bölgelere göre daha yüksek çıkmıştır. Bu sonuç SEM görüntüleri ve EDS mikroanaliz sonuçlarından da elde ettiğimiz şekilde, homojen çekirdeklenme sonucu solüsyonda birleşen Cd^+ ve S^- iyonlarının sonradan filmin yüzeyine tutunarak bu kümelenmeleri oluşturduğunu ispatlamaktadır. Sonuç olarak, film yüzeyinde homojen çekirdeklenme sonucu oluşan beyaz kümelenmeler yüzey pürüzlülüğünü artırmaktadır. Farklı bölgelerden alınmış yüzey pürüzlülükleri yaklaşık olarak 6 nm ile 12 nm arasında değişmektedir Tane boyutunu belirleyebilmek için istatistiksel tane boyutu dağılım analizi yapılmıştır. Bu analiz neticesinde tane boyutu ile % frekans arasındaki ilişki Şekil 4.40'da yer almaktadır. Bu grafikten filmdeki nanoyapıların ortalama tane boyutu 60 ± 3.3 nm olarak belirlenmiştir.

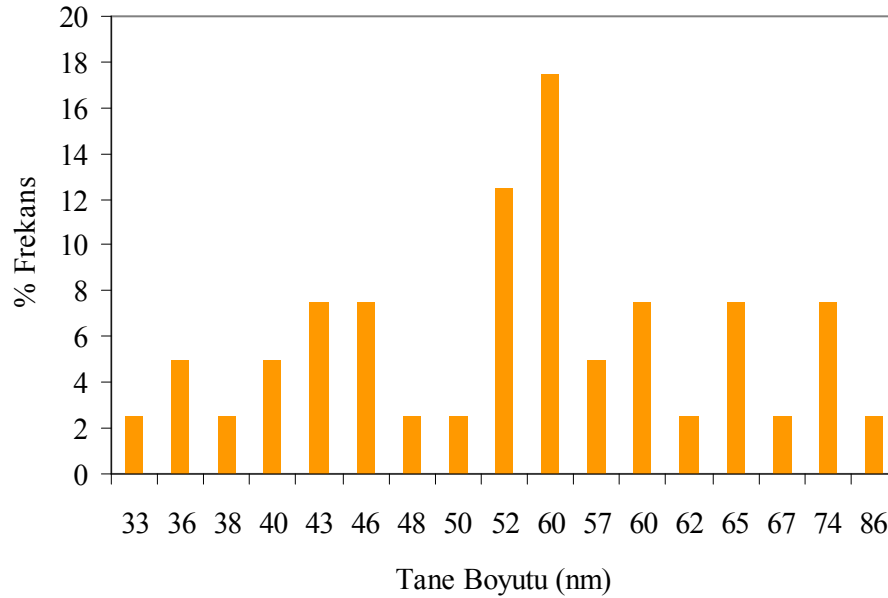


(a)



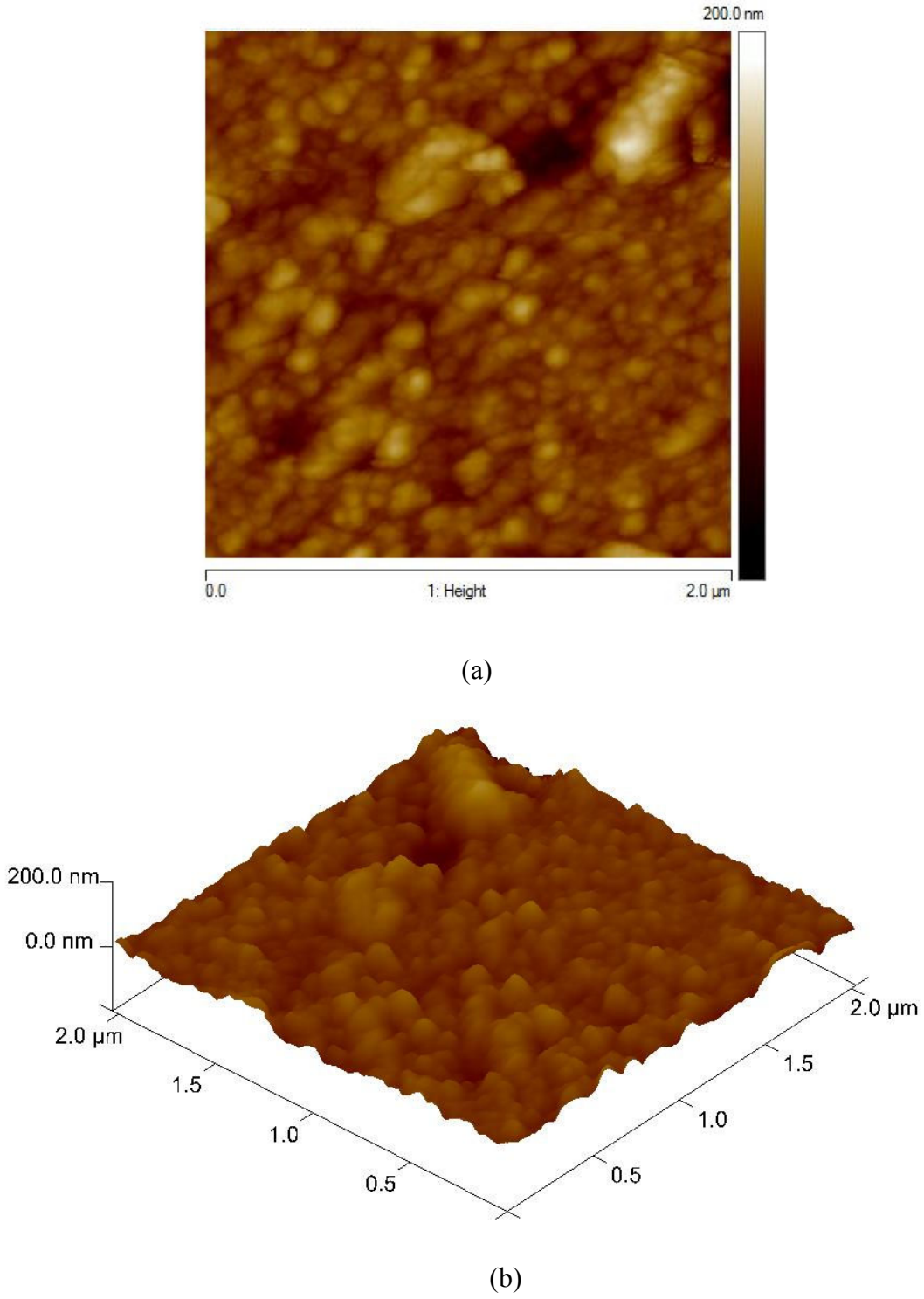
(b)

Şekil 4.39 $T_1=70$ °C banyo sıcaklığında üretilen CdS filminin (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu AFM görüntüsü.

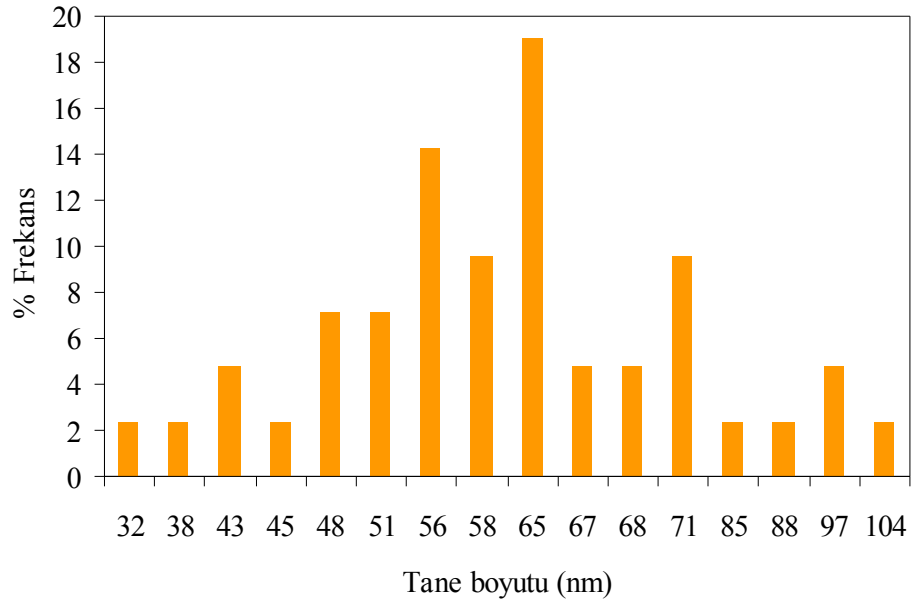


Şekil 4.40 $T_1 = 70^\circ\text{C}$ banyo sıcaklığında üretilen CdS filminin tane boyutu dağılımı.

Şekil 4.41’de 80°C banyo sıcaklığında üretilen CdS filminin $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ölçeğinde alınmış iki boyutlu ve üç boyutlu AFM yüzey görüntüsü yer almaktadır. AFM görüntüsünde CdS filminin yüzey pürüzlülüğü genel olarak 14.9 nm ’dir. Farklı bölgelerden alınmış yüzey pürüzlülükleri yaklaşık olarak 6 nm ile 12 nm arasında değişmektedir. İstatiksel boyut dağılımı analizinden, tane boyutu ile % frekans arasındaki ilişki Şekil 4.42’de yer almaktadır. Bu grafikten filmlerdeki nanoyapıların ortalama tane boyutu $65 \pm 2.8 \text{ nm}$ olarak belirlenmiştir.

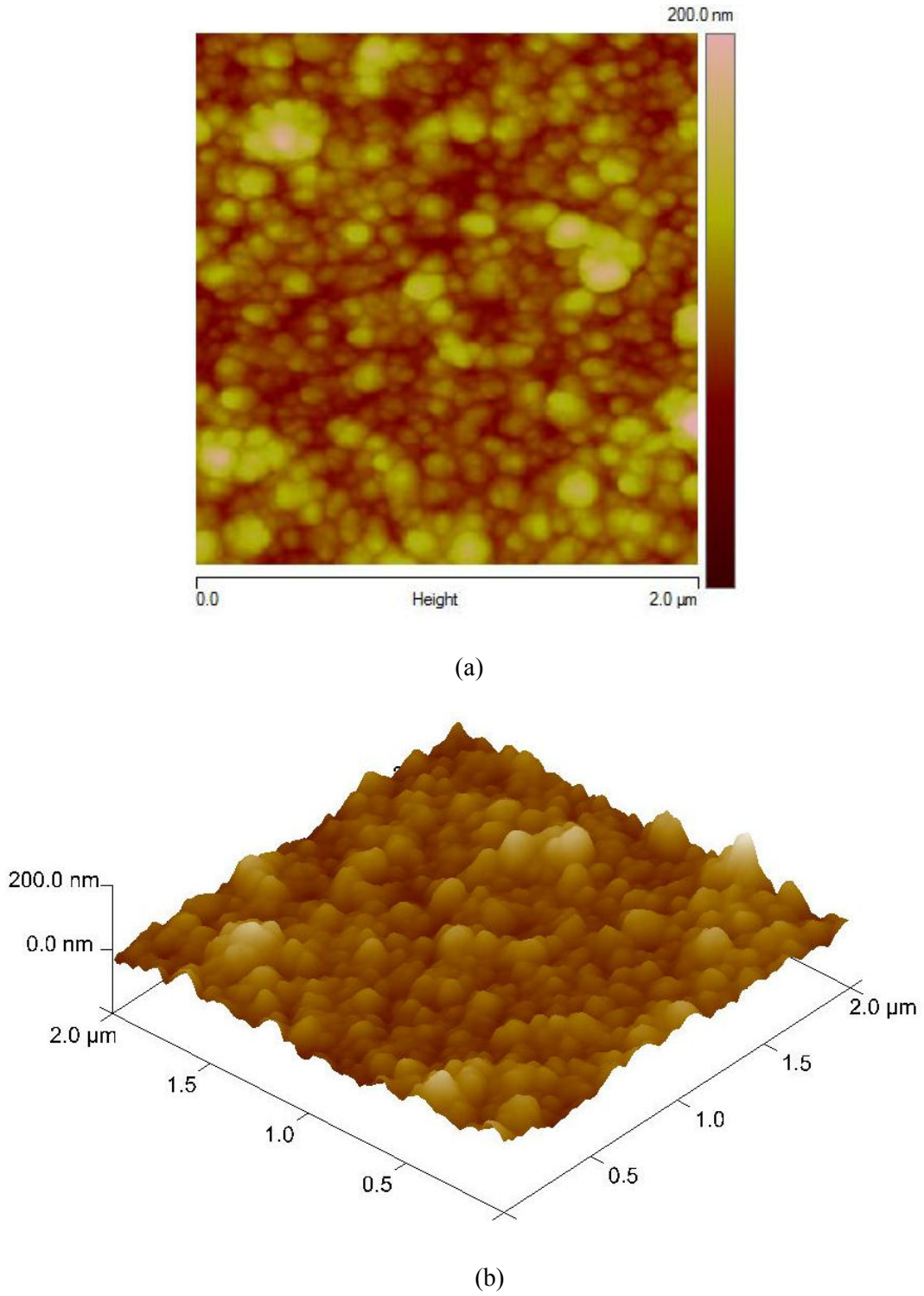


Şekil 4.41 $T_2=80^\circ\text{C}$ banyo sıcaklığında üretilen CdS filminin, (a) iki boyutlu (b) üç boyutlu AFM görüntüsü.

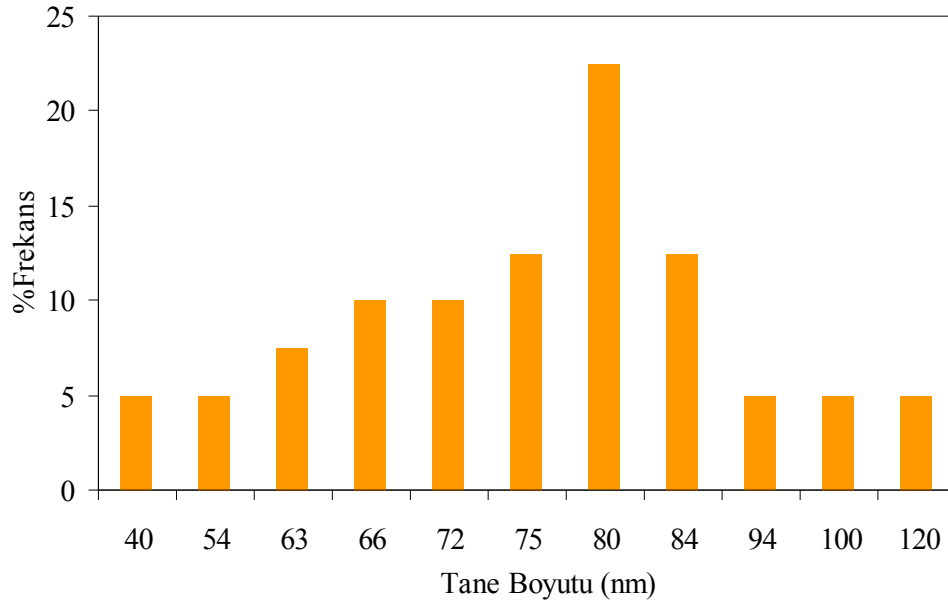


Şekil 4.42 $T_2= 80^\circ\text{C}$ banyo sıcaklığında üretilen CdS filminin tane boyutu dağılımı.

Şekil 4.43 'de 90°C banyo sıcaklığında üretilen CdS filminin $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ölçeğinde alınmış, iki boyutlu ve üç boyutlu AFM yüzey görüntüsü yer almaktadır. AFM görüntüsünde CdS filminin yüzey pürüzlülüğü genel olarak 20.1 nm 'dir. Farklı bölgelerden alınmış yüzey pürüzlülükleri yaklaşık olarak 8 nm ile 16 nm arasında değişmektedir. İstatiksel boyut dağılımı analizinden tane boyutu ile % frekans arasındaki ilişki Şekil 4.44'de yer almaktadır. Bu grafikten filmdeki nanoyapıların ortalama tane boyutu $80 \pm 3.2 \text{ nm}$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.43 $T_3=90^\circ\text{C}$ banyo sıcaklığında üretilen CdS filminin, (a) iki boyutlu (b) üç boyutlu AFM görüntüsü.



Şekil 4.44 $T_3 = 90^\circ\text{C}$ banyo sıcaklığında üretilen CdS filminin tane boyutu dağılımı.

$T_1=70^\circ\text{C}$, $T_2=80^\circ\text{C}$, ve $T_3=90^\circ\text{C}$ olmak üzere üç farklı banyo sıcaklığında üretilen CdS filmlerinin AFM analiz sonuçları ve yasak enerji aralığı değerleri Tablo 4.5’de yer almaktadır.

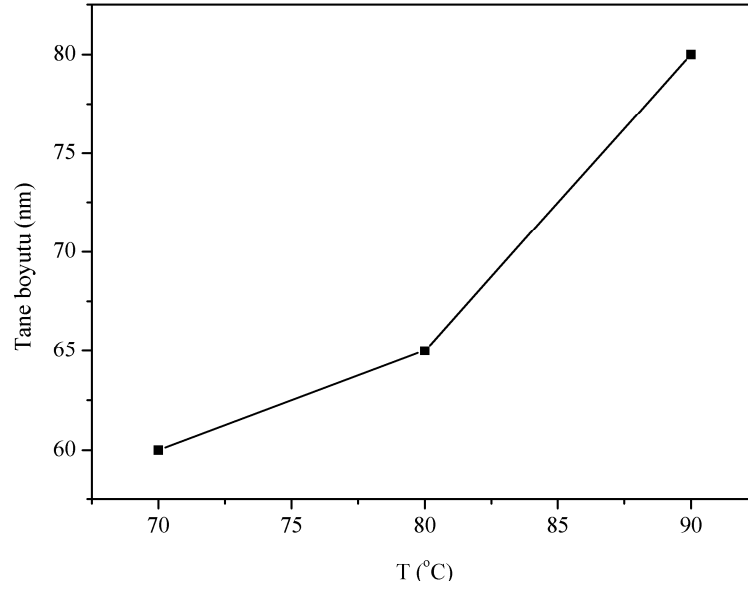
Tablo 4.5 Farklı banyo sıcaklıklarında üretilen CdS filmlerinin AFM analiz sonuçları ve yasak enerji aralıkları.

Sıcaklık ($^\circ\text{C}$)	Yüzey Pürüzlülüğü (nm)	Ortalama Tane Boyutu (nm)	$E_g(eV)$ TaucMetot ($\pm 0.01eV$)	$E_g(eV)$ Elliott-Toyazawa Metot ($\pm 0.004 eV$)
70	18.0	60 \pm 3.3	2.430	2.465
80	14.9	65 \pm 2.8	2.408	2.420
90	20.1	80 \pm 3.2	2.370	2.405

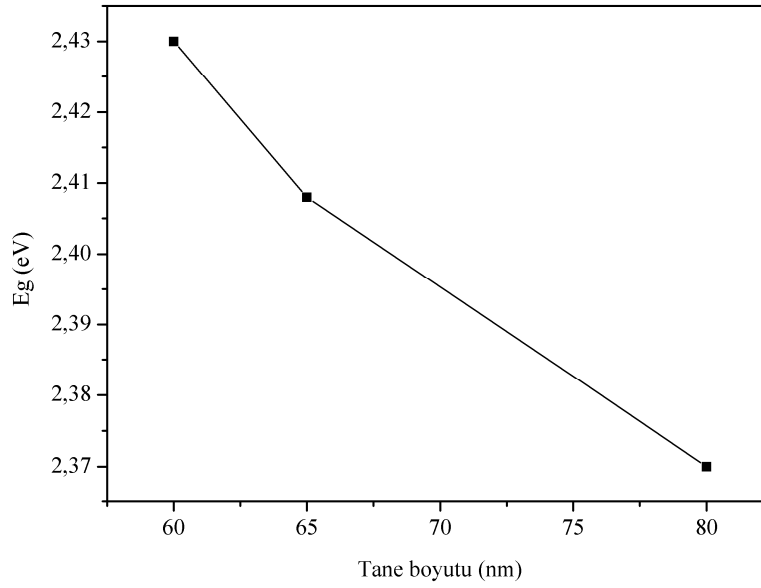
Tablo 4.5’de yer alan AFM analiz sonuçlarına göre banyo sıcaklığının artmasıyla CdS nanoyapılarının ortalama tane boyutu artmakta, yasak enerji aralıkları ise azalmaktadır. Banyo sıcaklığına karşı ortalama tane boyutundaki değişim grafiği Şekil 4.45’de, tane boyutuna karşı yasak enerji aralığı değişim grafiği ise Şekil 4.46’da yer almaktadır. Banyo sıcaklığının artması filmlerdeki tane boyutunu artırmıştır. Bu değişim filmlerin renginden de gözlenir, düşük sıcaklıklarda büyütülen filmler açık sarı, yüksek sıcaklıklarda büyütülen filmler ise turuncu-kırmızı arasında bir renge sahiptir (Hodes, 2002). Bu da boyut kuantizasyonundan ileri gelmektedir, çünkü boyut etkisinin bir sonucu olarak, CdS filmlerinde tane boyutunun artmasıyla yasak enerji aralıklarında azalma meydana gelmiştir.

KBB tekniğinde film büyüme basamakları sırasıyla çekirdeklenme, kümelenme ve alt tabana paralel doğrultuda büyümeden oluşmaktadır. Oluşan çekirdekler, yüksek yüzey alanı ve yüzey enerjilerinden dolayı termodinamik olarak kararsızdırlar, fakat ortalama ömürlerinin arttığı düşük sıcaklıklarda kinetik olarak kararlı olup sahip oldukları boyutta büyümeleri olasıdır. Bununla birlikte yüksek sıcaklıklarda, onlar yeniden çözünecek, çekirdek yoğunluğu azalacaktır. Bu parçacık boyutunun artmasına neden olur (Hodes, 2002). Elde ettiğimiz filmlerde sıcaklığın artmasıyla tane boyutunun artmasının, yüksek sıcaklıklarda çekirdek yoğunluğunun azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

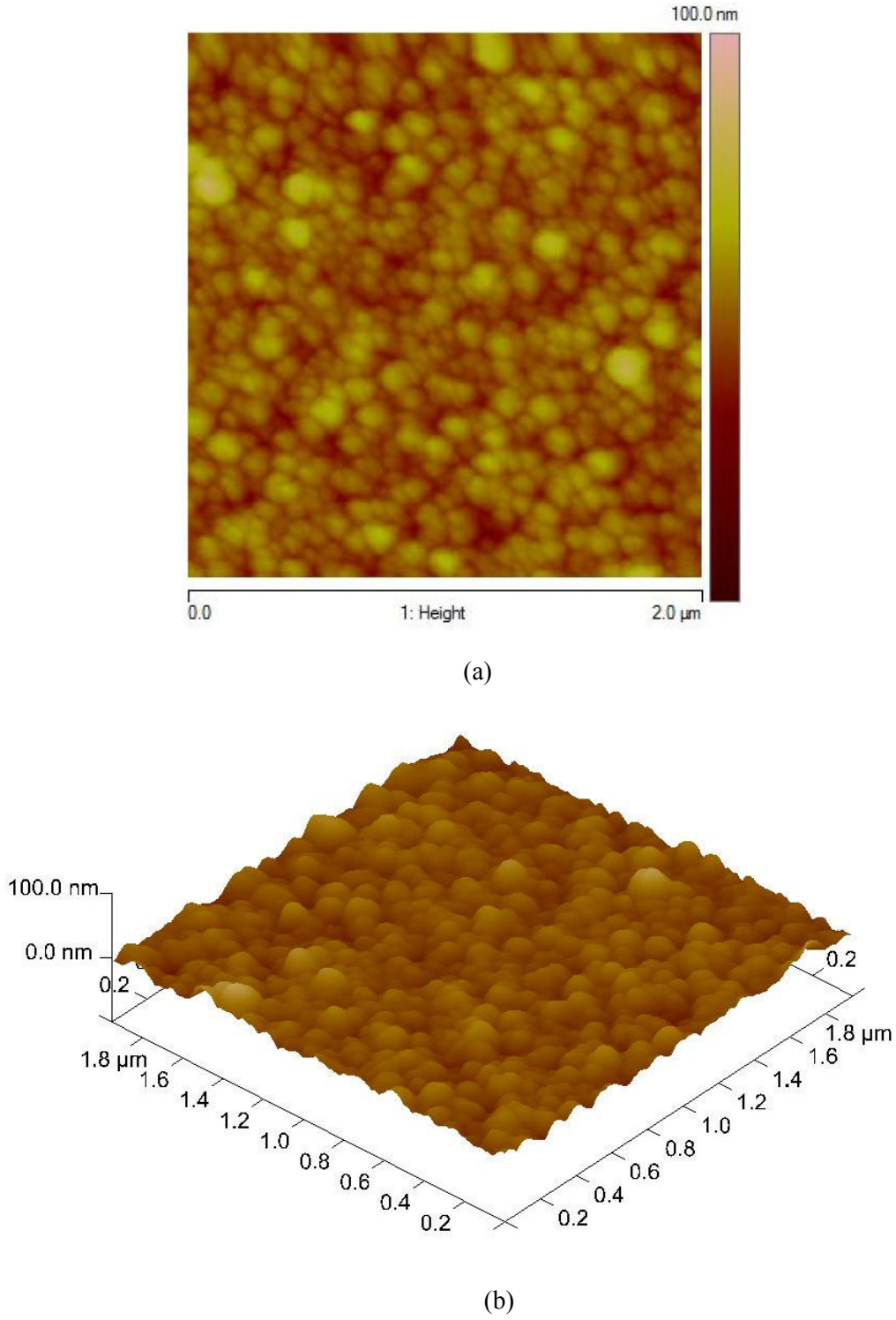
Şekil 4.47’de 150 mW lazer gücünün etkisi altında üretilen CdS filminin $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ölçeğinde alınmış iki boyutlu ve üç boyutlu AFM yüzey görüntüsü yer almaktadır. AFM görüntüsünde CdS filminin yüzey pürüzlülüğü genel olarak 6.56 nm’dir. Farklı bölgelerden alınmış yüzey pürüzlülükleri yaklaşık olarak 3 nm ile 5 nm arasında değişmektedir. İstatistiksel boyut dağılımı analizinden, tane boyutu ile % frekans arasındaki ilişki Şekil 4.48’de yer almaktadır. Bu grafikten filmdeki nanoyapıların ortalama tane boyutu 50 ± 4.6 nm olarak belirlenmiştir.



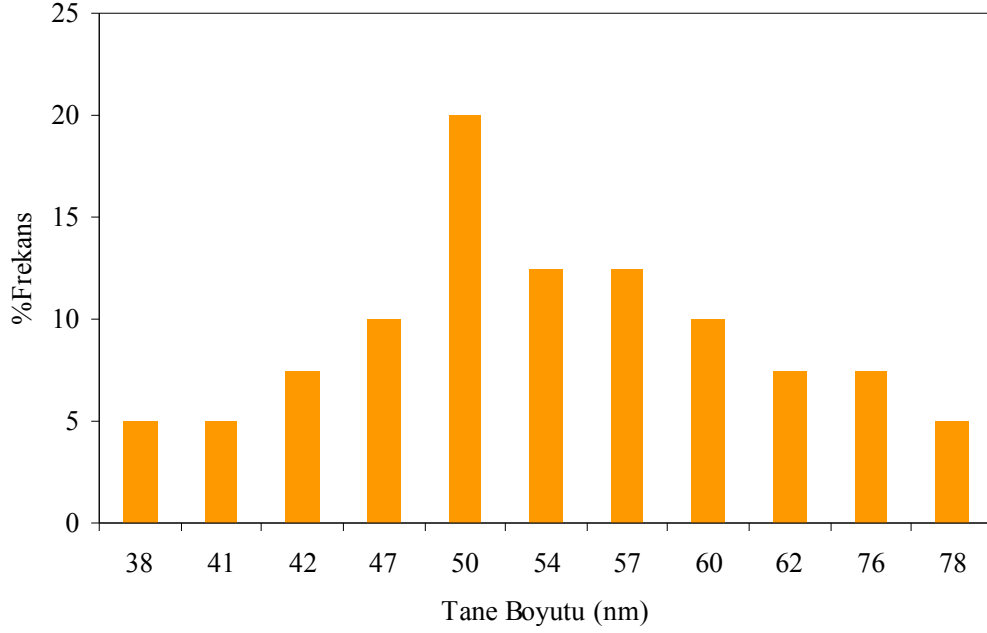
Şekil 4.45 Banyo sıcaklığına karşı tane boyutu değişimi.



Şekil 4.46 Tane boyutuna karşı yasak enerji aralığı değişimi.

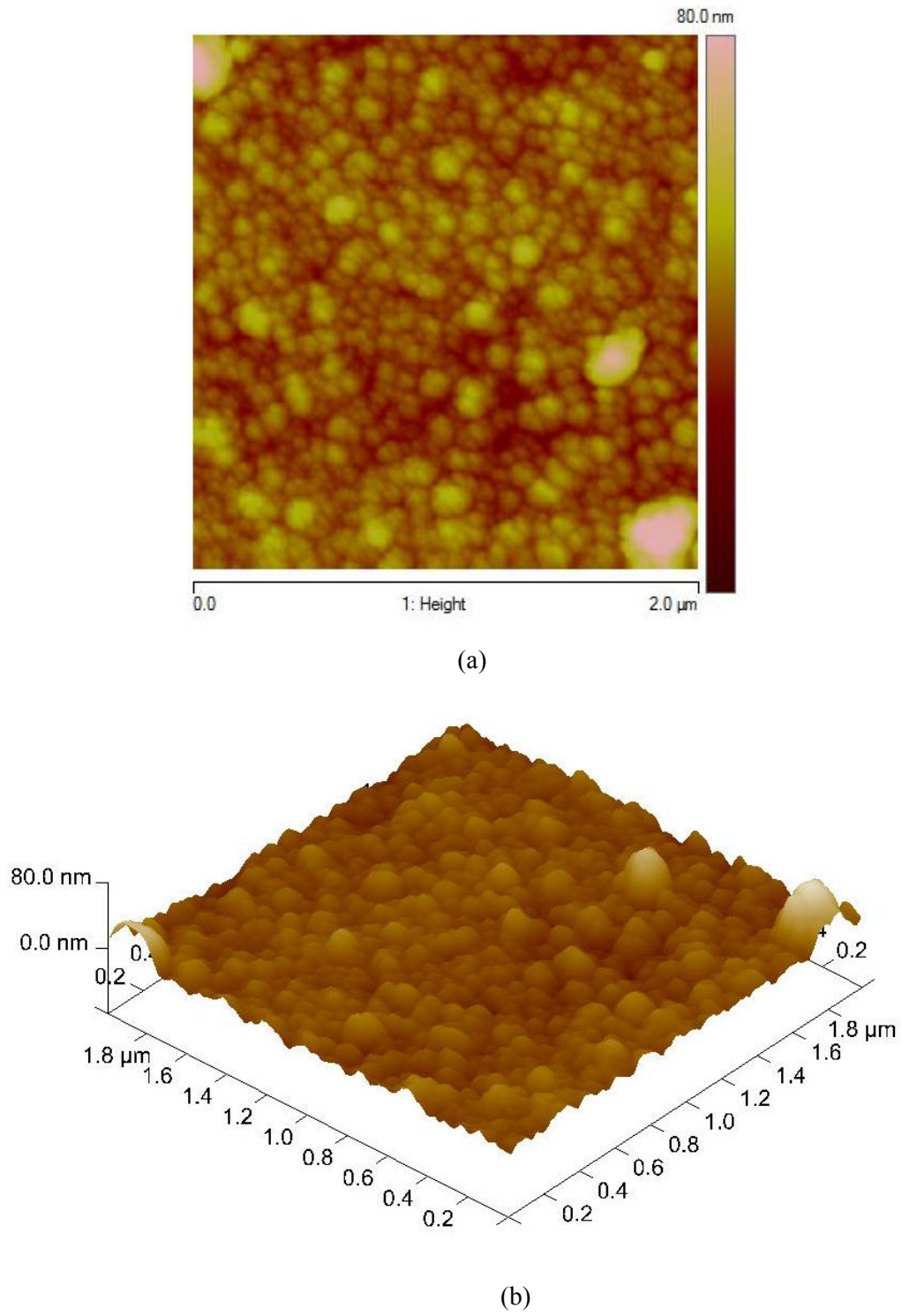


Şekil 4.47 $W_1 = 150$ mW lazer etkisi ile üretilen CdS filminin, (a) iki boyutlu (b) üç boyutlu AFM görüntüsü.

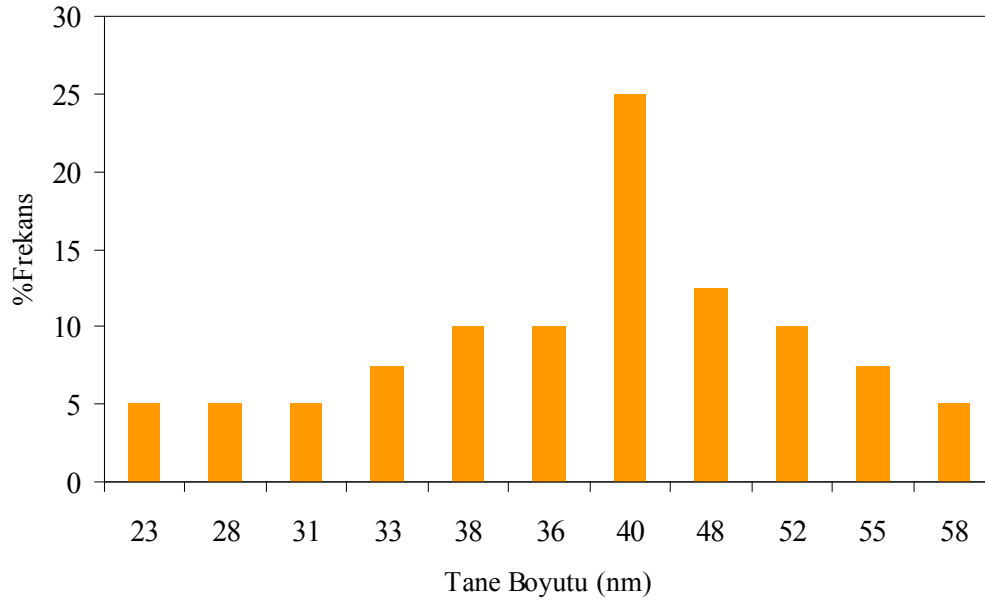


Şekil 4.48 $W_1=150$ mW lazer etkisi ile üretilen CdS filminin tane boyutu dağılımı.

Şekil 4.49'da 250 mW lazer etkisi altında üretilen CdS filminin $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ölçeğinde alınmış, iki boyutlu ve üç boyutlu AFM yüzey görüntüsü yer almaktadır. AFM görüntüsünde CdS ince filminin yüzey pürüzlülüğü genel olarak 7.52 nm'dir. Farklı bölgelerden alınmış yüzey pürüzlülükleri yaklaşık olarak 3 nm ile 5 nm arasında değişmektedir. İstatistiksel boyut dağılımı analizinden tane boyutu ile % frekans arasındaki ilişki Şekil 4.50'de yer almaktadır. Bu grafikten filmdeki nano yapıların ortalama tane boyutu 40 ± 1.2 nm olarak belirlenmiştir.

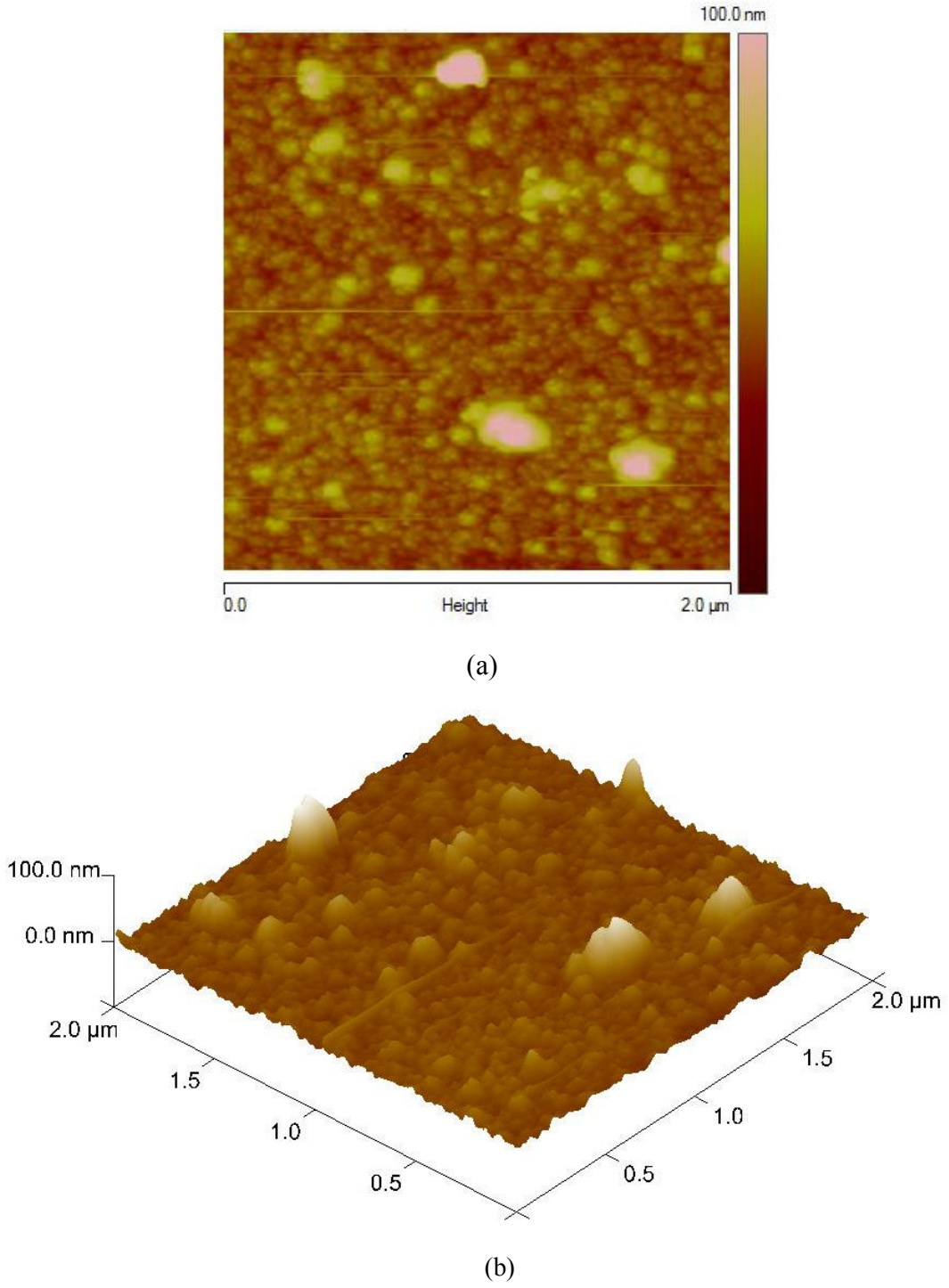


Şekil 4.49 $W_2=250\text{mW}$ lazer etkisi ile üretilen CdS filminin, (a) iki boyutlu (b) üç boyutlu AFM görüntüsü.

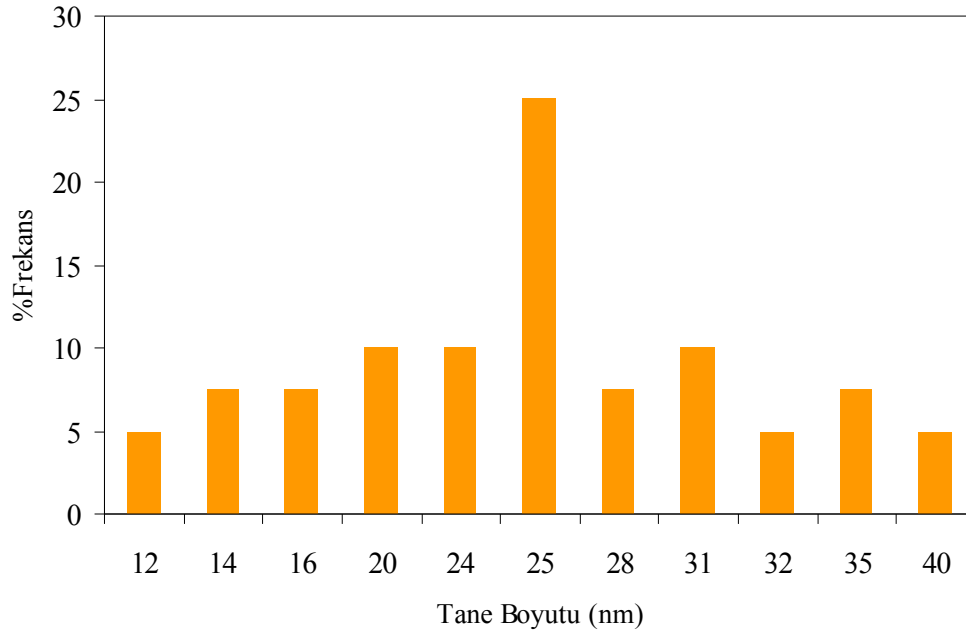


Şekil 4.50 $W_2= 250$ mW lazer etkisi ile üretilen CdS filminin tane boyutu dağılımı.

Şekil 4.51’de 400 mW lazer etkisi altında üretilen CdS filminin $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ölçeğinde alınmış, iki boyutlu ve üç boyutlu AFM yüzey görüntüsü yer almaktadır. AFM görüntüsünde CdS ince filminin yüzey pürüzlülüğü 6.21 nm’ dir. Farklı bölgelerden alınmış yüzey pürüzlülükleri yaklaşık olarak 3 nm ile 5 nm arasında değişmektedir. İstatistiksel boyut dağılımı analizinden tane boyutu ile % frekans arasındaki ilişki Şekil 4.52’de yer almaktadır. Bu grafikten filmdeki nanoyapıların ortalama tane boyutu 25 ± 0.1 nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.51 $W_3= 400$ mW lazer etkisi ile üretilen CdS filminin (a) iki boyutlu (b) üç boyutlu AFM görüntüsü.



Şekil 4.52 $W_3=400$ mW lazer etkisi ile üretilen CdS filminin tane boyutu dağılımı.

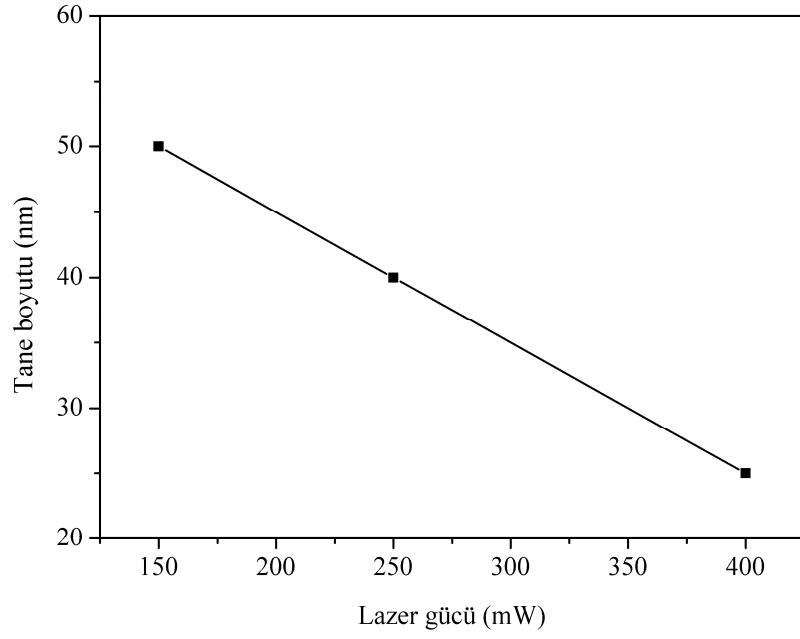
$W_1=150$ mW, $W_2=250$ mW, $W_3=400$ mW güce sahip lazer demetlerinin etkisiyle üretilen CdS filmlerinin, AFM analiz sonuçları ve yasak enerji aralığı değerleri Tablo 4.6'da yer almaktadır.

Tablo 4.6 Farklı güçlerde lazer etkisi ile üretilen CdS filmlerinin, AFM analiz sonuçları ve yasak enerji aralıkları.

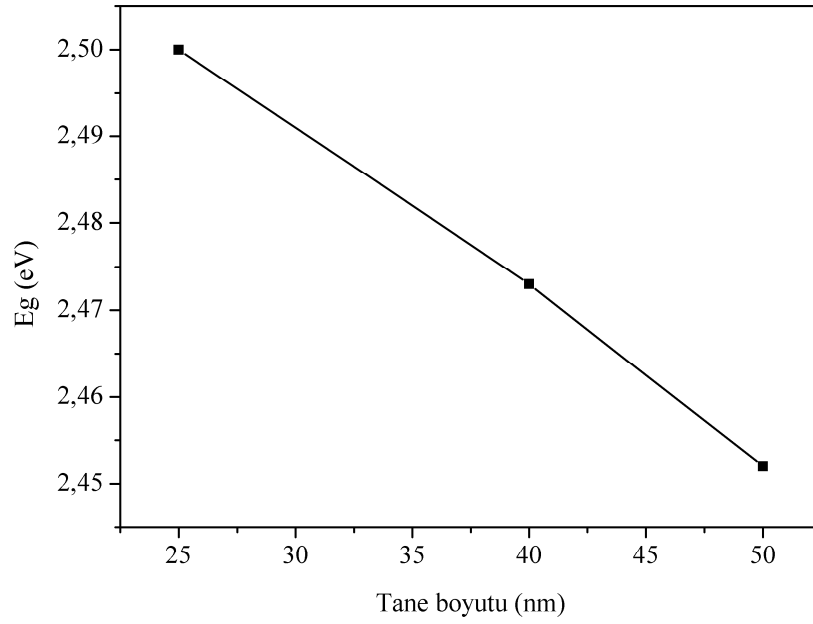
Lazer Gücü(mW)	Yüzey Pürüzlülüğü (nm)	Ortalama Tane Boyutu(nm)	$E_g(eV)$ Tauc metot ($\pm 0.01 eV$)	$E_g(eV)$ Elliott-Toyazawa Metot ($\pm 0.004 eV$)
150	6.56	50 \pm 4.6	2.452	2.475
250	7.52	40 \pm 1.2	2.473	2.495
400	6.21	25 \pm 0.1	2.500	2.520

Tablo 4.6’da yer alan AFM analiz sonuçlarına göre lazer gücünün artmasıyla CdS nanoyapılarının ortalama tane boyutu azalmaktadır. Bunun yanı sıra boyut etkisinden dolayı filmlerin yasak enerji aralıklarında da artma meydana gelmiştir. Lazer gücüne karşı ortalama tane boyutundaki değişim grafiği Şekil 4.53’de, tane boyutuna karşı yasak enerji aralığındaki değişim grafiği Şekil 4.54’de yer almaktadır. Lazer desteği ile üretilen CdS filmlerinde ortalama tane boyutu ve filmlerin yüzey pürüzlülükleri farklı sıcaklıklarda üretilen CdS filmlerine kıyasla daha küçüktür. Lazer demetinin gücü, elektrik ve manyetik alan dalgalarının genliklerinin karesine eşittir. Lazer demetinin gücü arttıkça, elektrik ve manyetik alan şiddetleri ve dolayısıyla solüsyondaki yüklü iyonlara etki eden elektrik ve manyetik alan kuvvetleri artar. Lazer demetinin gücü arttıkça artan elektrik ve manyetik kuvvetlerinin etkisiyle alt taban üzerine yönelen Cd^{+} ve S^{-} iyonlarının sayısı artar. Bu durumun alt taban üzerindeki CdS çekirdeklerinin yoğunluğunun artmasına, filmdeki tane boyutlarının ise azalmasına neden olduğu düşünülmektedir. Filmlerin yüzey pürüzlülüklerinin küçük olmasının ise hem tane boyutlarının küçük olmasından hem de homojen reaksiyon sonucu solüsyondaki türlerin sonradan alt tabana tutunup oluşturdukları beyaz kümelenmelerin çok az olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü lazer desteği ile üretilen filmlerde homojen reaksiyon sonucu solüsyonda meydana gelen nötr moleküller üzerine manyetik ya da elektriksel kuvvetlerin etkisi olmayacağından bu moleküllerin cam alt tabanlar üzerine birikmesi önemli ölçüde engellenir. Bundan dolayı lazer desteği ile üretilen filmlerde beyaz kümelenmelere daha az rastlanmaktadır.

Literatürde KBB tekniği tarafından, lazer destekli bileşik üretimi ile ilgili çalışmalar mevcut değildir. Bunun yanı sıra elektrik alanın ve manyetik alanın ayrı ayrı uygulandığı modifiye KBB tekniği ile CdS üretimi üzerine çalışmalar mevcuttur. Örneğin, Vigil et al., (1998) tarafından CdS filmlerinin üretimi esnasında alt tabana dikey manyetik alan uygulanmıştır. Manyetik alanın şiddetinin artmasıyla filmlerin yasak enerji aralıklarında artış meydana gelmiştir. Ayrıca elde edilen filmdeki tane boyutlarının manyetik alan uygulanmadan üretilen filmlere kıyasla daha küçük olduğu saptanmıştır.

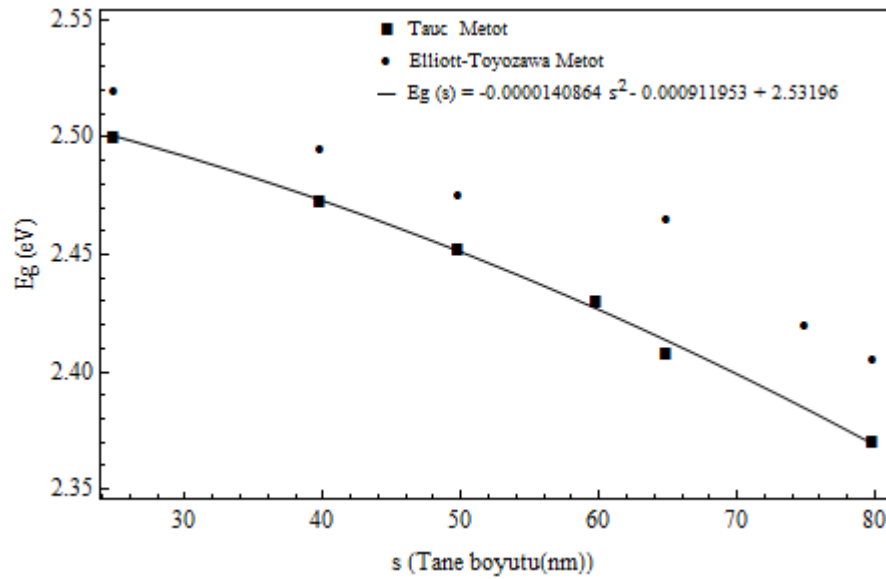


Şekil 4.53 Lazer demet gücüne karşı tane boyutu değişimi.



Şekil 4.54 Tane boyutuna karşı yasak enerji aralığının değişimi.

Farklı banyo sıcaklıklarında ve farklı lazer demet gücü etkisi ile üretilen CdS filmlerinin yasak enerji aralıkları ve tane boyutları arasındaki ilişki, Tablo 4.5 ve Tablo 4.6'da yer alan E_g değerlerinin kuadratik model kullanılarak fit edilmesi ile belirlenmiştir. CdS filmlerinin yasak enerji aralığına karşı, tane boyutu değişim grafiği Şekil 4.55'de yer almaktadır.



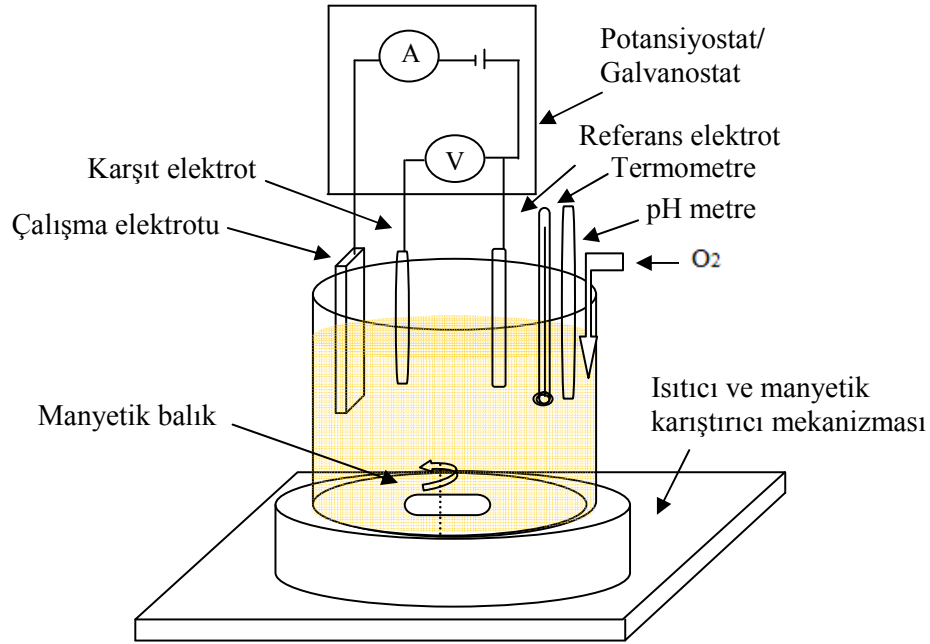
Şekil 4.55 CdS filmlerinin tane boyutuna karşı yasak enerji aralığı grafiği.

BÖLÜM 5

CdO NANOYAPILI FİLMLEİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

5.1 CdO Nanoyapılı Filmlerin EB Tekniği ile Üretimi

CdO filmlerinin üretimi, EB tekniği tarafından VersaSTAT3 potansiyostat/galvanostat (Princeton Applied Research) kullanılarak üç elektrotlu bir hücre içerisinde gerçekleştirilmiştir. Karşıt elektrot (anot) olarak platin tel, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot, çalışma elektrotu (katot) olarak ITO kaplı cam alt tabanlar kullanılmıştır. Üretimde kullanılan tekniğin şematik diyagramı Şekil 5.1’de yer almaktadır.

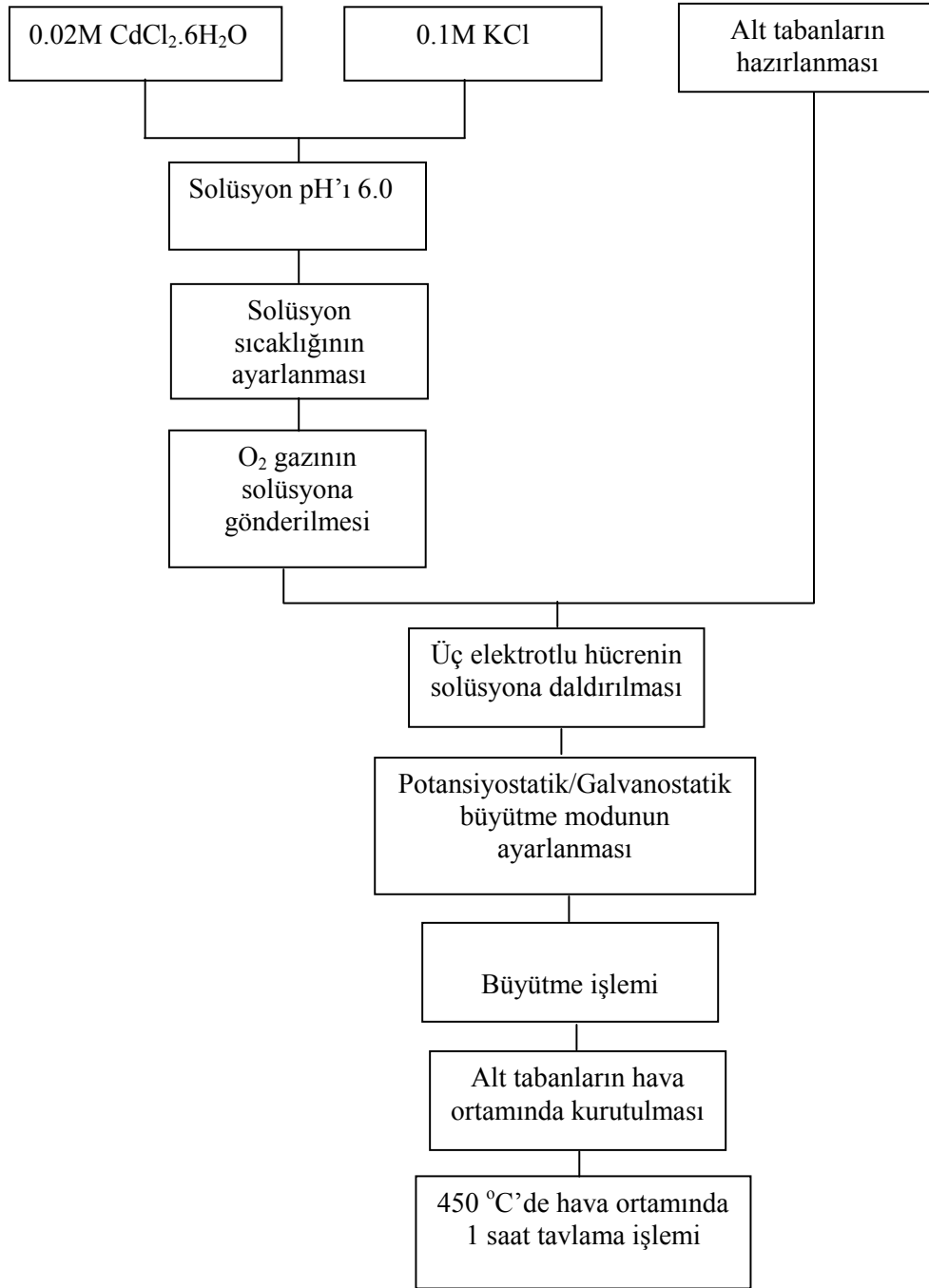


Şekil 5.1 EB tekniğinde kullanılan üç elektrotlu hücrenin şematik diyagramı.

Film üretiminden önce 1 cm² alana sahip ITO kaplı cam alt tabanlar aşağıda yer alan basamaklar takip edilerek temizlenmiş ve kurutulmuştur:

- De-iyonize su (2 dakika)
- Aseton (2 dakika)
- De-iyonize su (2 dakika)
- Etanol (2 dakika)
- De-iyonize su (2 dakika)
- Hava ortamında kurutma (30 dakika)

Literatür incelendiğinde, EB tekniği tarafından CdO filmlerinin boyut kontrollü üretimi ile ilgili çalışmalar mevcut değildir. Çalışmamızda CdO filmlerinde çekirdek tabakası oluşturmak için galvanostatik metot, filmin büyüme basamağı için potansiyostatik metot olmak üzere iki farklı büyütme metodu kullanılarak film üretimi gerçekleştirilmiştir. Galvanostatik metotla oluşturulan çekirdek tabakasının, CdO filmlerinin tane boyutu üzerine etkileri incelenmiştir. Çekirdek tabakası oluşturmak için uygulanan akım, genellikle filmlerin büyütülmesi için gerekli olandan daha fazla katodik olmak zorundadır (Wei et al., 2008). Bu değer büyütme sıcaklığı, çözeltideki bileşenlerin konsantrasyonu ve çalışma elektrodu olarak kullanılacak alt tabana göre değişim gösterebilmektedir. Bizim deneylerimizde CdO filmlerinin büyütülmesi için gerekli olan ortalama akım -300 μ A ile -450 μ A arasında değişim göstermiştir. Bundan dolayı -600 μ A, ve -800 μ A olmak üzere iki farklı akım uygulanarak çekirdek tabaka elde edilmiştir. CdO filmlerinin üretilmesinde izlenen basamaklar şematik diyagram olarak Şekil 5.2’de, kullanılan deneysel parametreler Tablo 5.1’de yer almaktadır.



Şekil 5.2 CdO filmlerinin EB tekniği ile üretilmesi için akış şeması.

Tablo 5.1 CdO filmlerinin üretilmesinde kullanılan deneysel parametreler.

<i>CdO Filmleri</i>	<i>Sıcaklık(°C)</i>	<i>Akım(μA)</i>	<i>Süre(sn)</i>	<i>Potansiyel(V)</i>	<i>Süre(sn)</i>
Çekirdek tabakası olmadan	70 °C	-	-	-0.71	1800
-600 μA çekirdek tabakası ile	70 °C	-600	15	-0.71	1800
-800 μA çekirdek tabakası ile	70 °C	-800	15	-0.71	1800

CdCl₂ ve KCl (potasyum klorür) içeren sulu solüsyonda ITO kaplı cam alt tabanlar üzerine CdO filmlerinin elektrokimyasal olarak büyütülmesi aşağıda yer alan kimyasal reaksiyonlarla meydana gelir:

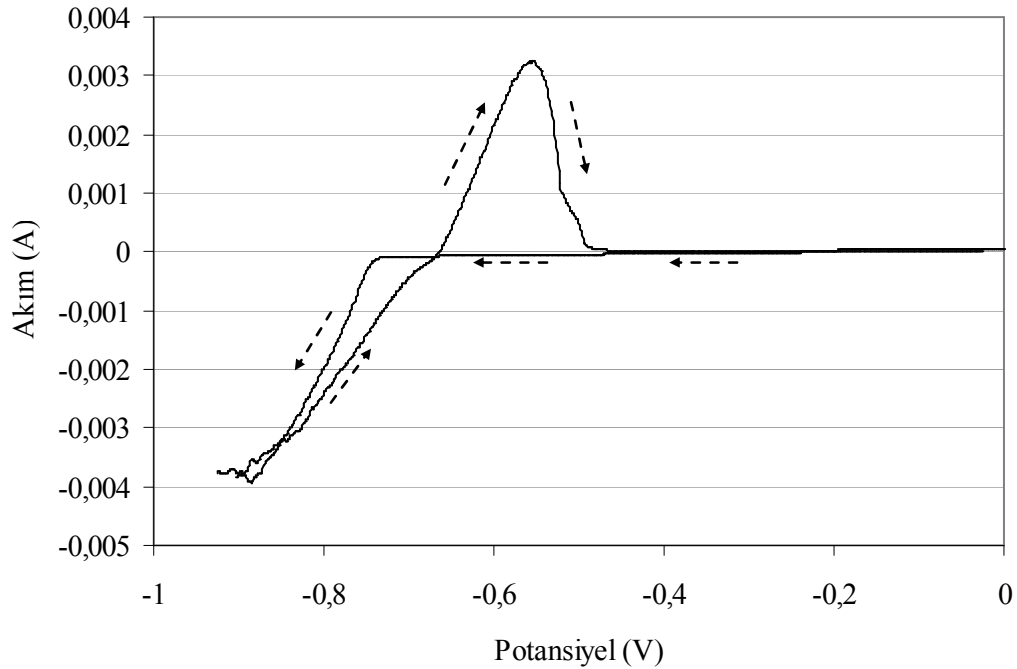


Büyütme işleminden sonra hava ortamında termal tavlama prosesi ile Cd(OH)₂ (kadmium hidroksit), CdO'ya dönüşür (Singh et al., 2011).



CdO filmleri üretilmeden önce, elektrolit CV tekniği (cyclic voltammetry, dönüşümlü voltametri tekniği) kullanılarak büyütme için uygun katot potansiyelleri belirlenmiştir. Tarama katot yönünde 0 V'tan -1.0 V'a kadar 0,1 V/s tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.3'te görüldüğü gibi, anodik yönde, -0.7 V'tan -0.4 V'a kadar uzayan anodik bir pik mevcuttur, bu pik alt taban üzerinde metalik kadmiumun

oksidasyonu ile ilgilidir ($E^{\circ}_{Cd^{2+}/Cd} = -0.65$ V versus Ag/AgCl) (Shirai et al., 2000). Katodik tarama boyunca -0.7 V'tan -0.9 V'a katodik akımın artması, ileri yöndeki tarama boyunca oksidasyon pikinin varlığında görüldüğü gibi metalik kadmiyumun depozisyonuna yol açar. Elektrolit içinde Cd^{2+} iyonlarının var olması oksijenin indirgenmesini engeller. Elektronların oksijene transferinin engellenmesi, ITO kaplı cam alt tabanların yüzeyi üzerine kadmiyum içeren türlerin adsorpsiyonuna atfedilmektedir. Yüksek büyütme potansiyelleri, alt taban üzerinde daha fazla kadmiyum içeren türlerin birikmesine yol açtığı için film yüzeyi metalik kadmiyumun karakteristiği olan koyu gri renge sahip olur. Bu durum göz önünde bulundurularak ve yapılan kimyasal karakterizasyonlar neticesinde CdO filmlerinin büyütülmesi için en uygun potansiyel aralığının -0.65 V ile -0.75 V arasında olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 5.3 CdO filminin CV eğrisi. Oklar tarama yönünü göstermektedir.

Filmlerin tabaka kalınlıkları %100 akım verimliliğinde Faraday yasası kullanılarak hesaplanmıştır. Faraday yasasına göre üretilen tabaka kalınlığı aşağıdaki gibi verilir;

$$d = \frac{M_A I t}{A \rho F n} \quad (5.5)$$

burada d tabaka kalınlığı, ρ depozit yoğunluğu (CdO için 8.150 g/cm^3), F Faraday sabiti (96 485 C), n metalin değeri (CdO'nun elektrokimyasal büyütülmesinde 2'dir), A (1 cm^2) alan, M_A depozitin molekül kütlesi (CdO için 128.41 g/mol), I akım ve t büyütme süresidir (Bard and Faulkner, 2001).

Denklemin 5.5'de verilen Faraday yasasını kullanarak CdO filmleri için hesaplanan film kalınlıkları Tablo 5.2'de yer almaktadır. Tablo 5.2'de yer alan veriler incelendiğinde büyütme öncesi çekirdek tabakası oluşturulması ve çekirdek tabaka oluşturmak için uygulanan akımın artması film kalınlıklarının artmasına neden olmuştur.

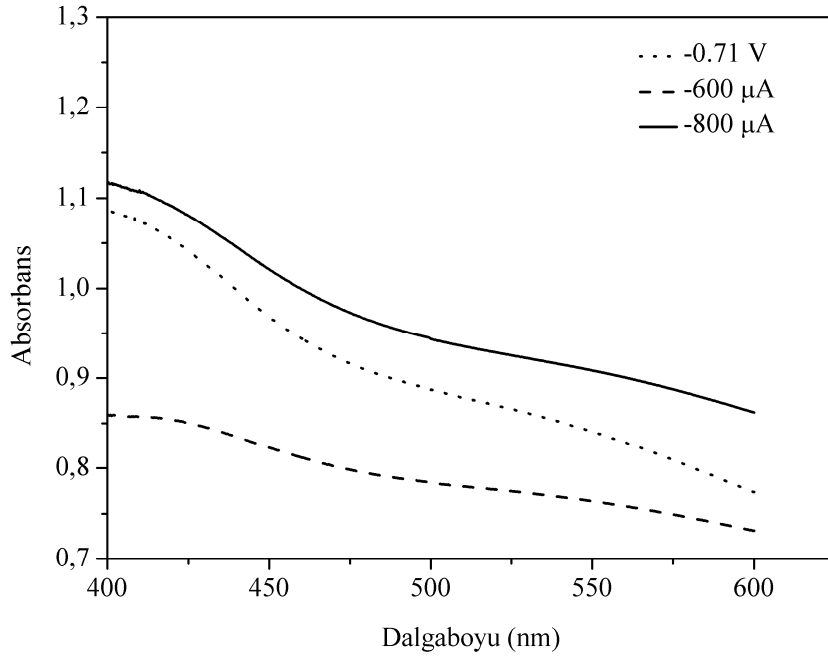
Tablo 5.2 CdO filmleri için Faraday yasasından hesaplanan film kalınlıkları.

<i>CdO Filmleri</i>	<i>Hesaplanan Film Kalınlığı (μm)</i>
Çekirdek tabakası olmadan	0.78
-600 μA çekirdek tabakası ile	1.01
-800 μA çekirdek tabakası ile	1.13

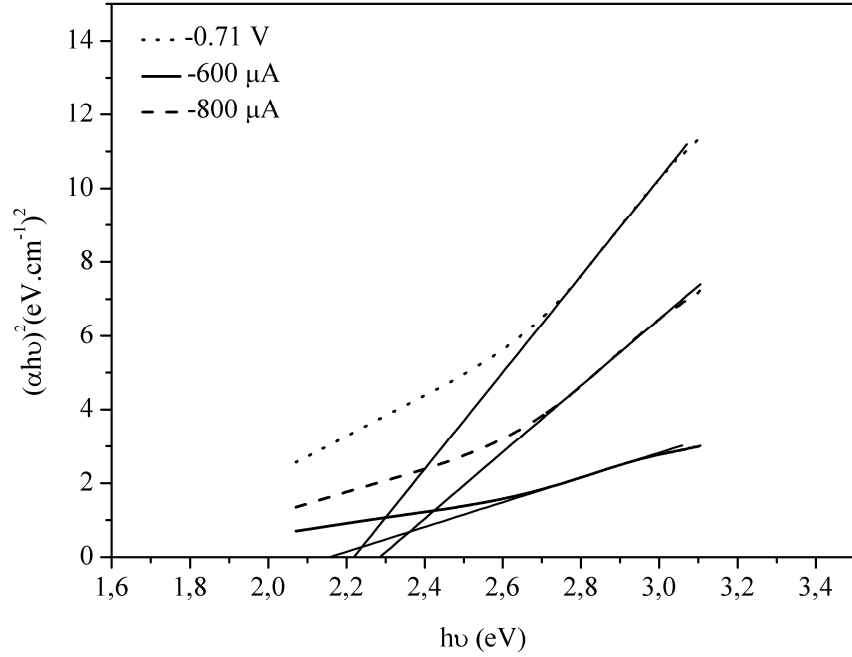
5.2 CdO Nanoyapılı Filmlerin Optik Özellikleri

CdO filmlerinin absorptans ölçümleri JASCO V-530 UV-Vis spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. CdO filmlerinin 400-600 nm aralığında alınan absorpsiyon grafiği

Şekil 5.4’de yer almaktadır. Şekil 5.4’de yer alan absorpsiyon grafiğine göre absorbans değerlerinde 525-400 nm aralığında bir artış söz konusudur. 400 nm dalgaboyu değerine karşı en yüksek absorbans, çekirdek tabakası olmadan üretilen CdO filminden elde edilirken, en düşük absorbans -600 μA çekirdek tabakası ile üretilen CdO filminden elde edilmiştir. Elde edilen bu absorpsiyon spektrumlarından faydalanarak çizilen $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiğinden, CdO filmlerinin yasak enerji aralığı hesaplanır. Şekil 5.5’de çekirdek tabakası olmadan ve -600 μA ve -800 μA çekirdek tabakası ile üretilen CdO filmlerinin $(\alpha h\nu)^2$ ’ye karşı $h\nu$ değişim grafiği yer almaktadır. Şekil 5.5’de yer alan grafikte doğruların eğimlerinden elde edilen yasak enerji aralıkları Tablo 5.3’de yer almaktadır. Tablo 5.3’de yer alan sonuçlara göre, -600 μA çekirdek tabakası ile üretilen CdO filminin yasak enerji aralığı çekirdek tabakası olmadan üretilen CdO filmine kıyasla daha düşüktür. Çekirdek tabakası oluşturmak için uygulanan akımın artması, CdO filminin yasak enerji aralığının artmasına neden olmuştur.



Şekil 5.4 CdO filmlerinin absorpsiyon grafiği.



Şekil 5.5 CdO filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ grafiği.

Tablo 5.3 CdO filmlerinin yasak enerji aralıkları.

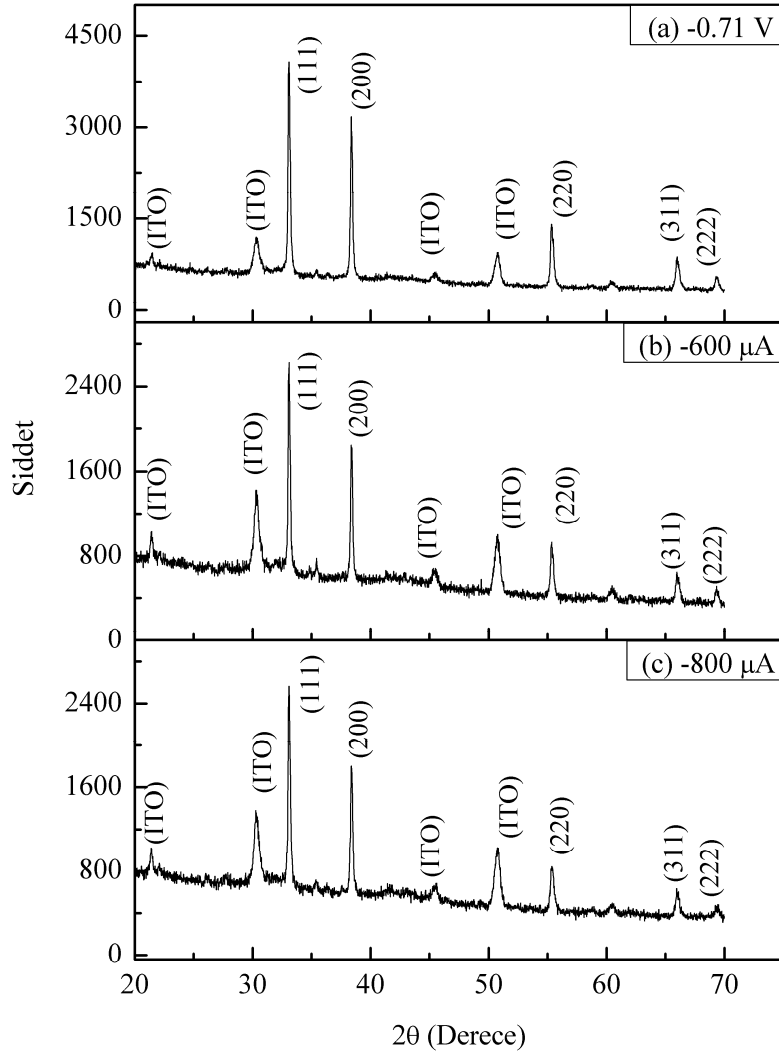
<i>CdO Filmleri</i>	<i>Eşitlik</i>			R^2	E_g (eV) (± 0.008 eV)
Çekirdek tabakası olmadan	$y=a+bx$	a	-28.99016	0.999	2.215
		b	13.0842		
-600 μ A çekirdek tabakası ile	$y=a+bx$	a	-11.64036	0.999	2.140
		b	5.43855		
-800 μ A çekirdek tabakası ile	$y=a+bx$	a	-34.3273	0.999	2.283
		b	15.03332		

5.3 CdO Nanoyapılı Filmlerin X-Işını Analizleri

CdO filmlerinin XRD analizleri Bruker D8 Advance X-ray Diffractometer cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Çekirdek tabakası olmadan ve -600 μA ile -800 μA çekirdek tabakası ile üretilen CdO filmlerinin XRD grafikleri Şekil 5.6'da yer almaktadır. Şekil 5.6'da görüldüğü gibi (111) düzlemine ait pikler diğer piklerden daha şiddetlidir. Dolayısıyla filmlerin tercihli yönelimleri [111] yönündedir. Tüm CdO filmleri için yüzey merkezli kübik yapının (111), (200), (220), (311) ve (222) olmak üzere beş karakteristik kristal düzleminden yansımalar sırasıyla $2\theta \sim 33.040^\circ$, $2\theta \sim 38.338^\circ$, $2\theta \sim 55.33^\circ$, $2\theta \sim 65.973^\circ$ ve $2\theta \sim 69.319^\circ$ 'da ortaya çıkmıştır. Ayrıca bu kırınım deseninde ITO kaplı cam alt tabanların karakteristiğinden kaynaklanan düşük şiddetli piklerde mevcuttur.

XRD cihazından elde edilen kristalit büyüklükleri ve filmlerin yasak enerji aralıkları Tablo 5.4'de yer almaktadır. Tablo 5.4'e göre çekirdek tabakası olmadan üretilen filmlere kıyasla, -600 μA çekirdek tabakası ile film üretimi, filmdeki kristalit boyutlarının artmasına neden olurken, -800 μA çekirdek tabakası ile film üretimi filmdeki kristalit boyutlarının azalmasına neden olmuştur. Bunun yanı sıra boyut etkisinden dolayı, -600 μA çekirdek tabakası ile üretilen filmlerin yasak enerji aralığı azalırken, -800 μA çekirdek tabakası ile üretilen filmlerin yasak enerji aralığında artış meydana gelmiştir.



Şekil.5.6 (a)Çekirdek tabakası olmadan,(b) -600 μ A, (c) -800 μ A çekirdek tabakası ile üretilen CdO filmlerinin XRD grafikleri.

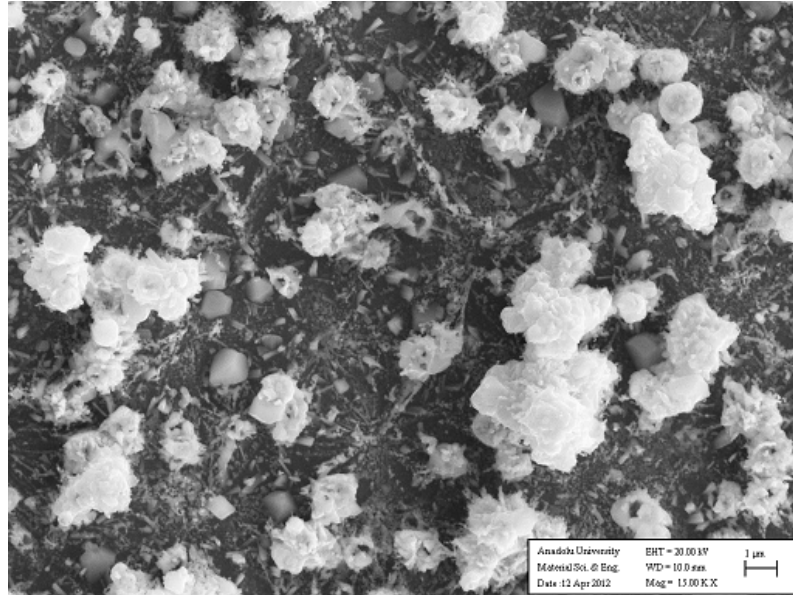
Tablo 5.4 CdO filmlerinin kristalit boyutu ve yasak enerji aralıkları.

<i>CdO Filmleri</i>	<i>Kristalit boyutu (nm)</i>	<i>E_g (eV)</i> (± 0.008 eV)
Çekirdek tabakası olmadan	56.9	2.215
-600 μ A çekirdek tabakası ile	60.9	2.140
-800 μ A çekirdek tabakası ile	53.0	2.283

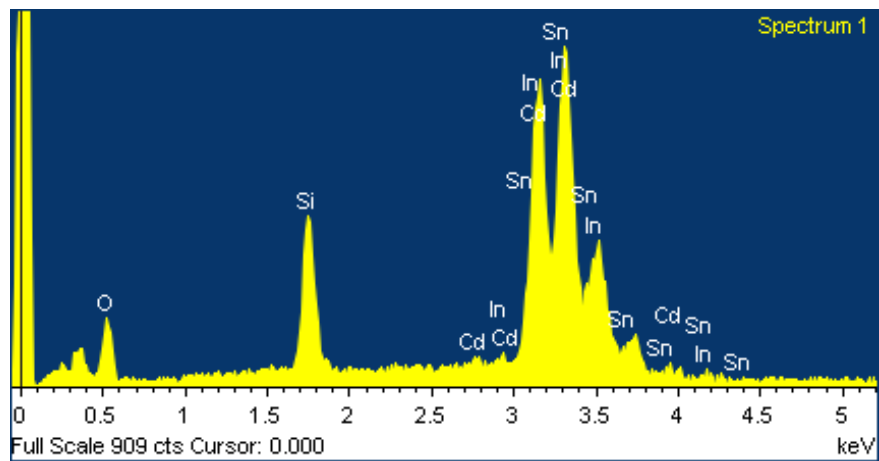
5.4 CdO Nanoyapılı Filmlerin SEM ve EDS Analizi

CdO filmlerinin yüzey morfolojileri ve elementel analizleri ZEISS EVO 50 EP elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

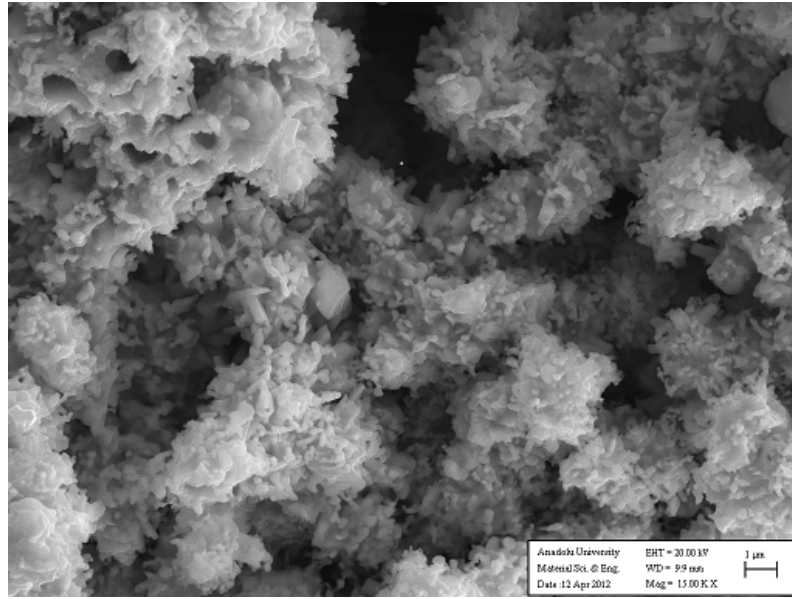
Şekil 5.7 ve 5.8’de sırasıyla çekirdek tabakası olmadan üretilen CdO filminin 15000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü ve EDS spektrumu yer almaktadır. SEM görüntüsüne göre alt taban yüzeyi üzerindeki CdO kristallerinin yoğunluğu oldukça düşüktür. Alt taban yüzeyi üzerinde oluşan CdO yapılarının bir kısmı küçük tanelerden, diğer kısmı ise kümelenmiş karnabahar şekilli tanelerden meydana gelmiştir. Şekil 5.9 ve 5.10’da sırasıyla -600 μ A akımda çekirdek tabakası ile üretilen CdO filminin 15000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü ve EDS spektrumu yer almaktadır. SEM görüntüsüne göre çekirdek tabakası olmadan üretilen CdO filmine kıyasla alt taban üzerinde oluşan CdO kristallerinin yoğunluğu artmıştır. Çekirdek tabakası olmadan üretilen CdO filmlerinde gözlenen küçük taneler bu filmde mevcut değildir. Oluşan yapılar karnabahar şekilli kümelerden meydana gelmiştir. Şekil 5.11 ve 5.12’de sırasıyla -800 μ A akımda çekirdek tabakası ile üretilen CdO filminin 15000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü ve EDS spektrumu yer almaktadır. SEM görüntüsüne göre oluşan yapılar -600 μ A akım yoğunluğunda üretilen CdO filmde olduğu gibi karnabahar şekilli kümelerden meydana gelmiştir. Çekirdek tabakası ve çekirdek tabakası oluşturmak için uygulanan akımın artması, alt taban üzerinde oluşan CdO kristallerinin yoğunluğunun artmasının yanısıra bireysel olarak büyüyen tanelerin bir araya gelip alt taban üzerinde daha kompakt bir yapının oluşmasına yol açmıştır. CdO filmlerinin EDS mikroanaliz spektrumlarına göre filmlerin tümünde gözlenen In, Sn ve Si alt tabanların elementel karakteristiğinden dolayıdır. Cl elementi ise, iletkenliği artırmak için solüsyona eklenen KCl tuzundan kaynaklanmaktadır. Cd’nin O’ne oranı her üç filmde de stokiometrik olmamakla birlikte O’nin yüzde atom değerleri Cd’den fazladır. Bunun nedeni hem üretilen bileşikte, hem de alt tabanların elementel karakteristiğinden kaynaklanan O’nin var olmasıdır.



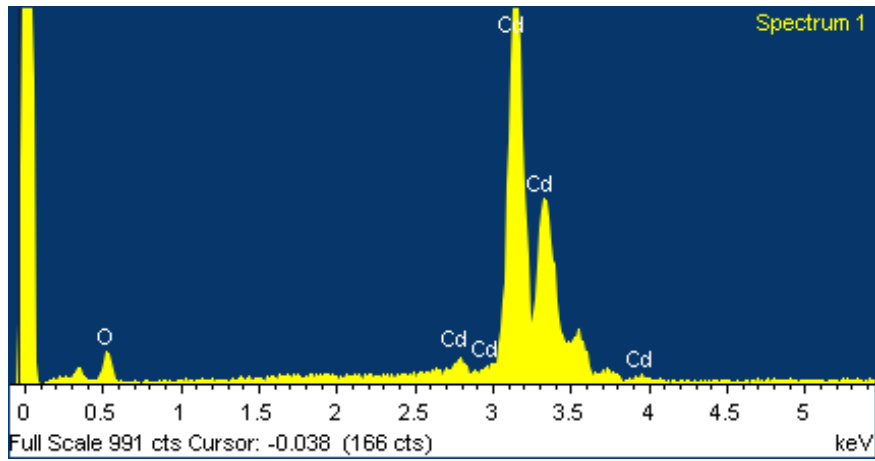
Şekil 5.7 Çekirdek tabakası olmadan üretilen CdO filminin SEM görüntüsü.



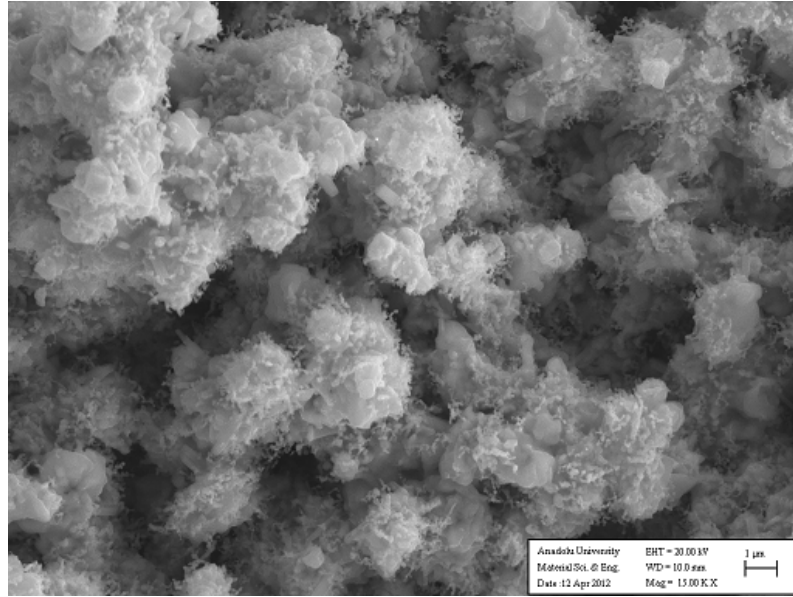
Şekil 5.8 Çekirdek tabakası olmadan üretilen CdO filminin EDS spektrumu.



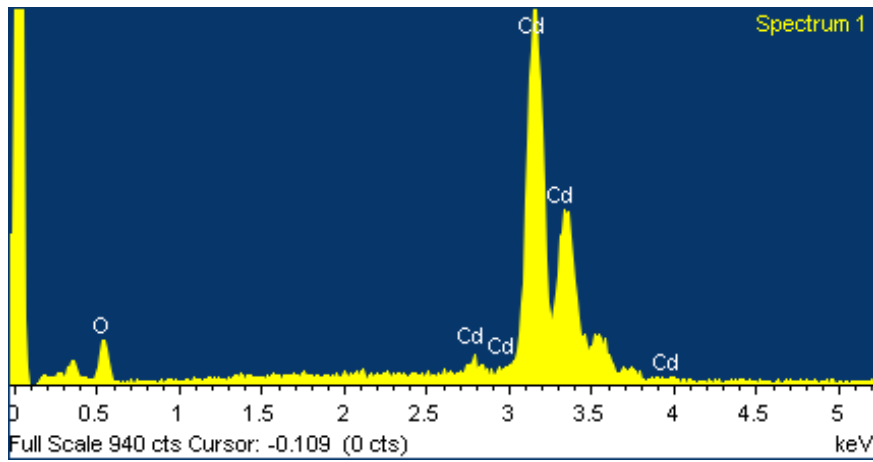
Şekil 5.9 -600 μ A çekirdek tabakası ile üretilen CdO filminin SEM görüntüsü.



Şekil 5.10 -600 μ A çekirdek tabakası ile üretilen CdO filminin EDS spektrumu.



Şekil 5.11 -800 µA çekirdek tabakası ile üretilen CdO filminin SEM görüntüsü.



Şekil 5.12 -800 µA çekirdek tabakası ile üretilen CdO filminin EDS spektrumu.

BÖLÜM 6

ZnO NANOYAPILI FİLMLEİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

6.1 ZnO Nanoyapılı Filmlerin EB Tekniği ile Üretimi

ZnO filmlerinin üretimi, EB tekniği tarafından Versa STAT3 potantioostat/galvonastat kullanılarak üç elektrotlu hücre içerisinde gerçekleştirilmiştir. Karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot, çalışma elektrotu olarak ITO kaplı cam alt tabanlar kullanılmıştır. Film üretiminden önce 1cm^2 alana sahip ITO kaplı cam alt tabanlar aşağıda yer alan basamaklar takip edilerek temizlenmiş ve kurutulmuştur:

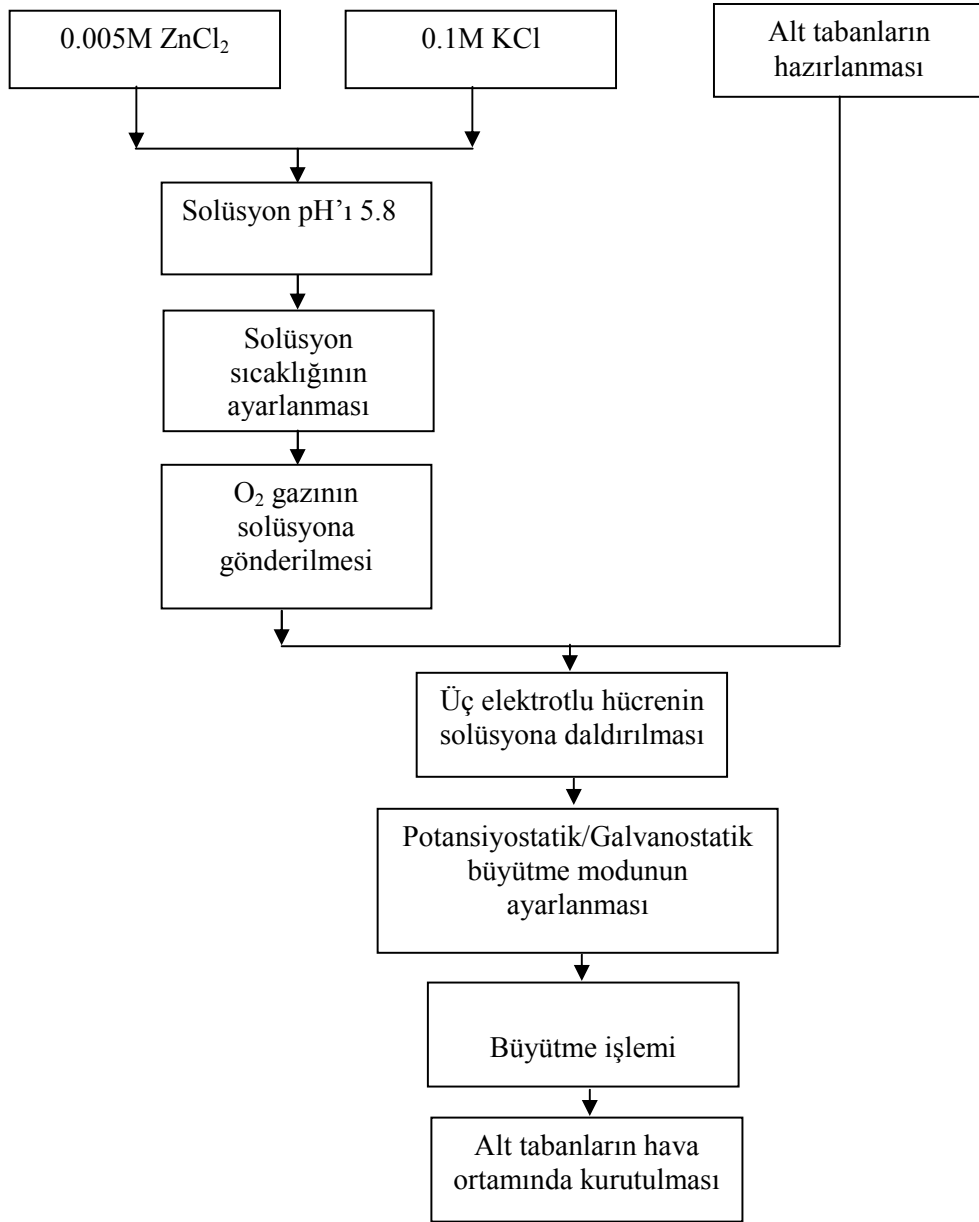
- De-iyonize su (2 dakika)
- Aseton (2 dakika)
- De-iyonize su (2 dakika)
- Etanol (2 dakika)
- De-iyonize su (2 dakika)
- Hava ortamında kurutma (30 dakika)

Elektrokimyasal büyütme tekniğinde ZnO filmlerinin boyut kontrolü için genellikle alt taban olarak gözenekli membranlar kullanılmaktadır. Bununla birlikte büyütülen filmlerin yapısal ve yüzey özellikleri gözeneklerin çeper kalitesine güçlü bir şekilde bağlıdır. Gözenek çeperlerinde kusurların varlığı, büyütülen filmlerin kalitesini düşürmektedir (Elias et al., 2008). Çalışmamızda ZnO filmlerinde boyut kontrolü CdO filmlerinde olduğu gibi, büyütme öncesi galvanostatik teknikle çekirdek tabakası oluşturularak gerçekleştirilmiştir. Galvanostatik metotla elde edilen çekirdek tabakasının, filmlerin tane boyutu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. 1999'da ilk olarak Izaki tarafından, 0.03 C/cm^2 sabit elektrik yükünün uygulandığı iki basamaklı elektroliz tekniği, yoğun tane

yapılı ve kusursuz ZnO filmlerini üretmek için kullanılmıştır. Çekirdek tabakası oluşturmak için uygulanan akım, genellikle ZnO filmlerinin büyütülmesi için gerekli olandan daha fazla katodik olmak zorundadır (Wei et al., 2008). Bizim deneylerimizde ZnO filmlerinin büyütülmesi için gerekli olan ortalama akım -0,6 mA ile -1.0 mA arasında değişim göstermiştir. Bundan dolayı -1.0 mA, -1.5 mA ve -2.0 mA olmak üzere üç farklı akım uygulanarak çekirdek tabaka elde edilmiştir. Bunun yanı sıra kullanılan deneysel parametreler (sıcaklık, potansiyel, akım, süre) değiştirilerek iki farklı grupta ZnO filmleri üretilmiştir. ZnO filmlerinin üretilmesinde kullanılan deneysel parametreler Tablo 6.1’de, filmlerin üretilmesinde izlenen basamaklar şematik diyagram olarak Şekil 6.1’de yer almaktadır.

Tablo 6.1 ZnO filmlerinin üretilmesinde kullanılan deneysel parametreler.

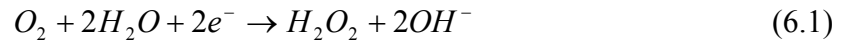
<i>ZnO Filmleri</i>	<i>Sıcaklık(°C)</i>	<i>Akım(mA)</i>	<i>Süre(sn)</i>	<i>Potansiyel(V)</i>	<i>Süre(sn)</i>
<i>I. Grup</i>					
Çekirdek tabakası olmadan	80	-	-	-1.0	1800
-1.0 mA çekirdek tabakası ile	80	-1.0	20	-1.0	1800
-2.0 mA çekirdek tabakası ile	80	-2.0	20	-1.0	1800
<i>II. Grup</i>					
Çekirdek tabakası olmadan	70	-	-	-0.9	1200
-1.5 mA çekirdek tabakası ile	70	-1.5	15	-0.9	1200
-2.0 mA çekirdek tabakası ile	70	-2.0	15	-0.9	1200



Şekil 6.1 ZnO filmlerinin EB tekniği ile üretilmesi için akış şeması.

Zn tuzu içeren sulu solüsyondan ZnO'nun katodik elektrodepozisyonu, aşağıda yer alan reaksiyonlarla meydana gelir:

Oksijenin elektrokimyasal olarak indirgenmesi, elektrolit ve katot özelliklerinin bir fonksiyonu olarak aşağıda yer alan kimyasal reaksiyonlara göre iki ya da dört elektron prosesi tarafından meydana gelir.



OH⁻ iyonları solüsyonda var olan Zn²⁺ iyonlarıyla kimyasal olarak reaksiyona girer ve katot üzerinde aşağıda yer alan reaksiyona göre Zn(OH)₂ (çinko hidroksit) oluşur.

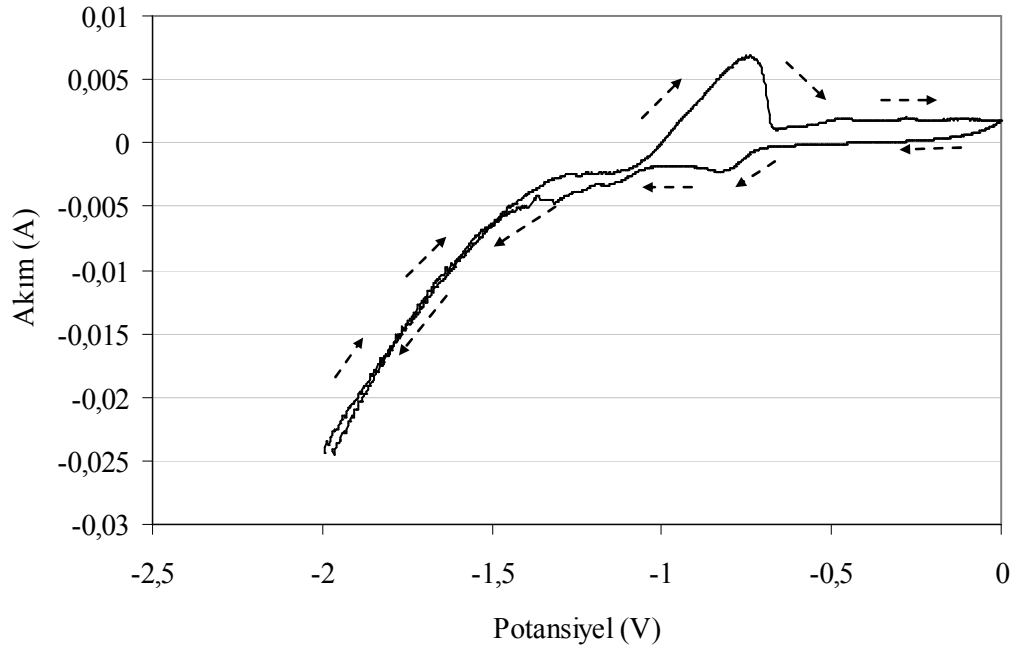


Daha sonra Zn(OH)₂ katot üzerinde ZnO'nun oluşumuna yol açar (Sheini et al., 2009; Elias et al., 2008).



ZnO filmleri üretilmeden önce, elektrolit CV tekniği kullanılarak büyütme için uygun katot potansiyelleri belirlenmiştir. Tarama katot yönünde 0 V'tan -2.0 V'a kadar 0,1 V/s tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.2'de görüldüğü gibi, anodik yönde, -1.0 V'tan -0.55 V'a kadar uzayan anodik bir pik mevcuttur, bu pik alt taban üzerinde metalik çinkonun oksidasyonu ile ilgilidir ($E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = -0.6V$ versus Ag/AgCl) (Mohamad et al., 2011; Garcia-Gaboldon et al., 2011). Ters yöndeki katodik tarama boyunca -0.6 V'tan -1.0 V'a kadar uzayan katodik pik ise oksijenin indirgenmesiyle ilgilidir (-0.65V versus Ag/AgCl)

(Reddy et al., 2011). Katodik tarama boyunca -1.0 V'tan -2.0 V'a katodik akımın artması, ileri yöndeki tarama boyunca oksidasyon pikinin varlığında görüldüğü gibi metalik çinkonun depozisyonuna yol açar. Yüksek büyütme potansiyelleri, alt taban üzerinde daha fazla çinko içeren türlerin depolanmasına yol açtığı için film yüzeyi metalik çinkonun karakteristiği olan koyu gri renge sahip olur. Bu durum göz önünde bulundurularak ve yapılan kimyasal karakterizasyonlar neticesinde ZnO filmlerinin büyütülmesi için en uygun potansiyel aralığının -0.9 V ile -1.1 V arasında olduğuna karar verilmiştir. Literatür incelendiğinde ZnO sisteminin denge potansiyelinin Ag/AgCl'e karşı -0.999 V olduğu belirtilmiştir (Garcia-Gabaldon et al., 2011).



Şekil 6.2 ZnO filminin CV eğrisi. Oklar tarama yönünü göstermektedir.

ZnO filmlerinin tabaka kalınlıkları Denklem 5.5'de yer alan Faraday yasası kullanılarak hesaplanmıştır. Denklemde yer alan parametreler ZnO bileşiği için, ρ depozit yoğunluğu (ZnO için 5.606 g/cm^3), F Faraday sabiti (96 485 C), n metalin değeri (ZnO'nun elektrokimyasal büyütülmesinde 2'dir), A alan (1 cm^2), M depozitin molekül kütlesi (ZnO için 83.38 g/mol), I akım ve t büyütme süresidir.

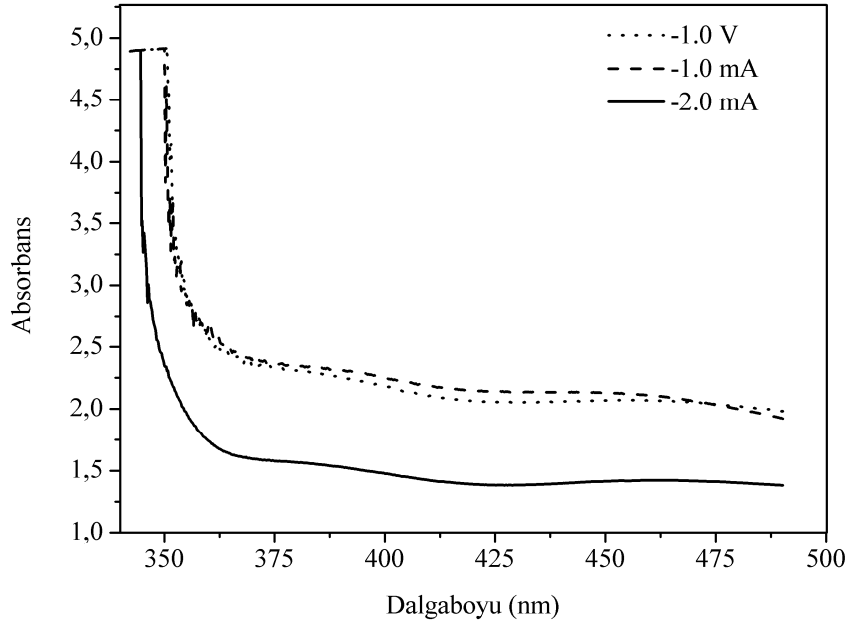
Denklem 5.5'de verilen Faraday yasasını kullanarak I. ve II. grup ZnO filmleri için elde edilen film kalınlıkları Tablo 6.2'de yer almaktadır. Tablo 6.2'de yer alan veriler incelendiğinde II. grupta yer alan ZnO filmlerinin tabaka kalınlıklarının, I. grupta yer alan ZnO filmlerine kıyasla daha küçük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni II. grupta hem çekirdek tabaka oluşturmak hem de filmin büyümesi için kullanılan sürenin, I. grupta yer alan ZnO filmlerinde kullanılan sürelerden küçük olmasıdır.

Tablo 6.2 ZnO filmleri için Faraday yasasından hesaplanan film kalınlıkları.

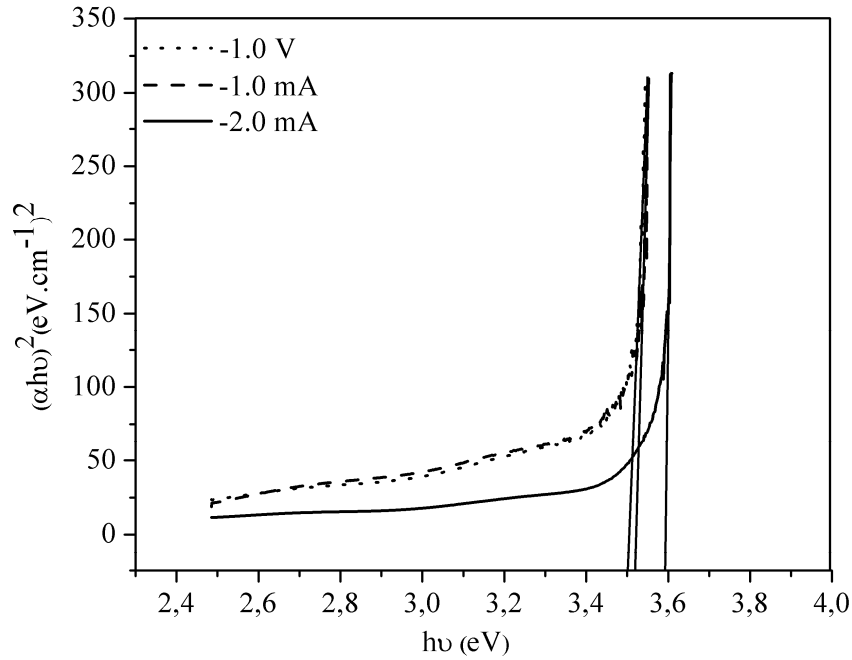
<i>I. grup ZnO Filmleri</i>	<i>Hesaplanan Film Kalınlığı (μm)</i>
Çekirdek tabakası olmadan	1.62
-1.0 mA çekirdek tabakası ile	1.31
-2.0 mA çekirdek tabakası ile	1.40
<i>II. grup ZnO Filmleri</i>	<i>Hesaplanan Film Kalınlığı (μm)</i>
Çekirdek tabakası olmadan	0.50
-1.5 mA çekirdek tabakası ile	0.56
-2.0 mA çekirdek tabakası ile	0.60

6.2 ZnO Nanoyapılı Filmlerin Optik Özellikleri

ZnO filmlerinin absorpsiyon ölçümleri JASCO V-530 UV-Vis spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. I.grupta yer alan ZnO filmlerinin 300-500 nm aralığında alınan absorpsiyon grafiği Şekil 6.3’de yer almaktadır. Şekil 6.3’de yer alan absorpsiyon grafiğine göre absorpsiyon değerlerinde 375-350 nm aralığında keskin bir artış söz konusudur. Elde edilen absorpsiyon spektrumlarından faydalanarak çizilen $(\alpha hv)^2 \sim hv$ değişim grafiğinden, ZnO filmlerinin yasak enerji aralığı hesaplanır. Şekil 6.4’de çekirdek tabakası olmadan ve -1.0 mA ile -2.0 mA çekirdek tabakası ile üretilen ZnO filmlerinin $(\alpha hv)^2$ ’ye karşı hv değişim grafiği yer almaktadır. Bu grafikteki doğruların eğimlerinden elde edilen yasak enerji aralıkları ise Tablo 6.3’de yer almaktadır.



Şekil 6.3 I.grup ZnO filmlerinin absorpsiyon grafiği.



Şekil 6.4 I.grup ZnO filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ grafiği.

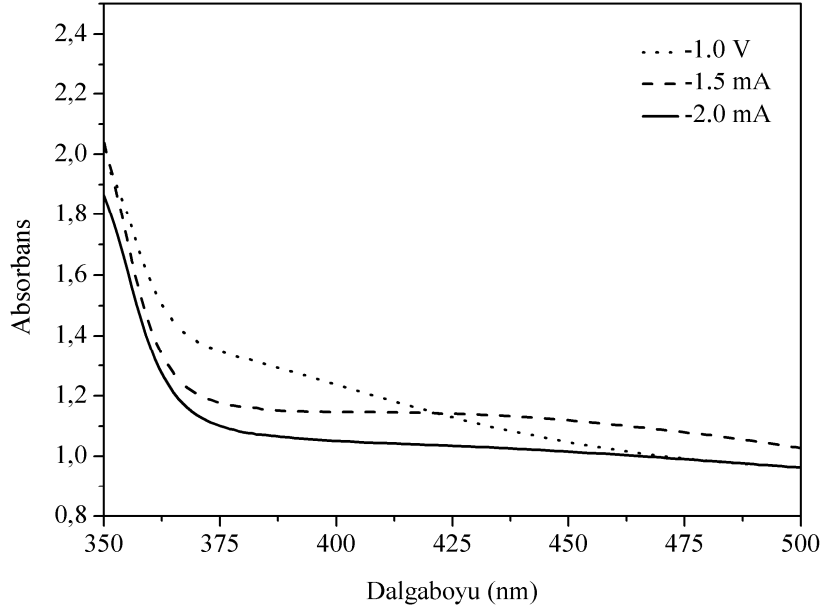
Tablo 6.3 I.grup ZnO filmlerinin yasak enerji aralıkları.

I.grup ZnO Filmleri	Eşitlik			R^2	E_g (eV) (± 0.007 eV)
Çekirdek tabakası olmadan	$y=a+bx$	a	-25678,52771	0.921	3.505
		b	7324,98902		
-1.0 mA çekirdek tabakası ile	$y=a+bx$	a	-29366.26059	0.728	3.522
		b	8346.83031		
-2.0 mA çekirdek tabakası ile	$y=a+bx$	a	-72949.15664	0.760	3.593
		b	20303.75853		

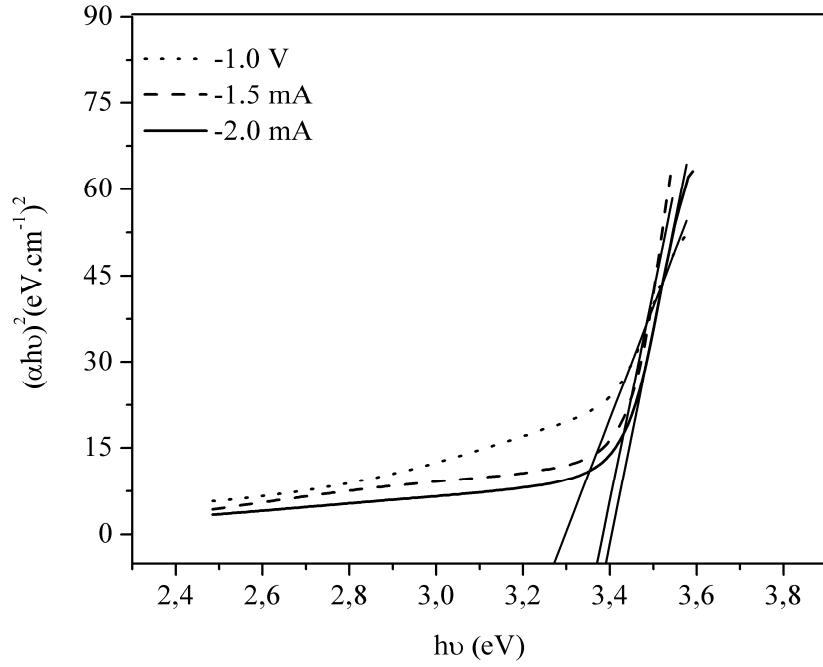
Tablo 6.3'de yer alan sonuçlara göre -1.0 mA ve -2.0 mA akım değerinin uygulandığı çekirdek tabakası ile büyütülen ZnO filmlerinin yasak enerji aralıklarında, çekirdek tabakası olmadan üretilen ZnO filmine kıyasla artış söz konusudur. Ayrıca

çekirdek tabakası oluşturmak için uygulanan akım değerindeki artış, üretilen filmlerin yasak enerji aralıklarında artış meydana getirmiştir.

II grupta yer alan ZnO filmlerinin 350-500 nm aralığında alınan absorpsiyon grafiği Şekil 6.5’de yer almaktadır. Şekil 6.5’de yer alan absorpsiyon grafiğine göre absorbans değerlerinde 390-350 nm aralığında bir artış söz konusudur. Elde edilen absorpsiyon spektrumlarından faydalanarak çizilen $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiğinden, ZnO filmlerinin yasak enerji aralığı hesaplanır. Şekil 6.6’da çekirdek tabakası olmadan ve -1.5 mA ile -2.0 mA çekirdek tabakası ile üretilen ZnO filmlerinin $(\alpha h\nu)^2$ ’ye karşı $h\nu$ değişim grafiği yer almaktadır. Bu grafikteki doğruların eğimlerinden elde edilen yasak enerji aralıkları ise Tablo 6.3’de yer almaktadır.



Şekil 6.5 II. grup ZnO filmlerinin absorpsiyon grafiği.



Şekil 6.6 II. grup ZnO filmlerinin $(\alpha hv)^2 \sim hv$ grafiği.

Tablo 6.4 II. grup ZnO filmlerinin yasak enerji aralıkları.

II. grup ZnO Filmleri	Eşitlik			R^2	E_g (eV) (± 0.008 eV)
Çekirdek tabakası olmadan	$y=a+bx$	a	-642.32361	0.990	3.296
		b	194.82558		
-1.5 mA çekirdek tabakası ile	$y=a+bx$	a	-1229.6051	0.969	3.383
		b	363.38335		
-2.0 mA çekirdek tabakası ile	$y=a+bx$	a	-1267.5350	0.999	3.404
		b	372.35156		

Tablo 6.4'de yer alan sonuçlara göre -1.5 mA ve -2.0 mA akım değerinin uygulandığı çekirdek tabakası ile büyütülen ZnO filmlerinin yasak enerji aralıklarında,

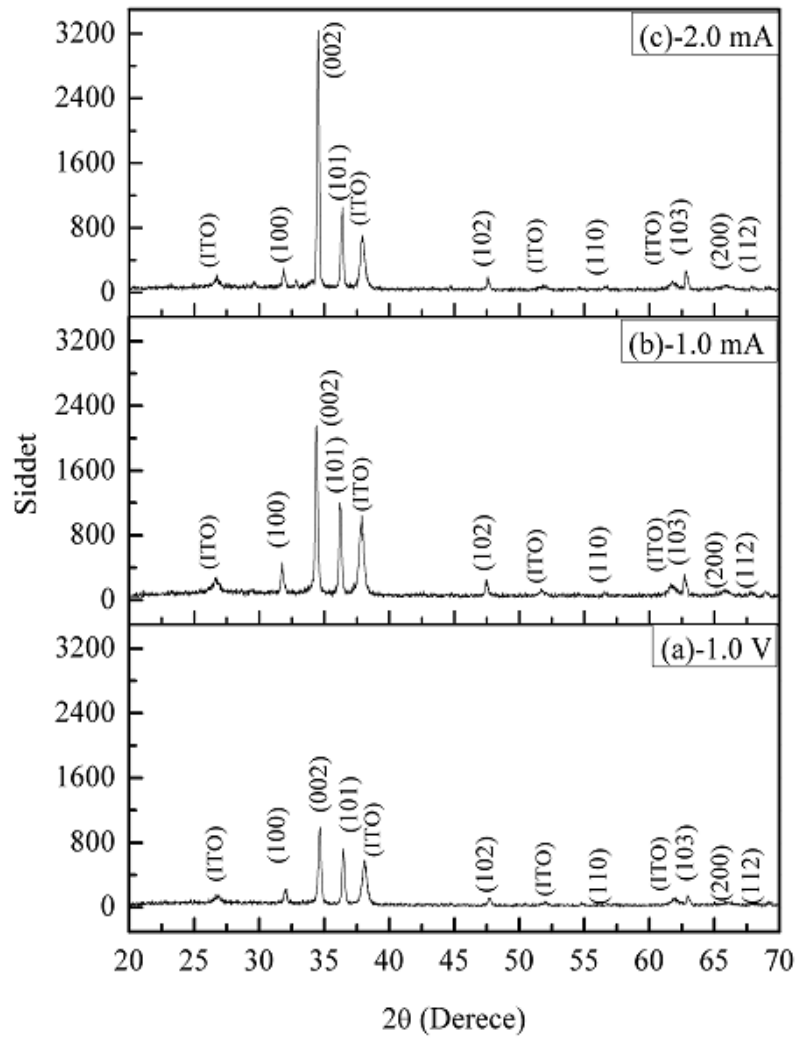
çekirdek tabakası olmadan üretilen ZnO filminine göre artış söz konusudur. Ayrıca çekirdek tabakası oluşturmak için uygulanan akım değerindeki artış, üretilen filmlerin yasak enerji aralıklarında artış meydana getirmiştir.

6.3 ZnO Nanoyapılı Filmlerin X-Işını Analizleri

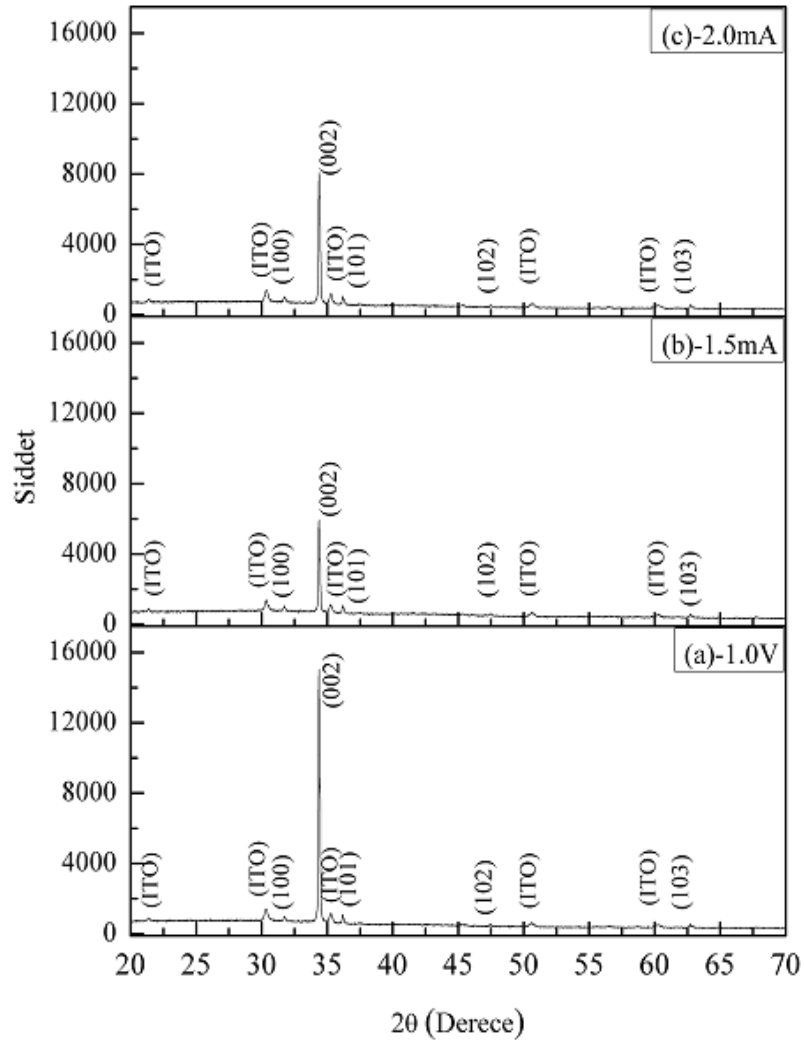
ZnO filmlerinin XRD analizleri Bruker D8 Advance X-ray Diffractometer cihazı ile gerçekleştirilmiştir. I.grupta yer alan ZnO filmlerinin XRD grafiği Şekil 6.7'de yer almaktadır. Şekil 6.7'de de görüldüğü gibi filmlerdeki (002) düzlemine ait pik şiddetleri diğer kırınım piklerinden daha şiddetlidir. Dolayısıyla filmlerin tercihli yönelimi [002] yönündedir. Hegzagonal yapının (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200) ve (112), olmak üzere sekiz karakteristik kristal düzlemlerinden yansımalar yaklaşık olarak $20\sim 31^\circ$, 34° , 36° , 47° , 56° , 62° , 66° ve 67° 'de ortaya çıkmıştır. Bu durum filmlerin hegzagonal kristal yapısına sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca ITO kaplı cam alt tabanların karakteristiğinden kaynaklanan düşük şiddetli piklerde mevcuttur. Çekirdek tabakası ile üretilen filmlerde, özellikle (002) düzlemine ait piklerin şiddetlerinde artış gözlenmiştir. Ayrıca çekirdek tabakası için uygulanan akım şiddetinin artması da bu piklerin şiddetinin artmasına neden olmuştur.

II. grupta yer alan ZnO filmlerinin XRD grafiği Şekil 6.8'de yer almaktadır. Şekil 6.8'de de görüldüğü gibi filmlerdeki (002) düzlemine ait pik şiddetleri diğer kırınım piklerinden daha şiddetlidir. Dolayısıyla filmlerin tercihli yönelimi [002] yönündedir. Hegzagonal yapının (100), (002), (101), (102) ve (103) olmak üzere beş karakteristik kristal düzlemlerinden yansımalar yaklaşık olarak $20\sim 31^\circ$, 34° , 36° , 47° ve 62° 'de ortaya çıkmıştır. Ayrıca ITO kaplı cam alt tabanların karakteristiğinden kaynaklanan düşük şiddetli piklerde mevcuttur. I. ve II. grupta yer alan ZnO filmlerinin x-ışını kırınım desenlerini kıyaslayacak olursak, II. grupta yer alan ZnO filmlerinde gözlenen bütün kırınım piklerinin pik

şiddetleri, I.grupta yer alan ZnO filmlerine göre çok daha şiddetli ve keskindir. Dolayısıyla II. grupta yer alan ZnO filmlerinde kristallenme çok daha iyidir.



Şekil 6.7 (a) Çekirdek tabakası olmadan, (b) -1.0 mA, (c) -2.0 mA çekirdek tabakası ile üretilen I.grup ZnO filmlerinin XRD grafikleri.



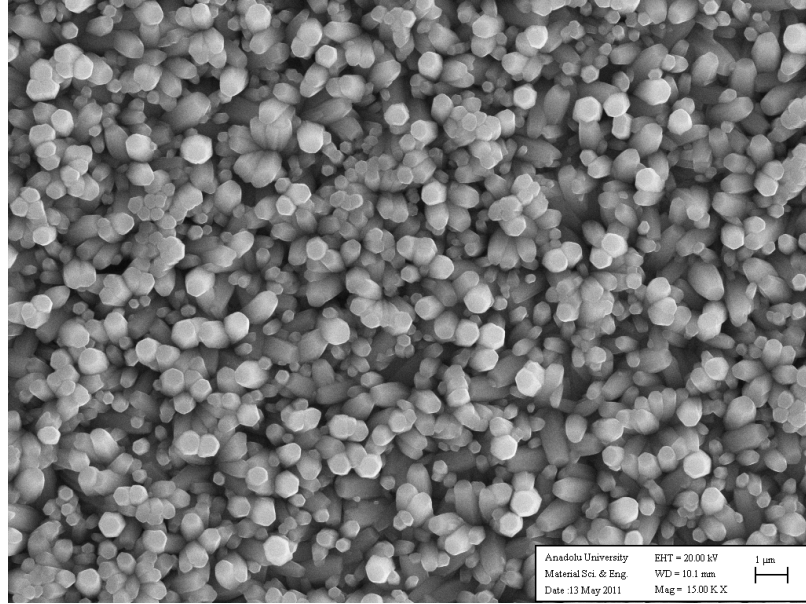
Şekil 6.8 (a) Çekirdek tabakası olmadan,(b) -1.5mA, (c) -2.0 mA çekirdek tabakası ile üretilen II. grup ZnO filmlerinin XRD grafikleri.

6.4 ZnO Nanoyapılı Filmlerin SEM ve EDS Analizi

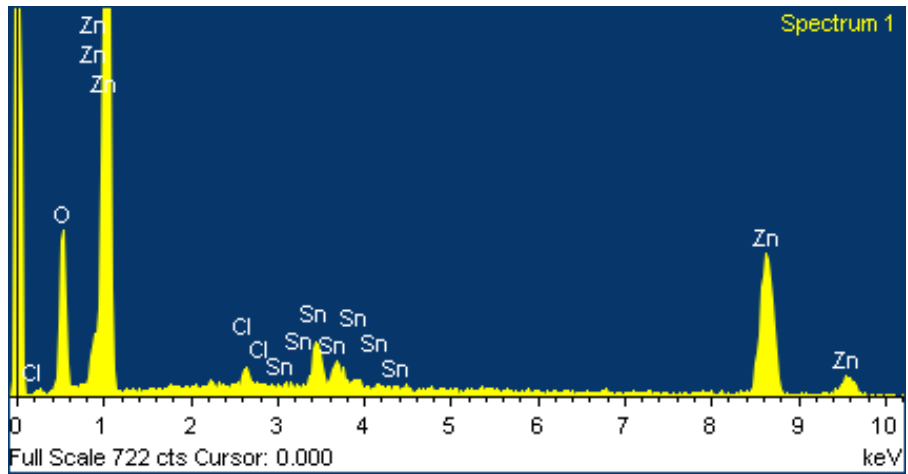
ZnO filmlerinin yüzey morfolojileri ve elementel analizleri ZEISS EVO 50 EP elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

Şekil 6.9 ve 6.10'da çekirdek tabakası olmadan üretilen I. grup ZnO filminin 15000 kez büyültmüş SEM görüntüsü ve EDS spektrumu yer almaktadır. SEM görüntüsüne göre filmdeki taneler, hegzagonal kesit yüzeyle nanorodlardan (nanoçubuk) meydana gelmiştir. Filmdeki rodların bir kısmı gelişigüzel yönelime sahiptir. Rod çapları geniş bir dağılım sergilemektedir. Küçük olanların çapı 250 nm, orta büyüklükteki rodların çapı 450 nm, büyük olanların çapı 700 nm olarak elde edilmiştir. Şekil 6.11 ve 6.12'de -1.0 mA çekirdek tabakası ile üretilen I. grup ZnO filminin 15000 kez büyültmüş SEM görüntüsü ve EDS spektrumu yer almaktadır. SEM görüntüsüne göre filmdeki rodların bir kısmı çekirdek tabakası olmadan üretilen filmlerde olduğu gibi gelişigüzel yönelime sahiptir. Küçük olan rodların çapı 120 nm, orta büyüklükte olan rodların çapı 235 nm, ve büyük olanların çapı 820 nm olarak elde edilmiştir. Şekil 6.13 ve 6.14'de -2.0 mA çekirdek tabakası ile üretilen I. grup ZnO filminin 15000 kez büyültmüş SEM görüntüsü ve EDS spektrumu yer almaktadır. SEM görüntüsü incelendiğinde bu filmde oluşan yapı diğer filmlere göre daha düzgün ve homojendir. Rodlar diğer filmlerdekinin aksine çok iyi ve düzgün bir yönelime sahiptir. Rodların çapı dar bir dağılım sergiler. Küçük olan rodların çapı 120 nm, büyük olanların çapı 380 nm olarak elde edilmiştir. Sonuç olarak, çekirdek tabaka oluşturmak için uygulanan akımın artması filmdeki rodların yoğunluğunu artırmış olup, bireysel olarak büyüyen rodların bir araya gelip yüzey üzerinde daha kompakt bir yapı oluşturmaya yol açmıştır.

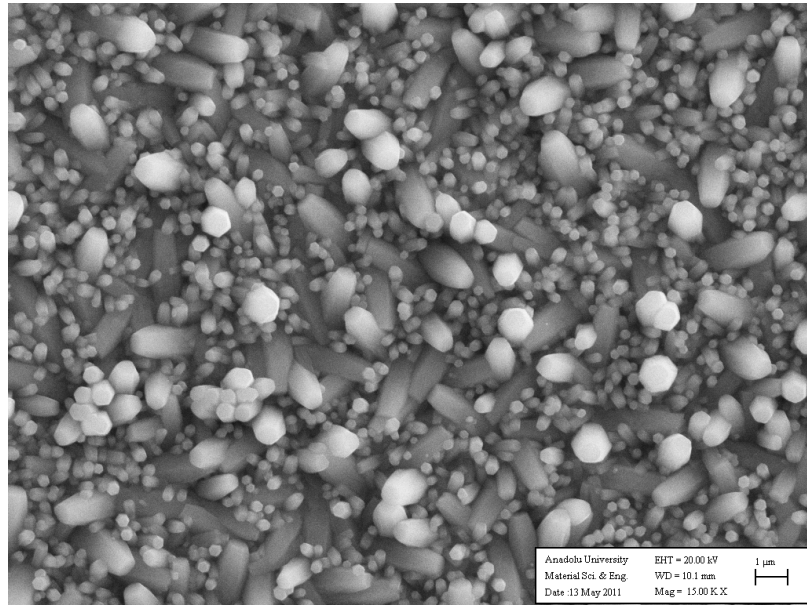
I. grup ZnO filmlerinin EDS spektrumları incelendiğinde filmlerde gözlenen Sn alt tabanların elementel karakteristiğinden dolayıdır. Cl elementi ise, iletkenliği artırmak için solüsyona eklenen KCl tuzundan kaynaklanmaktadır. Zn'nin O'ya oranı her üç filmde stokiometrik olmamakla birlikte O'nin yüzde atom değerleri Zn'den fazladır. Bunun nedeni hem üretilen yapıda, hem de alt tabanların elementel karakteristiğinden kaynaklanan O'nin var olmasıdır.



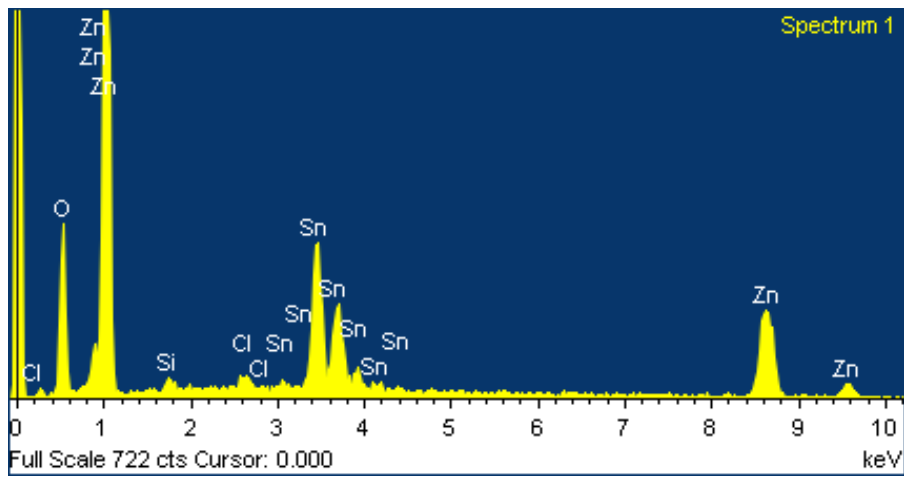
Şekil 6.9 Çekirdek tabakası olmadan üretilen I.grup ZnO filminin SEM görüntüsü.



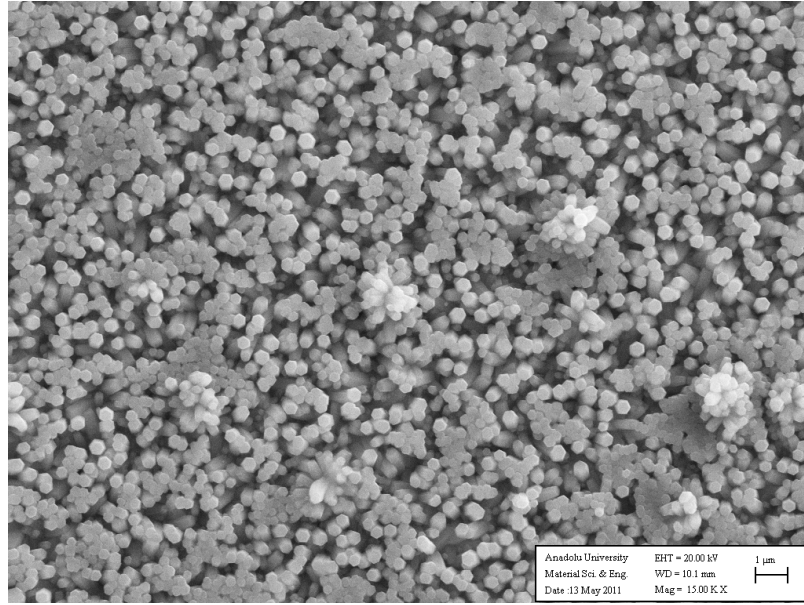
Şekil 6.10 Çekirdek tabakası olmadan üretilen I.grup ZnO filminin EDS spektrumu.



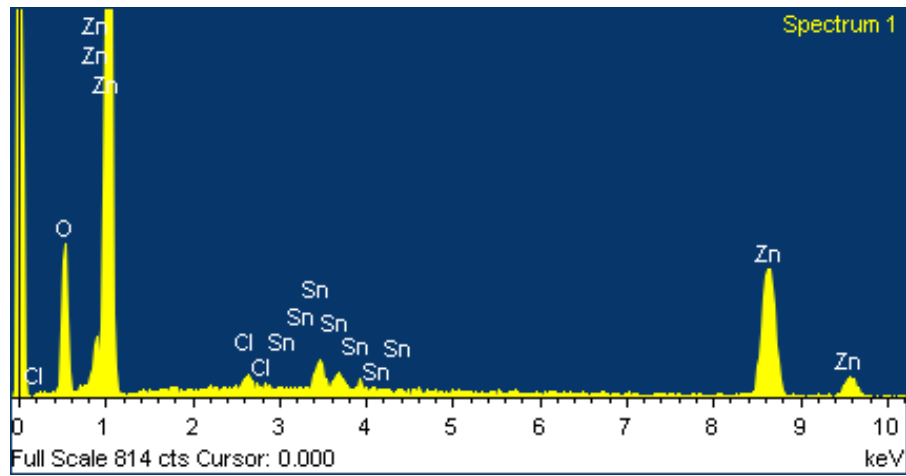
Şekil 6.11 -1.0 mA çekirdek tabakası ile üretilen I.grup ZnO filminin SEM görüntüsü.



Şekil 6.12 -1.0 mA çekirdek tabakası ile üretilen I.grup ZnO filminin EDS spektrumu.



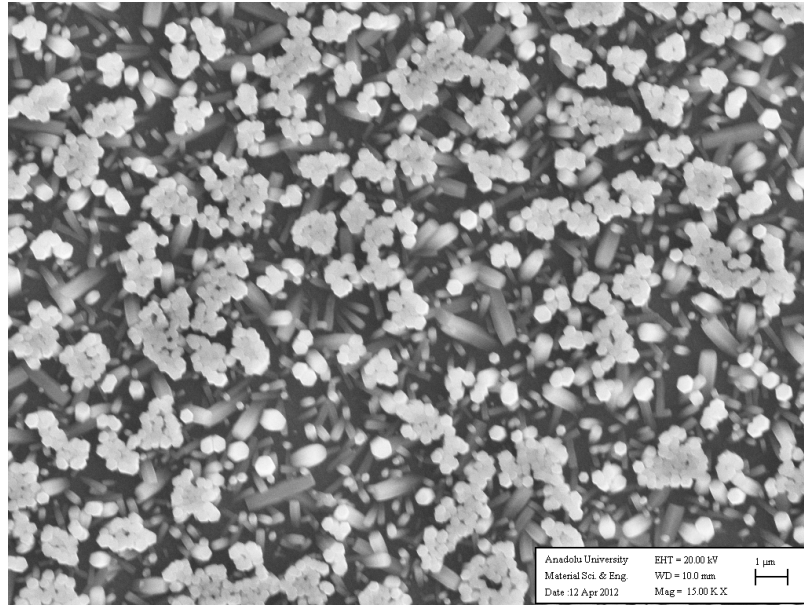
Şekil 6.13 -2.0 mA çekirdek tabakası ile üretilen I.grup ZnO filminin SEM görüntüsü.



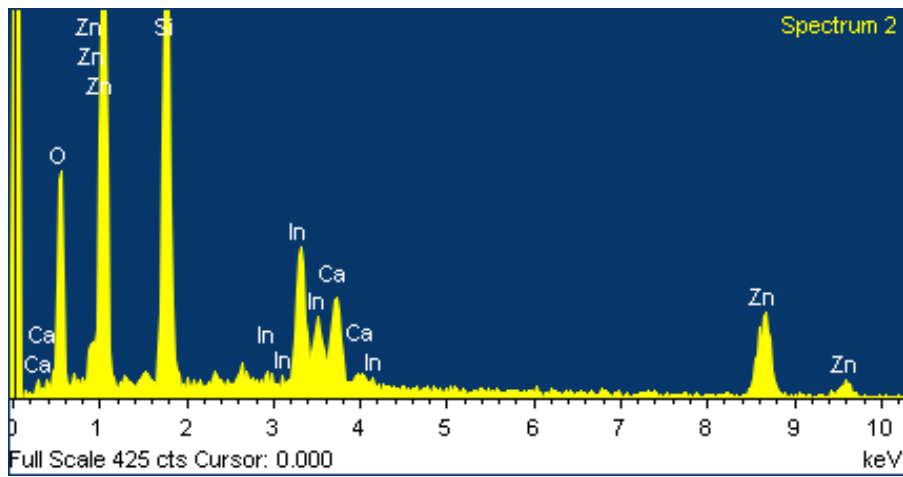
Şekil 6.14 -2.0 mA çekirdek tabakası ile üretilen I.grup ZnO filminin EDS spektrumu.

Şekil 6.15 ve 6.16’da çekirdek tabakası olmadan üretilen II. grup ZnO filminin 15000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü ve EDS spektrumu yer almaktadır. SEM görüntüsüne göre filmdeki taneler, I.grup ZnO filmlerinde olduğu gibi hegzagonal kesit yüzeyli nanorodlardan meydana gelmiştir. Filmdeki rodların büyük çoğunluğu birbirine çapraz, gelişigüzel bir yapı sergilemektedir. Filmde farklı çaplara sahip rodler mevcuttur. Küçük olanların çapı 120 nm, orta büyüklükte olan rodların çapı 235 nm, büyük olan rodların çapı 470 nm olarak elde edilmiştir. Şekil 6.17 ve 6.18’de -1.5 mA çekirdek tabakası ile üretilen II. grup ZnO filminin 15000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü ve EDS spektrumu yer almaktadır. SEM görüntüsüne göre filmdeki rodler çekirdek tabakası olmadan üretilen filmlere kıyasla daha düzgün bir yönelime sahip olup, rod çapları daha dar bir dağılım sergiler. Küçük olan rodların çapı 120 nm, büyük olan rodların çapı 235 nm olarak elde edilmiştir. Şekil 6.19 ve 6.20’de -2.0 mA çekirdek tabakası ile üretilen II. grup ZnO filminin 15000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü ve EDS spektrumu yer almaktadır. SEM görüntüsü incelendiğinde bu filmde de rodların çok iyi bir yönelime sahip olduğu görülmektedir. Rodların çapı yaklaşık 120 nm olarak elde edilmiştir. Çekirdek tabakası ve çekirdek tabaka oluşturmak için uygulanan akımın artması filmdeki rodların yoğunluğunu artırmakla birlikte, bireysel olarak büyüyen rodların bir araya gelip daha kompakt bir yapı oluşturmasına yol açmıştır.

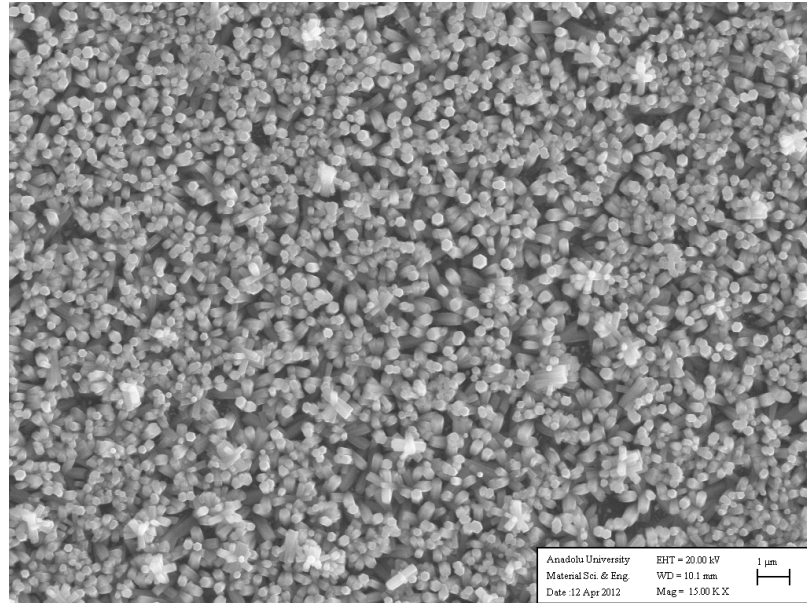
II grup ZnO filmlerinin EDS spektrumları incelendiğinde filmlerde gözlenen In alt tabanların elementel karakteristiğinden dolayıdır. Cl elementi ise, iletkenliği artırmak için solüsyona eklenen KCl tuzundan kaynaklanmaktadır. Zn’nin O’e oranı her üç filmde stokiometrik olmamakla birlikte O’nin yüzde atom değerleri Zn’den fazladır. Bunun nedeni hem üretilen yapıda, hem de alt tabanların elementel karakteristiğinden kaynaklanan O’nin var olmasıdır.



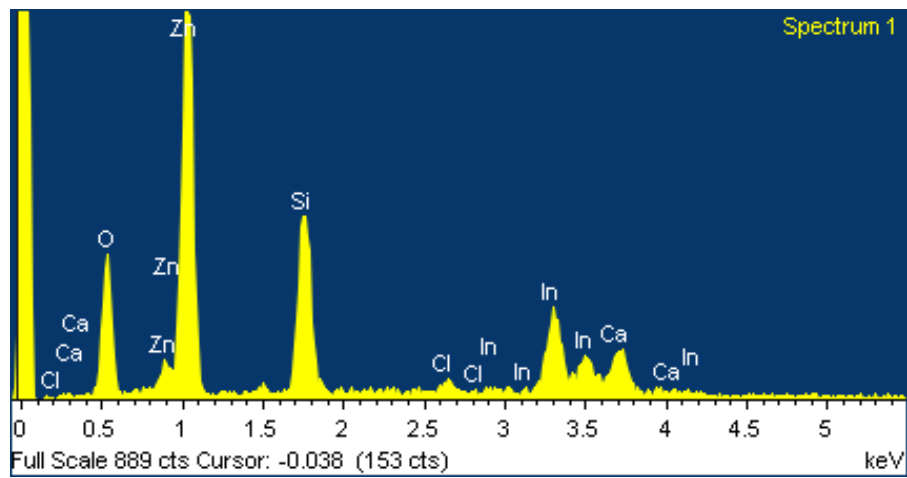
Şekil 6.15 Çekirdek tabakası olmadan üretilen II. grup ZnO filminin SEM görüntüsü.



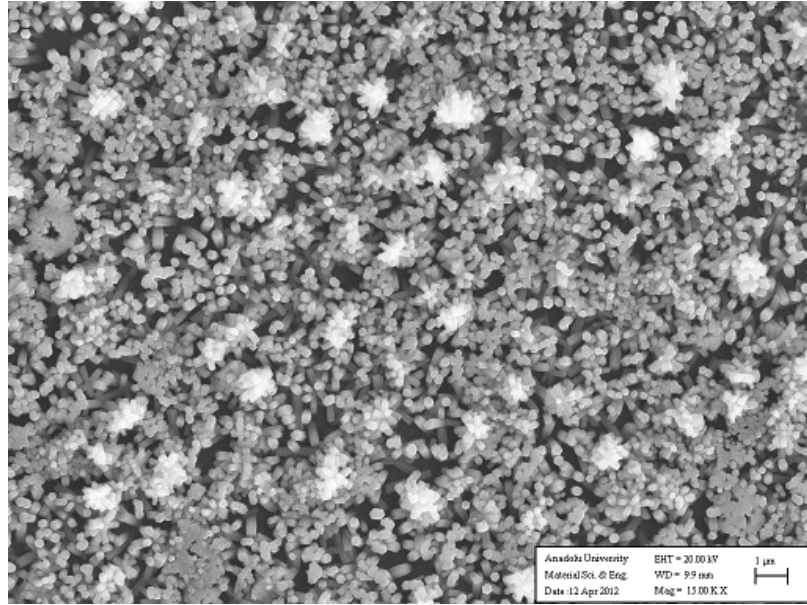
Şekil 6.16 Çekirdek tabakası olmadan üretilen II. grup ZnO filminin EDS spektrumu.



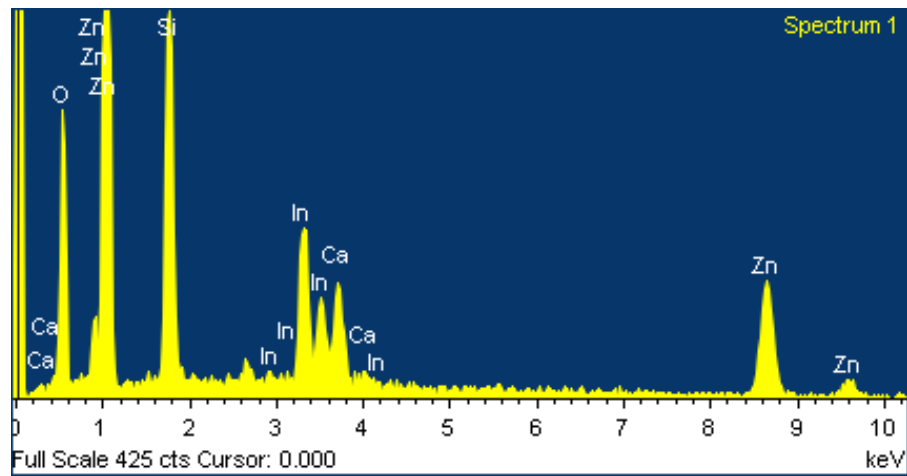
Şekil 6.17 -1.5 mA çekirdek tabakası ile üretilen II. grup ZnO filminin SEM görüntüsü.



Şekil 6.18 -1.5 mA çekirdek tabakası ile üretilen II. grup ZnO filminin EDS spektrumu.



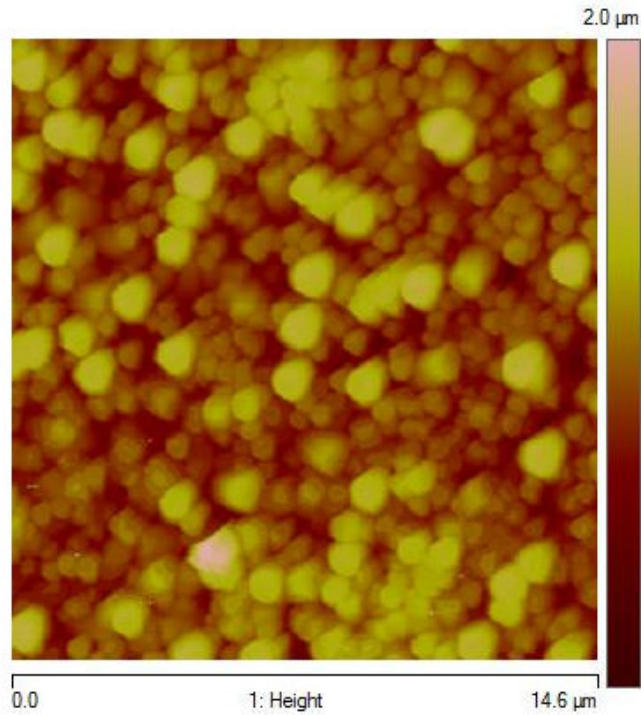
Şekil 6.19 -2.0 mA çekirdek tabakası ile üretilen II. grup ZnO filminin SEM görüntüsü.



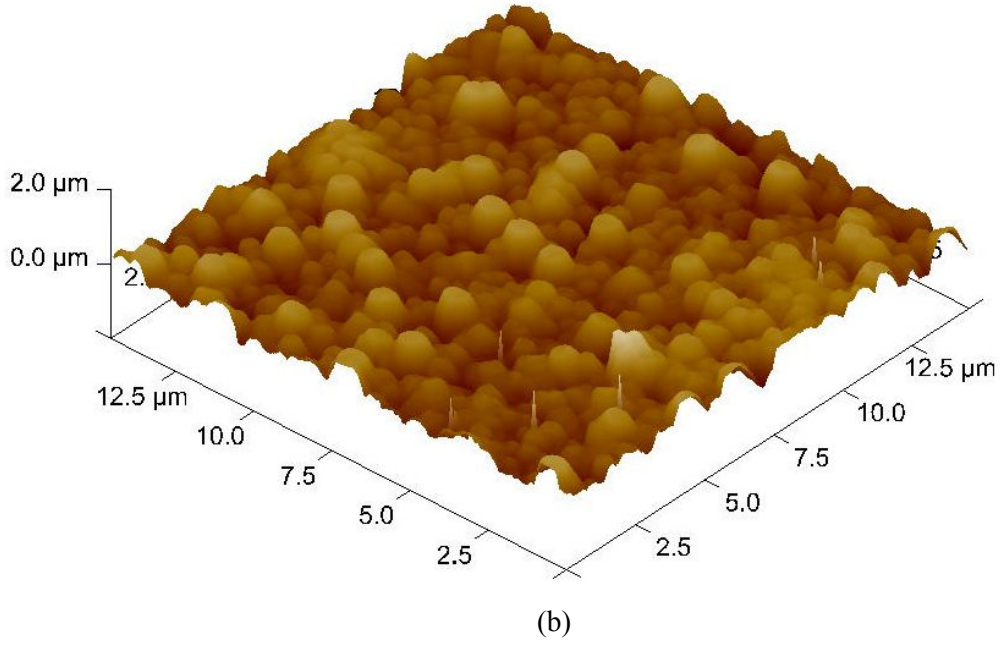
Şekil 6.20 -2.0 mA çekirdek tabakası ile üretilen II. grup ZnO filminin EDS spektrumu.

6.5 ZnO Nanoyapılı Filmlerin AFM Analizi

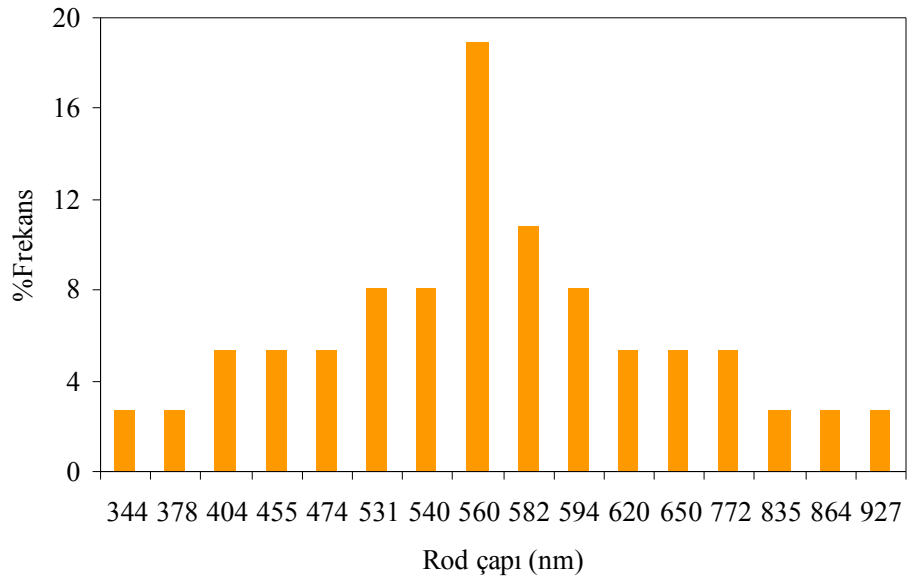
ZnO filmlerinin yüzey morfolojisi, SEM ölçümlerine ilave olarak Veeco Multimode 5 AFM cihazı ile gerçekleştirilmiştir. AFM analizleriyle elde edilem tüm görüntüler 360 kHz kantilever rezonans frekansında tapping modda alınmıştır. AFM görüntülerine göre, ZnO fimlerinin tümünde kristaller alt tabana dik doğrultuda nanorodlardan meydana gelmiştir. Şekil 6.21’de çekirdek tabakası olmadan üretilen I.grup ZnO filminin $14.6 \times 14.6 \mu\text{m}^2$ ölçeğinde alınmış iki boyutlu ve üç boyutlu AFM yüzey görüntüleri yer almaktadır. AFM görüntüsünden, ZnO filminin yüzey pürüzlülüğü 226 nm olarak elde edilmiştir. Film yüzeyi üzerinde farklı çaplara sahip nanorodlar mevcuttur. İstatiksel boyut dağılımı analizinden rod çapı ile % frekans arasındaki ilişki Şekil 6.22’de yer almaktadır. Bu grafikten ortalama rod çapı 560 ± 16.78 nm olarak belirlenmiştir.



(a)

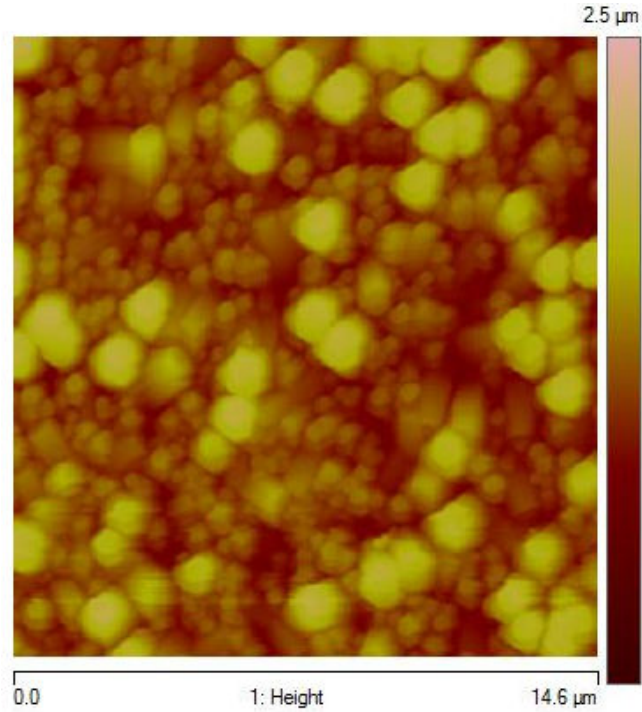


Şekil 6.21 Çekirdek tabakası olmadan üretilen I.grup ZnO filminin (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu AFM görüntüsü.

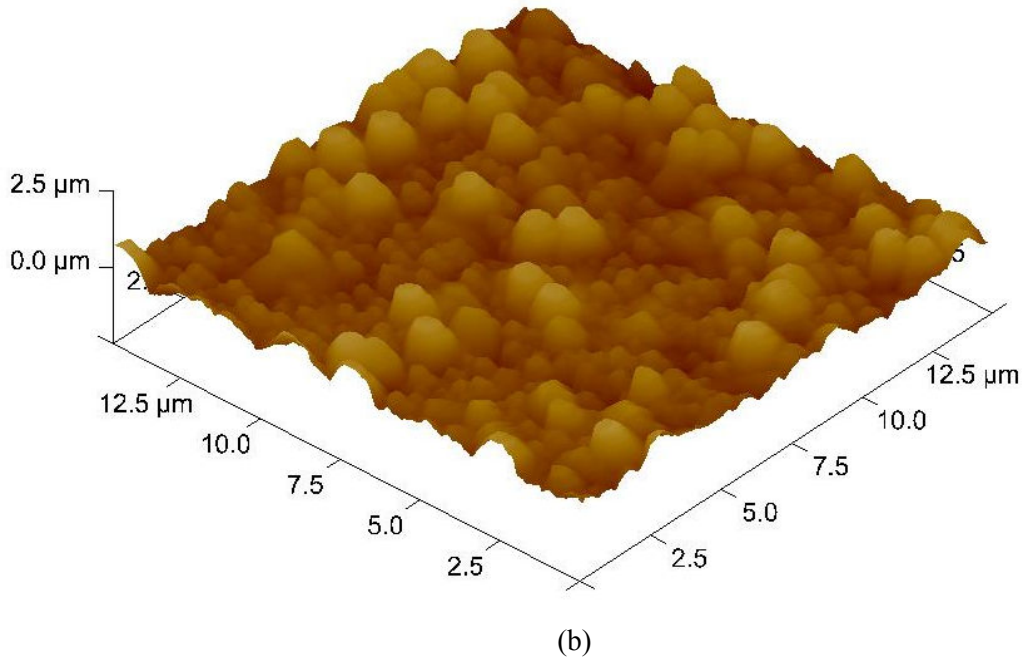


Şekil 6.22 Çekirdek tabakası olmadan üretilen I.grup ZnO filminde rod çap dağılımı.

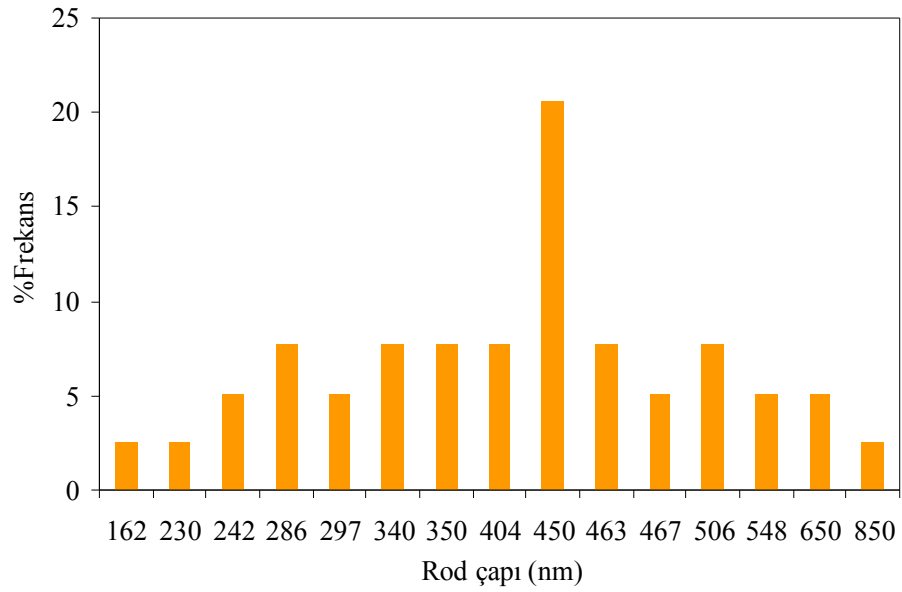
Şekil 6.23’de -1.0 mA çekirdek tabakası ile üretilen ZnO filminin $14.6 \times 14.6 \mu\text{m}^2$ ölçeğinde alınmış iki boyutlu ve üç boyutlu AFM yüzey görüntüsü yer almaktadır. AFM görüntüsünde ZnO filminin yüzey pürüzlülüğü 272 nm olarak elde edilmiştir. Film yüzeyi üzerinde farklı çaplara sahip nanorodlar mevcuttur. İstatiksel boyut dağılımı analizinden rod çapı ile % frekans arasındaki ilişki Şekil 6.24’de yer almaktadır. Bu grafikten ortalama rod çapı 450 ± 32.12 nm olarak belirlenmiştir.



(a)

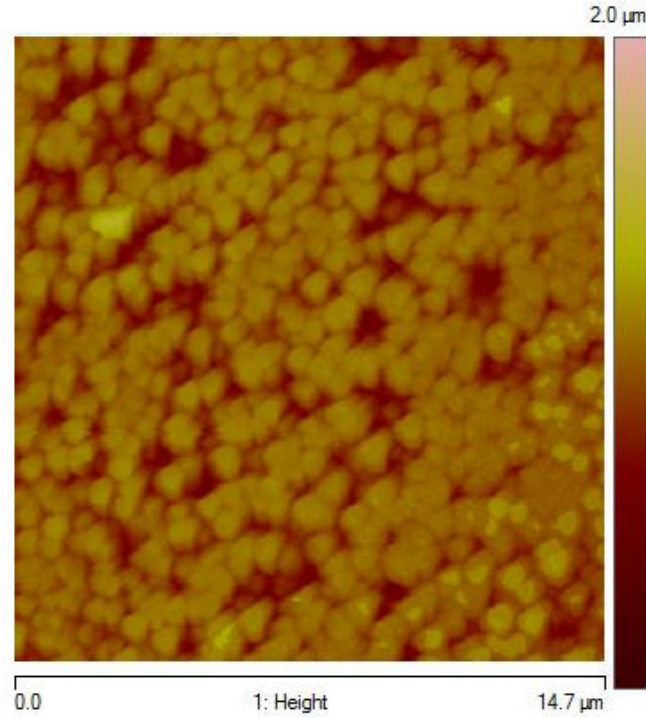


Şekil 6.23 -1.0 mA çekirdek tabakası ile üretilen I.grup ZnO filminin (a) iki boyutlu (b) üç boyutlu AFM görüntüsü.

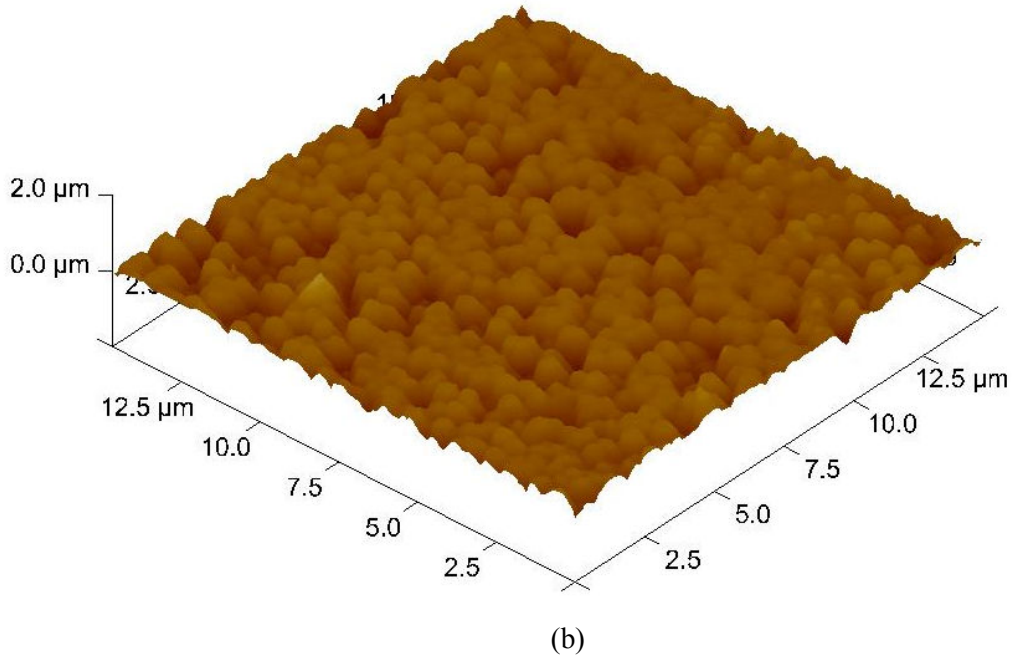


Şekil 6.24 -1.0 mA çekirdek tabakası ile üretilen I.grup ZnO filminde rod çap dağılımı.

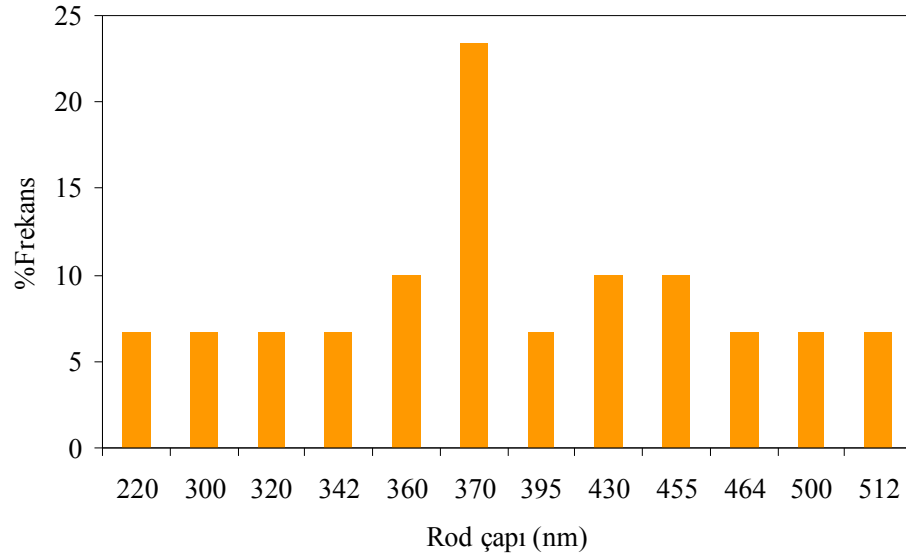
Şekil 6.25’de -2.0 mA çekirdek tabakası ile üretilen ZnO filminin $14.6 \times 14.6 \mu\text{m}^2$ ölçüğünde alınmış iki boyutlu ve üç boyutlu AFM yüzey görüntüsü yer almaktadır. AFM görüntüsünde ZnO filminin yüzey pürüzlülüğü 126 nm olarak elde edilmiştir. Film yüzeyindeki rod çapları çekirdek tabakası olmadan ve -1.0 mA çekirdek tabakası ile üretilen filmlere kıyasla yakın bir dağılım sergilemektedir. İstatiksel boyut dağılımı analizinden rod çapı ile % frekans arasındaki ilişki Şekil 6.26’da yer almaktadır. Bu grafikten ortalama rod çapı 370 ± 18.46 nm olarak belirlenmiştir. Çekirdek tabakası olmadan ve -1.0 mA, -2.0 mA çekirdek tabakası ile üretilen filmlerin AFM analiz sonuçları ve yasak enerji aralıkları Tablo 6.5’de yer almaktadır.



(a)



Şekil 6.25 -2.0 mA çekirdek tabakası ile üretilen I.grup ZnO filminin (a) iki boyutlu, (b) üç boyutlu AFM görüntüsü.



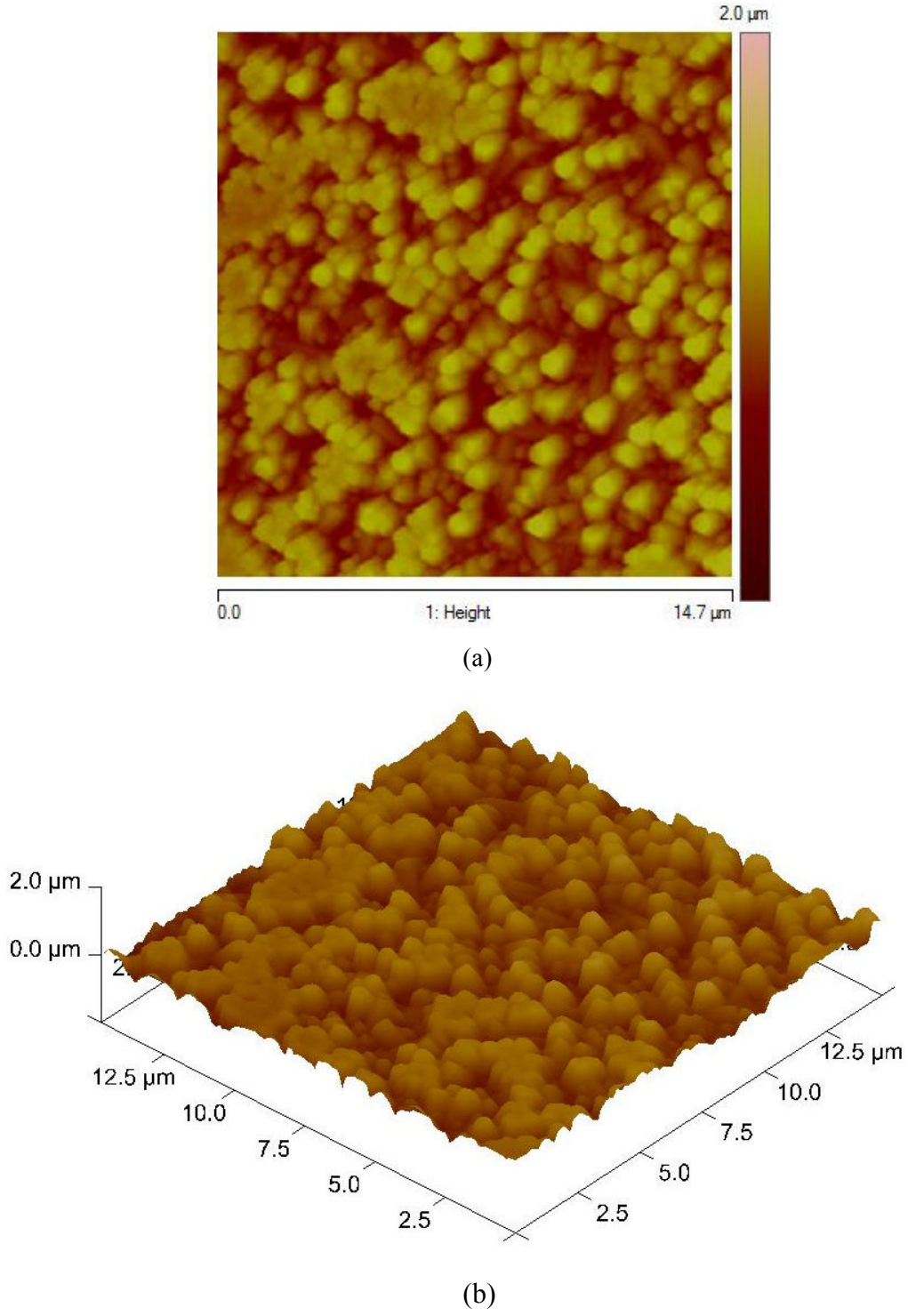
Şekil 6.26 -2.0 mA çekirdek tabakası ile üretilen I.grup ZnO filminde rod çap dağılımı.

Tablo 6.5 I.grup ZnO filmlerinin AFM analiz sonuçları ve yasak enerji aralıkları.

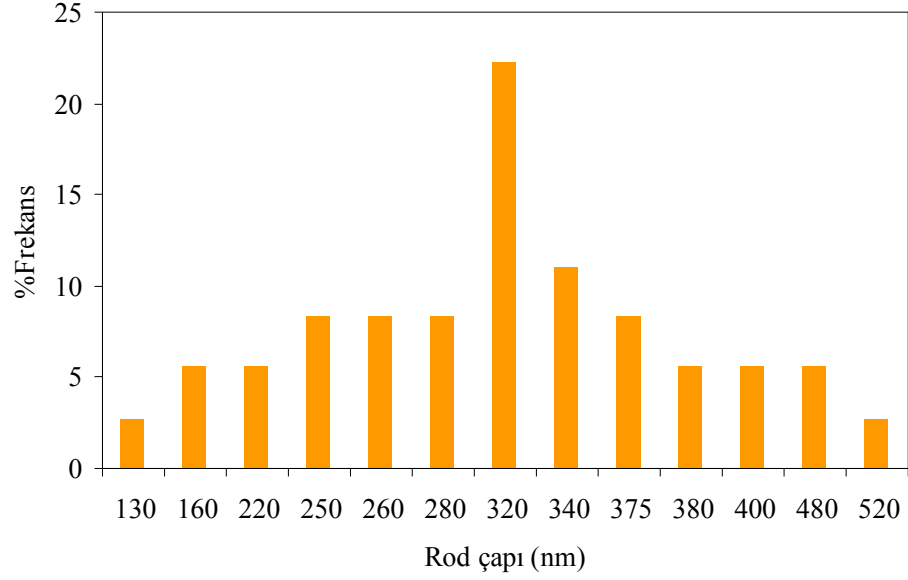
<i>I.grup ZnO Filmleri</i>	<i>Yüzey Pürüzlülüğü(nm)</i>	<i>Ortalama Rod Çapı (nm)</i>	<i>E_g (eV) (±0.007 eV)</i>
Çekirdek tabakası olmadan	226	560±16.78	3.505
-1.0 mA çekirdek tabakası ile	272	450±32.12	3.522
-2.0 mA çekirdek tabakası ile	126	370±18.46	3.593

Tablo 6.5’de yer alan verilere göre ZnO filmlerinin üretilmesi için büyütme öncesi çekirdek tabakası oluşturmak, film yüzeyindeki rod çaplarının azalmasına neden olmuştur. Ayrıca çekirdek tabakası oluşturmak için uygulanan akımın artması da ortalama rod çaplarının ve filmlerin yüzey pürüzlülüğünün azalmasına yol açmıştır. Bunun yanı sıra boyut etkisinden dolayı filmlerin yasak enerji aralıklarında da artma meydana gelmiştir.

Şekil 6.27 ’de çekirdek tabakası olmadan üretilen II. grup ZnO filminin 14.6x14.6 μm^2 ölçeğinde alınmış iki boyutlu ve üç boyutlu AFM yüzey görüntüleri yer almaktadır. AFM görüntüsünden ZnO filminin yüzey pürüzlülüğü 195 nm olarak elde edilmiştir. Film yüzeyi üzerinde farklı çaplara sahip rodler mevcuttur. İstatiksel boyut dağılımı analizinden ro çapı ile % frekans arasındaki ilişki Şekil 6.28’de yer almaktadır. Bu grafikten ortalama rod çapı 320±4.86 nm olarak belirlenmiştir.

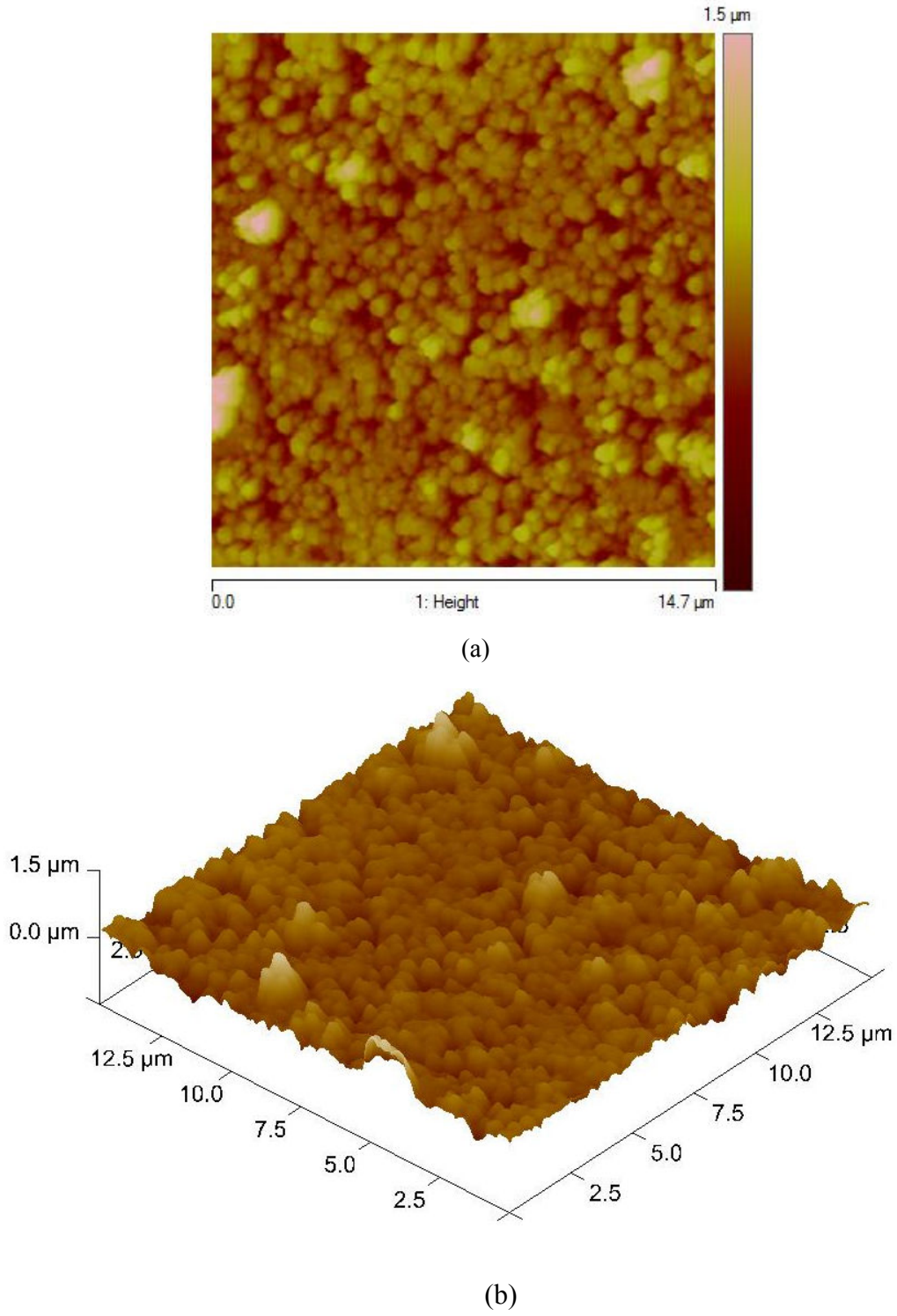


Şekil 6.27 Çekirdek tabakası olmadan üretilen II. grup ZnO filminin (a) iki boyutlu (b)üç boyutlu AFM görüntüsü.

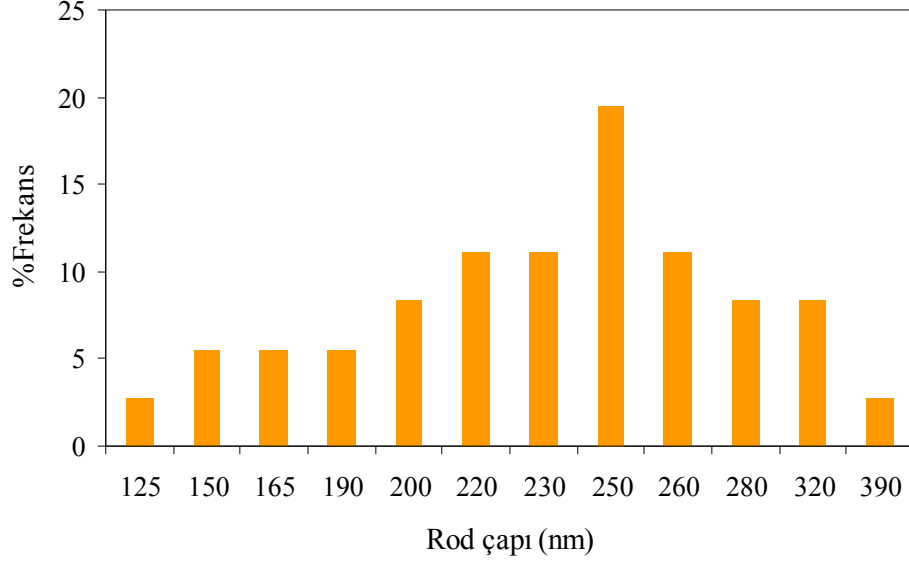


Şekil 6.28 Çekirdek tabakası olmadan üretilen II. grup ZnO filminde rod çap dağılımı.

Şekil 6.29’da -1.5 mA çekirdek tabakası ile üretilen ZnO filminin $14.6 \times 14.6 \mu\text{m}^2$ ölçeğinde iki boyutlu ve üç boyutlu AFM yüzey görüntüsü yer almaktadır. AFM görüntüsünden ZnO filminin yüzey pürüzlülüğü 140 nm olarak elde edilmiştir. Film yüzeyi üzerinde farklı çaplara sahip nanorodlar mevcuttur. İstatiksel boyut dağılımı analizinden rod çapı ile % frekans arasındaki ilişki Şekil 6.30’da yer almaktadır. Bu grafikten ortalama rod çapı 250 ± 6.52 nm olarak belirlenmiştir.

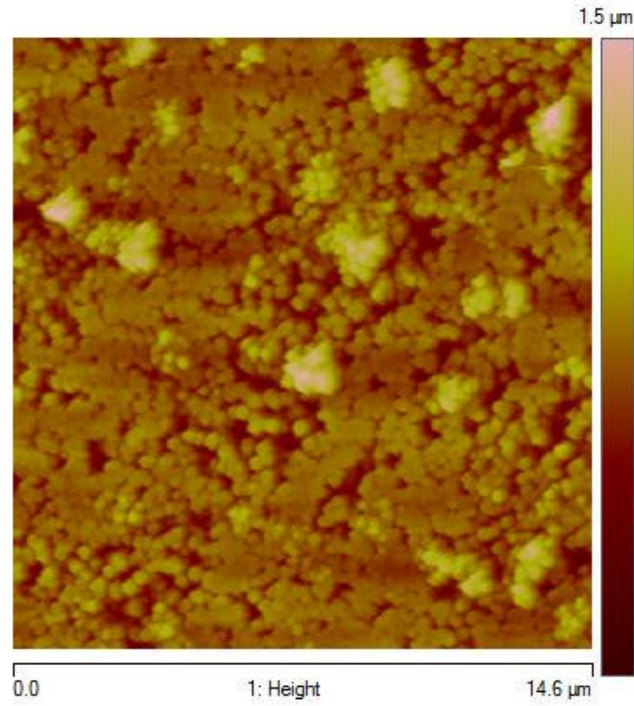


Şekil 6.29 -1.5 mA çekirdek tabakası ile üretilen II. grup ZnO filminin (a) iki boyutlu (b) üç boyutlu AFM görüntüsü.

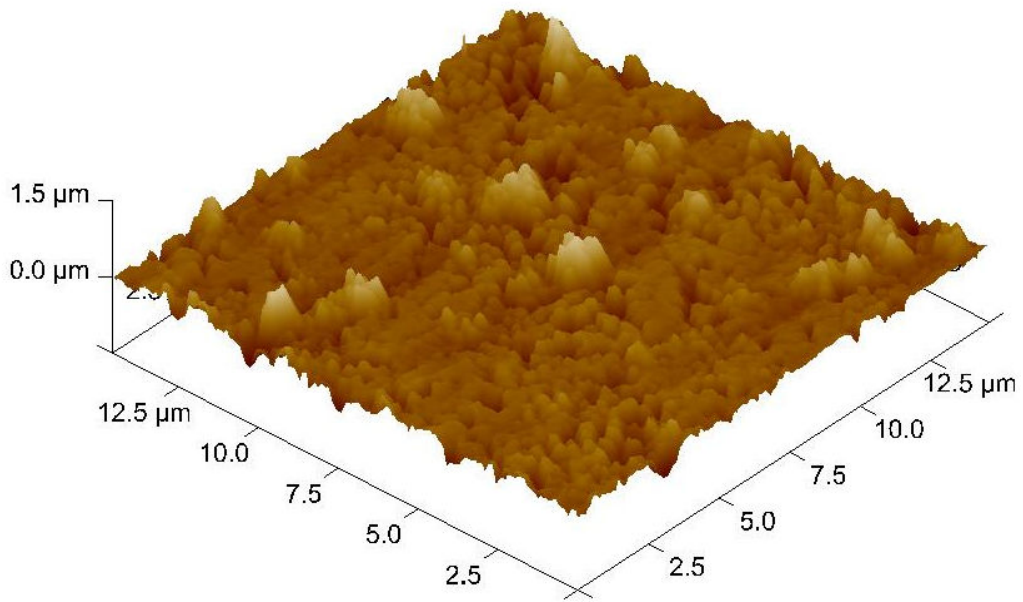


Şekil 6.30 -1.5 mA çekirdek tabakası ile üretilen II. grup ZnO filminde rod çap dağılımı.

Şekil 6.31’de -2.0 mA çekirdek tabakası ile üretilen ZnO filminin, $14.6 \times 14.6 \mu\text{m}^2$ ölçüğünde alınmış iki boyutlu ve üç boyutlu AFM yüzey görüntüsü yer almaktadır. Şekil 6.32’de yer alan AFM görüntüsünden ZnO filminin yüzey pürüzlülüğü 134 nm olarak elde edilmiştir. Film yüzeyindeki rod çapları çekirdek tabakası olmadan ve -1.5 mA çekirdek tabakası ile üretilen filmlere kıyasla yakın bir dağılım sergilemektedir. İstatiksel boyut dağılımı analizinden rod çapı ile % frekans arasındaki ilişki Şekil 6.32’de yer almaktadır. Bu grafikten ortalama rod çapı 160 ± 18.10 nm olarak belirlenmiştir. Çekirdek tabakası olmadan ve -1.5 mA ve -2.0 mA çekirdek tabakası ile üretilen filmlerin AFM analiz sonuçları ve yasak enerji aralıkları Tablo 6.6’da yer almaktadır.

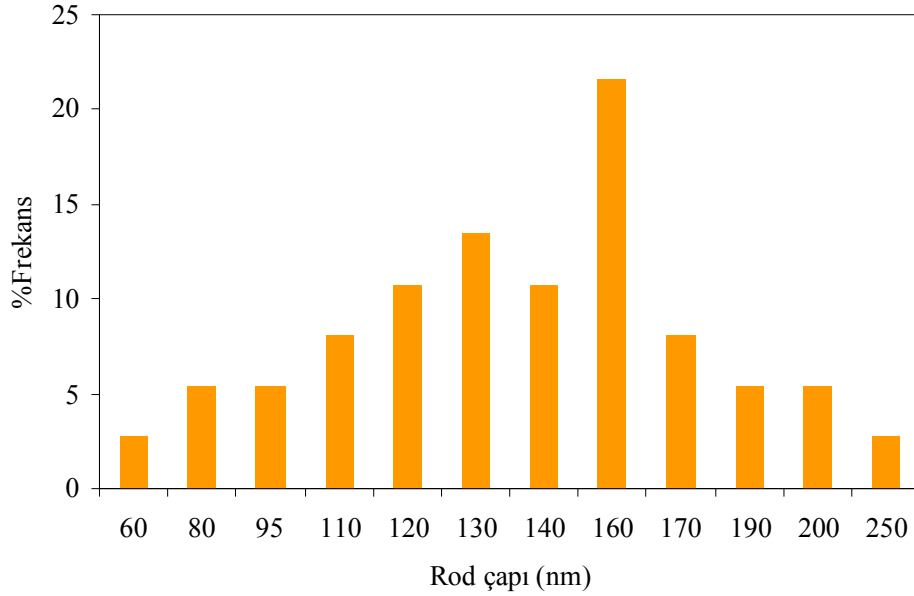


(a)



(b)

Şekil 6.31 -2.0 mA çekirdek tabakası ile üretilen II. grup ZnO filminin (a)iki boyutlu, (b) üç boyutlu AFM görüntüsü.



Şekil 6.32 -2.0 mA çekirdek tabakası ile üretilen II. grup ZnO filminde rod çap dağılımı.

Tablo 6.6 II. grup ZnO filmlerinin AFM analiz sonuçları ve yasak enerji aralıkları.

II. grup ZnO Filmleri	Yüzey Pürüzlülüğü (nm)	Ortalama Rod Çapı (nm)	E_g (eV) (± 0.008 eV)
Çekirdek tabakası olmadan	195	320 \pm 4.86	3.296
-1.5 mA çekirdek tabakası ile	140	250 \pm 6.52	3.383
-2.0 mA çekirdek tabakası ile	134	160 \pm 18.10	3.404

Tablo 6.6'da yer alan verilere göre ZnO filmlerinin üretilmesi için büyütme öncesi çekirdek tabakası oluşturmak, I. grup ZnO filmlerinde olduğu gibi filmdeki rod çaplarının ve filmlerin yüzey pürüzlülüklerinin azalmasına neden olmuştur. Ayrıca çekirdek tabakası

oluşturmak için uygulanan akımın artması da ortalama rod çaplarının ve filmlerin yüzey pürüzlülüklerinin azalmasına yol açmıştır. Bunun yanı sıra boyut etkisinden dolayı filmlerin yasak enerji aralıklarında da artma meydana gelmiştir.

BÖLÜM 7

SONUÇ VE TARTIŞMA

7.1 CdS İçin Sonuç ve Tartışma

CdS filmlerinde sıcaklığın tane boyutu üzerine etkisini incelemek için $T_1=70^\circ\text{C}$, $T_2=80^\circ\text{C}$ ve $T_3=90^\circ\text{C}$ olmak üzere üç farklı banyo sıcaklığında film üretimi gerçekleştirilmiştir. Banyo sıcaklığının artması filmlerin absorpsiyon kenarlarının yüksek dalgalılarına kaymasına neden olmuştur. Filmlerin yasak enerji aralıkları, Tauc metodu ile $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiğinden $T_1=70^\circ\text{C}$, $T_2=80^\circ\text{C}$ ve $T_3=90^\circ\text{C}$ 'de üretilen CdS filmleri için sırasıyla 2.430, 2.408 ve 2.370 eV olarak bulunmuştur (Tablo 4.1). Banyo sıcaklığının artmasıyla filmlerin yasak enerji aralıklarında azalma meydana gelmiştir. CdS filmlerinin yasak enerji aralıkları aynı zamanda teoriye dayalı olarak Elliott-Toyozawa metodu ile de hesaplanmıştır. Elliott-Toyozawa metodundan elde edilen yasak enerji aralıkları ve eksiton bağlanma enerjileri $T_1=70^\circ\text{C}$, $T_2=80^\circ\text{C}$ ve $T_3=90^\circ\text{C}$ 'de üretilen CdS filmleri için sırasıyla 2.465, 2.420 ve 2.405 eV, eksiton bağlanma enerjileri 33.5, 31.0, 29.5 meV olarak elde edilmiştir (Tablo 4.3). Elliott-Toyozawa metodundan elde edilen yasak enerji aralıkları ve eksiton bağlanma enerjileri banyo sıcaklığının artmasıyla azalmaktadır. XRD analizlerinden, her üç filmde de CdS nanoyapılarının tercihli yöneliminin, (111) düzleminde kübik yapıda olduğu gözlenmiştir. En keskin ve en şiddetli pik 90°C banyo sıcaklığında üretilen CdS filminden elde edilmiştir. Özellikle 70°C ve 80°C banyo sıcaklığında üretilen filmlerde difraksiyon pikleri, filmlerdeki küçük tane boyutundan dolayı genişlemiş görünür ve gürültülü bir arka plan söz konusudur. SEM görüntülerinde gözlenen beyaz kümelenmelerin, homojen çekirdeklenme sonucu solüsyonda oluşan ve sonradan alt taban yüzeyine tutunan CdS yapıları olduğu EDS analizleri ile doğrulanmıştır. Bu durum CdS nanoyapılarının alt taban üzerinde büyümesinin hem heterojen çekirdeklenme hem de homojen çekirdeklenme vasıtasıyla gerçekleştiğini göstermektedir. AFM görüntülerine göre, filmdeki yapılar alt tabana paralel doğrultuda küresel

taneciklerden meydana gelmiştir. AFM analizlerinden, CdS filmlerindeki ortalama tane boyutları, $T_1=70$ °C, $T_2=80$ °C ve $T_3=90$ °C üretilen filmler için sırasıyla 60 ± 3.3 , 65 ± 2.8 ve 80 ± 3.2 nm, yüzey pürüzlülükleri 18.0, 14.9 ve 20.1 nm olarak elde edilmiştir (Tablo 4.5). Banyo sıcaklığının artması filmlerdeki tane boyutunun artmasına neden olmuştur. Sıcaklığın artmasıyla tane boyutunun artmasının, yüksek sıcaklıklarda çekirdek yoğunluğunun azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Lazer demetinin tane boyutu üzerine etkisini incelemek için, $W_1=150$ mW, $W_2=250$ mW ve $W_3=400$ mW, olmak üzere üç farklı güçte Argon-iyon lazer demeti üretim esnasında cam alt tabanlara 90° lik açıyla gönderilmiştir. Lazer demetinin gücünün artması filmlerin absorpsiyon kenarının düşük dalgaboylarına kaymasına neden olmuştur. Ayrıca lazer gücünün artmasıyla filmlerin geçirgenliklerinde artış meydana gelmiştir. Filmlerin yasak enerji aralıkları, Tauc metodu ile $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiğinden $W_1=150$ mW, $W_2=250$ mW ve $W_3=400$ mW, olmak üzere üç farklı güçte lazer etkisi ile üretilen filmler için sırasıyla, 2.452, 2.473 ve 2.500 eV olarak bulunmuştur (Tablo 4.2). Üretim esnasında gönderilen lazer demetinin gücünün artmasıyla CdS nanoyapılarının yasak enerji aralıklarında artma meydana gelmiştir. Çoğu çalışmada CdS'nin yasak enerji aralığı oda sıcaklığında 2.45 eV olmasına rağmen, daha büyük değerler çok küçük kristallerde boyut kuantizasyonundan dolayı elde edilmiştir (Hodes, 2002). Lazer etkisi ile elde ettiğimiz CdS filmlerinin yasak enerji aralıkları da 2.45 eV'den büyüktür. Yasak enerji aralıklarının artışına bağlı olarak tane boyutlarında da beklenen azalma meydana gelmiştir. Elliott-Toyozawa metodundan elde edilen yasak enerji aralıkları ve eksiton bağlanma enerjileri $W_1=150$ mW, $W_2=250$ mW ve $W_3=400$ mW güçte lazer etkisi ile üretilen filmler için sırasıyla 2.475, 2.495 ve 2.520 eV, eksiton bağlanma enerjileri 22.5, 31.5 ve 40.0 meV olarak elde edilmiştir (Tablo 4.4). Elliott-Toyozawa metodundan elde edilen yasak enerji aralıkları ve eksiton bağlanma enerjileri lazer demet gücünün artmasıyla artış göstermiştir. XRD analizlerine göre her üç filmde de CdS nanoyapılarının tercihli yönelimi, (111) düzleminde kübik yapıda oluşmuştur. Farklı banyo sıcaklığında üretilen CdS filmlerinin kırınım piklerinde gözleendiği gibi bu filmlerde de difraksiyon pikleri, filmlerdeki küçük

tane boyutundan dolayı genişlemiş görünür ve gürültülü bir arka plan söz konusudur. AFM görüntülerine göre, filmdeki yapılar alt tabana paralel doğrultuda küresel tanelerden meydana gelmiştir. AFM analizlerinden $W_1=150$ mW, $W_2=250$ mW ve $W_3=400$ mW, olmak üzere üç farklı güçte lazer etkisi ile üretilen filmler için ortalama tane boyutu, 50 ± 4.6 , 40 ± 1.2 ve 25 ± 0.1 nm yüzey pürüzlülükleri ise 6.56, 7.52 ve 6.21 nm olarak elde edilmiştir (Tablo 4.6). Lazer gücünün artmasıyla CdS nanoyapılarının ortalama tane boyutu azalmıştır. Lazer demetinin gücünün artmasıyla tane boyutunun azalmasının, artan elektrik ve manyetik kuvvetlerinin etkisiyle alt taban üzerinde Cd^+ ve S^- iyonlarının sayısının artması ve dolayısıyla çekirdek yoğunluğunun artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Boyut etkisinin bir sonucu olarak, filmlerin yasak enerji aralıklarında da artma meydana gelmiştir.

7.2 CdO İçin Sonuç ve Tartışma

CdO filmlerinde tane boyutunu değiştirmek için büyümenin ilk basamağında galvanostatik teknikle çekirdek tabakası oluşturulmuş daha sonra bu çekirdek tabaka üzerine potansiyostatik teknikle film üretimi gerçekleştirilmiştir. Büyümenin ilk basamağında oluşturulan çekirdek tabakanın, filmlerin tane boyutu üzerine etkisi incelenmiştir. CdO filmlerinde çekirdek tabakası olmadan ve -600 μA ile -800 μA akım değerleriyle çekirdek tabakası oluşturularak film üretimi gerçekleştirilmiştir. Filmlerin yasak enerji aralıkları $(\alpha hv)^2 \sim hv$ değişim grafiğinden çekirdek tabakası olmadan ve -600 μA , -800 μA çekirdek tabakası ile üretilen filmler için sırasıyla 2.215, 2.140 ve 2.283 eV olarak bulunmuştur (Tablo 5.3). Çekirdek tabakası oluşturmak için uygulanan akımın artması, CdO filminin yasak enerji aralığının artmasına neden olmuştur. XRD analizlerine göre her üç filmde de CdO nanoyapılarının tercihli yönelimi, (111) düzleminde kübik yapıda oluşmuştur. SEM görüntülerine göre çekirdek tabakası olmadan üretilen filmde, alt taban üzerinde oluşan CdO kristallerinin yoğunluğu düşüktür. Çekirdek tabakası ve çekirdek tabakası oluşturmak için uygulanan akımın artması yüzey üzerinde CdO

kristallerinin yoğunluğunu artırmıştır. XRD cihazından elde edilen kristalit boyutları, çekirdek tabakası olmadan ve $-600 \mu\text{A}$, $-800 \mu\text{A}$ çekirdek tabakası ile üretilen filmler için sırasıyla 56.9, 60.9 ve 53.0 nm olarak elde edilmiştir (Tablo 5.4). Çekirdek tabakası oluşturmak için uygulanan akımın artması filmlerdeki tane boyutunun azalmasına yol açarken, boyut etkisinin sonucu olarak yasak enerji aralıklarında artış meydana gelmiştir. Çekirdek tabakası bir sonraki basamakta film büyümesi için çekirdeklenme merkezlerinin oluşumunu sağlamaktadır. Çekirdek tabakalarında çekirdeklenme merkezlerinin yoğunluğu akımın artması ile artmaktadır. Çekirdeklenme merkezlerinin yoğunluğunun artmasının, filmdeki tane boyutlarının azalmasına neden olduğu düşünülmektedir.

7.3 ZnO İçin Sonuç ve Tartışma

ZnO filmlerinde, CdO filmlerinde olduğu gibi tane boyutunu değiştirmek için büyümenin ilk basamağında galvanostatik teknikle çekirdek tabakası oluşturulmuş daha sonra bu çekirdek tabaka üzerine potansiyostatik teknikle film üretimi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sıcaklık, potansiyel ve süre değiştirilerek iki farklı grupta numune üretilmiştir. I.grupta yer alan numunelerin absorpsiyon grafiğine göre çekirdek tabakası oluşturmak için uygulanan akımın artması absorpsiyon kenarının düşük dalga boylarına kaymasına neden olmuştur. Filmlerin yasak enerji aralıkları $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiğinden çekirdek tabakası olmadan ve -1.0 mA , -2.0 mA çekirdek tabakası ile üretilen filmler için sırasıyla 3.505, 3.522 ve 3.593 eV olarak elde edilmiştir (Tablo 6.2). Çekirdek tabakası ve çekirdek tabakası oluşturmak için uygulanan akımın artması, filmlerin yasak enerji aralığında artış meydana getirmiştir. XRD analizlerine göre her üç filmde de ZnO nanoyapılarının tercihli yönelimi, (002) düzleminde hegzagonal yapıda oluşmuştur. Çekirdek tabakası ve çekirdek tabakası oluşturmak için uygulanan akımın artması özellikle (002) düzlemine ait piklerin şiddetlerinde artış meydana getirmiştir. Filmlerin SEM ve AFM görüntülerine göre filmlerdeki kristaller alt taban doğrultusuna dik hegzagonal kesit yüzeyli nanorodlardan meydana gelmiştir. Çekirdeklenme sürecinde -1.0 mA ve -2.0 mA olmak üzere iki farklı

akım değerinin kullanıldığı galvanostatik metodun kullanılması, filmlerdeki nanorodların yoğunluğunu artırmış olup, bireysel olarak büyüyen rodların bir araya gelip yüzey üzerinde daha kompakt bir yapı oluşturmasına yol açmıştır. AFM analizlerinden, çekirdek tabakası olmadan ve -1.0 mA, -2.0 mA çekirdek tabakası ile üretilen filmler için ortalama rod çapı, 560 ± 16.78 , 450 ± 32.12 nm, filmlerin yüzey pürüzlülükleri ise 226, 272, 126 nm olarak elde edilmiştir. Sonuç olarak çekirdek tabakası ve çekirdek tabakası oluşturmak için uygulanan akımın artması rodların çapının ve filmlerin yüzey pürüzlüğünün azalmasına neden olmuştur. Boyut etkisinin sonucu olarak filmlerin yasak enerji aralıklarında da artma meydana gelmiştir.

II. grupta yer alan ZnO filmlerinin absorpsiyon grafiğine göre çekirdek tabakası, filmlerin absorpsiyon kenarının düşük dalgalı boylarına kaymasına neden olmuştur. Filmlerin yasak enerji aralıkları $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiğinden çekirdek tabakası olmadan ve -1.0 mA ve -1.5 mA çekirdek tabakası ile üretilen filmler için sırasıyla 3.296, 3.383 ve 3.404 eV olarak bulunmuştur (Tablo 6.3). Çekirdek tabakası ve çekirdek tabakası oluşturmak için uygulanan akım değerinin artması filmlerin yasak enerji aralığında artış meydana getirmiştir. Her üç filmde de ZnO nanoyapılarının tercihli yönelimi, (002) düzleminde hegzagonal yapıda oluşmuştur. SEM ve AFM görüntülerine göre filmlerdeki kristaller alt taban doğrultusuna dik hegzagonal kesit yüzeyli nanorodlardan meydana gelmiştir. I.grup ZnO filmlerinde gözlemlendiği gibi, çekirdeklenme sürecinde -1.5 mA ve -2.0 mA olmak üzere iki farklı akım değerinin kullanıldığı galvanostatik metodun kullanılması, filmlerdeki rodların yoğunluğunu artırmıştır. AFM analizlerinden çekirdek tabakası olmadan ve -1.5 mA, -2.0 mA çekirdek tabakası ile üretilen filmler için ortalama rod çapı, 320 ± 4.86 , 250 ± 6.52 , 160 ± 18.10 nm, filmlerin yüzey pürüzlülükleri ise, 195, 140, 134 nm olarak elde edilmiştir. Çekirdek tabakası ve çekirdek tabakası oluşturmak için uygulanan akımın artması nanorodların çapının ve filmlerin yüzey pürüzlüğünün azalmasına neden olmuştur. Boyut etkisinin sonucu olarak filmlerin yasak enerji aralıklarında da artma meydana gelmiştir.

I. ve II. grupta yer alan ZnO filmlerini kıyaslırsak, II. grupta büyüme sıcaklığı, potansiyostatik süreçte uygulanan potansiyel ve büyüme süresinin birlikte azalmasının filmlerin optik, yapısal ve morfolojik özellikleri üzerine bir takım farklı etkileri olmuştur. Optik özellikleri açısından absorpsiyon bant kenarları yüksek dalga boylarına kaymıştır. Bu durum filmlerin yasak enerji aralıklarının azalmasına neden olmuştur. Yapısal özellikler açısından, filmlerdeki kristallerin (002) düzlemindeki pik şiddetleri daha keskin ve şiddetli iken diğer düzlemlerdeki pik şiddetleri azalmıştır. Morfolojik özellikler açısından nanorodların çapları ve filmlerin yüzey pürüzlülükleri daha küçüktür. Her iki grupta yer alan ZnO filmlerinde çekirdek tabakası, CdO filmlerinde olduğu gibi bir sonraki basamakta film büyümesi için çekirdeklenme merkezlerinin oluşumunu sağlar ve akımın artması çekirdeklenme merkezlerinin yoğunluğunun artmasına neden olur. Bundan dolayı, her iki grupta üretilen ZnO filmlerinde nanorodların çaplarının azalmasına, çekirdek yoğunluğunun artmasının neden olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Bard, A.J and Faulkner, L.R., 2001, *Electrochemicals Methods; Fundamentals an Applications*, Wiley, New York, 856p.
- Baykul, M.C and Orhan, Nilgün., 2010, Band alignment of $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$ produced by spray pyrolysis method, *Thin Solid Films* 518, 1925–1928.
- Boschloo, G., Edvinsson, T., Hagfeldt, A., 2006, *Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion*, 309, 157-162.
- Bouroushian, M., 2010, *Electrochemistry of Metal Chalcogenides, Monographs in Electrochemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 135-136p.
- Buhro, W.E and Colvin, V.L., 2003, Semiconductor nanocrystals: Shape matters, *Nat Mater* 2(3), 138-9.
- Bonate, P.L., 2011, *Pharmacokinetic-Pharmacodynamic Modeling and Simulation*, Springer, 618p.
- Cao, G., 2004, *Nanostructures&Nanomaterials*, Imperial College Press, London, 433p.
- Castillo, S.J., Sotelo-Lerma, M., Zingaro, R.A., Ramirez-Bone, R., Espinoza-Beltran, F.J., Guillemette, R., Dominguez, M.A., 2001, ZnO/CdS bilayers prepared by concurrent deposition from a chemical bath, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 62, 1069-1073.
- Castro-Rodriguez, A., Oliva, A.I., Sosa, V., Caballero-Briones, F., Pena, J.L., 2000, Effect of indium tin oxide substrate roughness on the morphology, structural and optical properties of CdS thin films, *Applied Surface Science*, 161,340-346.
- Cha, D., Kim, S., Huang, N.K., 2004, Study on electrical properties of CdS films prepared by chemical pyrolysis deposition, *Materials Science and Engineering B*, 106, 63-68.
- Chu, L. and Chu, S.S., 1990, *J. Electron. Mater.*, 19, 1002.
- Chen , F., Jie, W., Cai, X., 2008, Effects of supersaturation on CdS film growth from dilute solutions on glass substrate in chemical bath deposition process, *Thin Solid Films*,516, 2823–2828.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Cortes, A., Gomez, H., Marotti, R.E., Riveros, G., Dalchiale, E.A., 2004, Grain size dependence of the bandgap in chemical bath deposited CdS thin films, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 82, 21–34.
- Cullity, B.D., 1956, *X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Pub. Co. Massachusetts, 546p.
- Dakhel, A. A., 2009, Influence of dysprosium doping on the electrical and optical properties of CdO thin films, *Solar Energy*, 83, 934–939.
- Dayson, D.J., 2004, *X-Ray and Electron Diffraction Studies in Materials Science*, Maney Publishing, 386p.
- El Manouni, A., Tortosa, M., Manjon, F.J., Mollar, M., Mari, B., Sanchez-Royo, J.S., 2009, Effect of annealing on $Zn_{1-x}Co_xO$ thin films prepared by electrodeposition *Microelectronics Journal*, 40, 268–271.
- Elias, J., Tena-Zaera, R., Levy-Clement, C., 2008, Electrochemical deposition of ZnO nanowire arrays with tailored dimensions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 621, 171-177.
- Elliott, R.J., Intensity of Optical Absorption by Excitons, 1957, *Phys. Rev.* 108, 1384-1389.
- Eze, F. C., 2005, Oxygen partial pressure dependence of the structural properties of CdO thin films deposited by a modified reactive vacuum evaporation process, *Materials Chemistry and Physics*, 89, 205-210.
- Ferro, R. and Rodriguez, J.A., 1999, Some physical properties of F-doped CdO thin films deposited by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 347, 295-298.
- Froment, M. and Lincot, D., 1995, Phase formation processes in solution at the atomic level: Metal chalcogenide semiconductors, *Electrochim Acta* 40: 1293–1303.
- Fox, M., *Optical Properties of Solids*, 2001, Oxford University Press Inc., New York, 317p.
- Gao, Y.F., Nagai, M., Masuda, Y., Sato, F., Koumoto, K., 2006, Electrochemical deposition of ZnO film and its photoluminescence properties, *Journal of Crystal Growth*, 286, 445-450.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Garcia-Gabaldon, M., Carrillo-Abad, J., Ortega-Navarro, E., Perez-Herranz, V., 2011, Electrochemical Study of a Simulated Spent Pickling Solution, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6, 506-519.
- Gurappa, I. and Binder, L., 2008, Electrodeposition of nanostructured coatings and their characterization-a review, *Sci.Technol. Adv.Mater.*9,043001(11pp).
- Hannink, R.H.J. and Hill, A.J., 2006, Nanostructure control of materials, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England 344p.
- Haug, H. and W.Koch, S., 1990, Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., London, 333p.
- Herrero, J., Gutierrez, M.T., Guillen, C., Dona, J.M.,Martonez,M.A., Chaparro, A.M., Bayon, R., 2000, Photovoltaic windows by chemical bath deposition, *Thin Solid Films*, 361-362, 28-33.
- Hodes, G., 2002, Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films, Marcel Dekker, Inc, 376p.
- Homes, Y. and San, S.E., 2004, CdO/Cu₂O solar cells by chemical deposition *Solar Energy*, 77, 291.
- Hosokawa, M., Nogi, K., Naito, M., Yokoyama, T., 2007, Nanoparticle Technology Handbook, Elsevier, Amsterdam, 644p.
- Hwang, D-K., Kang, S-H., Lim, J-H., Yang, E-J., Oh, J-Y., Yang, J-H., Park, S-J., 2005, p-ZnO/n-GaN heterostructure ZnO light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 222101.
- Izaki, M., Shinagawa, T., Mizuno,K-T., Ida, Y., Inaba,M., Tasaka,A., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 3326.
- Karimi, M., Rabiee, M., Moztarzadeh, F., Tahriri, M., Bodaghi, M., 2009, Controlled synthesis, characterization and optical properties of CdS nanocrystalline thin films via chemical bath deposition (CBD) route, *Current Applied Physics*,9, 1263-1268.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kasuya, A., Milczarek, G., Dmitruk, I., Barnakov, Y., Czajka, R., Perales, O., Liu, X., Tohji, K., Jeyadevan, Shinoda, B.K., Ogawa, T., Arai, T., Hihara, T., Sumiyama, K., 2002, Size- and shape-controls and electronic functions of nanometer-scale semiconductors and oxides, A: Physicochemical and Engineering Aspects, 202, 291–296.
- Kelsall, R. W., Hamley, I.W., Geoghegan, M., 2005, Nanoscale Science and Technology, John Wiley & Sons Ltd, 456p.
- Khallaf, H., O. Oladeji, I., Chow, L., 2008, Optimization of chemical bath deposited CdS thin films using nitrilotriacetic acid as a complexing agent, Thin Solid Films, 516, 5967-5973.
- Kozhevnikova, N.S., Rempel, A.A., Hergert, F., Magerl, A., 2009, Structural study of the initial growth of nanocrystalline CdS thin films in a chemical bath, Thin Solid Films, 517, 2586-2589.
- Lee, J., Tsakalagos, T., 1997, Influences of Growth Conditions on Physical, Optical Properties and Quantum Size Effects of CdS Nanocluster Thin Films, NanoStructured Materials, 8, 381-398.
- Li, G-R., Qu, D-L., Zhao, W-X., Tong, Y-X., 2007, Electrochemical deposition of (Mn,Co)-codoped ZnO nanorod arrays without any template Electrochemistry Communications, 9, 1661-1666.
- Li, G-R., Zhao, W-X., Bu, Q., Tong, Y-X., 2009, A novel electrochemical deposition route for the preparation of $Zn_{1-x}Cd_xO$ nanorods with controllable optical properties, Electrochemistry Communications, 11, 282-285.
- Lincot, D., 2005, Electrodeposition of Semiconductors, Thin Solid Films, 487, 40-48.
- Liu, Z-Q., Guo, R., Li, G-R., Bu, Q., Zhao, W-X., Tong, Y-X., 2012, Facile electrodeposition of large-area CdO and $Cd_{1-x}Co_xO$ curved nanowires, Electrochimica Acta 59, 449-454.
- Lokhandea, C.D., Gondkara, P.M., Mane, R.S., Shinde, V.R., Hanb, S-H., 2009, CBD grown ZnO-based gas sensors and dye-sensitized solar cells, Journal of Alloys and Compounds, 475, 304-311.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lupan, O., Guerin, V.M., Tiginyanu, I.M., Ursaki, V.V., Chow, L., Heinrich, H., Pauporte, T., 2010, Well-aligned arrays of vertically oriented ZnO nanowires electrodeposited on ITO-coated glass and their integration in dye sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 211, 65-73.
- Machado, G., Guerra, D.N., Leinen, D., Ramos-Barrado, J.R., Marotti, R.E., Dalchiele, E.A., 2005, Indium doped zinc oxide thin films obtained by electrodeposition, *Thin Solid Films*, 490, 124-131.
- Majumdar, S., Chattopadhyay, S., Banerji, P., 2009, Electrical characterization of p-ZnO/p-Si heterojunction, *Applied Surface Science*, 255, 6141-6144.
- Mansoori, G.A., 2005, *Principles of Nanotechnology*, World Scientific, 341 p.
- Megahid, N. M., Wakkad, M. M., Shokr, E.K.H., Abass, N. M., 2004, Microstructure and electrical conductivity of In-doped CdS thin films, *Physica B*, 353, 150-63.
- Mohamad, S.A., Basirun, W.J., Ibrahim, Z.A., Arof, A.K., Ebadi, M., 2011, Controlled Potential Electrodeposition and Characterization of ZnTe Thin Films on Indium Tin Oxides, *Advanced Materials Research Vols. 264-265*, pp 726-731.
- Mitzi, D.B., 2009, *Solution processing of inorganic materials*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA 501p.
- Oliva, A.I., Castro-Rodriguez, R., Solis-Canto, O., Sosa, V., Quintana, P., Pena, J.L., 2003, Comparison of properties of CdS thin film grown by two techniques, *Applied Surface Science*, 205, 56-64.
- Osinsky, A., Dong, J.W., Kauser, M.Z., Hertog, B., Dabiran, A.M., Chow, I.P.P., Pearton, S.J., Lopatiuk, O., Chernyak, L., 2004, MgZnO/AlGaIn heterostructure light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.* 85, 4272.
- Paunovic, M. And Schlesinger, M., 2006, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, John Wiley & Sons, Inc, 373p.
- Pauporte, Th. and Jirka, I., 2009, A method for electrochemical growth of homogeneous nanocrystalline ZnO thin films at room temperature, *Electrochimica Acta*, 54, 7558-7564.
- Prabahar, S. and Dhanam, M., 2005, CdS thin films from two different chemical baths structural and optical analysis, *Journal of Crystal Growth*, 285, 41-48.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Settle, F.A., 1997, Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry, Voltammetric Techniques, 995p.
- Rao, C.N.R., A. Müller, A., Cheetham, A.K., 2004, The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications, Volume 1, Wiley-VCH, Weinheim, 741p.
- Reddy, S.M., Sette G., Phan, Q., 2011, Electrochemical Probing of Selective Hemoglobin Binding in Hydrogel-based Molecularly Imprinted Polymers, *Electrochimica Acta*, 56 (25), 9203 – 9208.
- Seipel, B., Nadarajah, A., Wutzke, B., Könenkamp, R., 2009, Electrodeposition of ZnO nanorods in the presence of metal ions, *Materials Letters*, 63, 736-738.
- Schroder D.K., 1990, Semiconductor Material and device characterization, John Wiley & Sons, Inc, 274p.
- Sheini, F.J., Mulla, I.S., Joag, D.S., Mahendra A. More, M., A., 2009, Influence of process variables on growth of ZnO nanowires by cathodic electrodeposition on zinc substrate, *Thin Solid Films*, 517, 6605-6611.
- Shinde, V.R., Gujar, T.P., Lokhande, C.D., 2007, Studies on growth of ZnO thin films by a novel chemical method, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91, 1055-1061.
- Shirai, O., Lizuka, M., Iwai, T., Suzuki, Y., Arai, Y., 2000, Electrode reaction of plutonium at liquid cadmium in LiCl-KCl eutectic melts, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 490, No. 1-2, pp 31-36.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., 1998, Principles of Instrumental Analysis, 5 th ed., Harcourt Brace & Company: Orlando, 849p.
- Spoerke, E. D., Lloyd, M. T., Lee, Y-ju, Lambert, T. N., McKenzie, B. B., Jiang, Y-B., Olson, D. C., Sournart, T. L., Hsu, J. W. P., Voigt, J. A., 2009, Nanocrystal Layer Deposition: Surface-Mediated Templating of Cadmium Sulfide Nanocrystals on Zinc Oxide Architectures, *J. Phys. Chem. C*, 113, 16329-16336.
- Singh, T., Pandya, D.K., R. Singh, R., 2011, Annealing studies on the structural and optical properties of electrodeposited CdO thin films, *Materials Chemistry and Physics* 130, 1366-1371.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Soundeswaran, S., Senthil Kumar, O., Dhanasekaran, R., 2004 Effect of ammonium sulphate on chemical bath deposition of CdS thin films, *Materials Letters*, 58, 2381-2385.
- Takahashi, K., Yoshikawa, A., Sandhu, A., 2007, *Wide Bandgap Semiconductors: Fundamental Properties and Modern Photonic and Electronic Devices*, Springer, Berlin, 460p.
- Thomas, M.A. and Cui, J.B., 2010, Electrochemical Route to p-Type Doping of ZnO Nanowires, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, 1090-1094
- Tortosa, M., Mollar, M., Mari, B., 2007, Synthesis of ZnCdO thin films by electrodeposition, *Journal of Crystal Growth* 304, 97-102.
- Toyozawa, Y., 1958, Theory of Line-Shapes of the Exciton Absorption Bands, *Prog. Theor. Phys.* Vol. 20 No. 1, pp. 53-81.
- Trivedi, S.B., Wang, C-C., Kutcher, S., Hommerich, U., Palosz, W., 2008, Crystal growth technology of binary and ternary II-VI semiconductors for photonic applications, *Journal of Crystal Growth*, 310, 1099-1106.
- Vazquez Luna, J.G., Lopez Flores, R.B., Rubin-Falfan, M., Gomez-Pavon, L. Del C., Lozada-Moralez, R., Juarez-Sentiesteban, H., Starostenko, O., Zelaya-Angel, O., Vigil, O., Guzman, O., Angel, P., Gonzalez, A., 1998, CdS thin-films deposited by a modified chemical-bath deposition method, *Journal of Crystal Growth* 187, 380-386.
- Vazquez Luna, J.G., Zehe, A., Zelaya-Angel, O., 1999, Chemical CdS Thin-Film Deposition Influenced by External Electric and Magnetic Fields, *Cryst. Res. Technol.* 34, 8 949-958.
- Vollath, D., 2008, *Nanomaterials: An Introduction to Synthesis, Properties and Application*, Wiley-VCH, Weinheim, 352p.
- Vigil, O., Rodriguez, Y., Zelaya-Angel, O., C. Vazquez-Lopez, C., Morales- Acevedo, A., Vazquez-Luna, J.G., 1998, Properties of CdS thin films chemically deposited in the presence of a magnetic field, *Thin Solid Films* 322, 329-333.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wang, Y., Ouyang, G., Wang, L.L., Tang, L.M., Tang, D.S., Sun, C.Q., 2008, Size- and composition-induced band-gap change of nanostructured compound of II–VI semiconductors, *Chemical Physics Letters*, 463, 383-386.
- Wang, J., 2000, *Analytical Electrochemistry*, Chapter 2, John Wiley & Sons, 206p.
- Wei, S., Lian, J., Chen, X., Jiang, Q., 2008, Effects of seed layer on the structure and property of zinc oxide thin films electrochemically deposited on ITO-coated glass, *Applied Surface Science* 254, 6605-6610.
- Weinberg, N. L., 1972. Simplified Construction of Electrochemical Cells. *J. Chem. Educ.*, 49, 120.
- Wellings, J.S., Samantilleke, A.P., Warren, P., Heavens, S.N., and Dharmadas, I.M., 2008, Comparison of electrodeposited and sputtered intrinsic and aluminium-doped zinc oxide thin films, *Semicond. Sci. Technol.* 23, 125003 (7pp).
- Wenyi, L., Xun, C., Qiulong, C., Zhibin, Z., 2005, Influence of growth process on the structural, optical and electrical properties of CBD-CdS films, *Materials Letters*, 59, 1-5.
- Ximello-Queibras, J.N., Contreras-Puente, G., Aguilar-Hernandez, J., Santana-Rodriguez, G., Arias-Carbajal Readigos, A., 2004, Physical properties of chemical bath deposited CdS thin films, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 82, 263-268.
- Xu, J-S., Zhao, G-C., 2008, A Third-Generation Biosensor Based on the Enzyme-Like Activity of Cytochrome c on a Room Temperature Ionic Liquid and Gold Nanoparticles Composite Film, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3, 519-527.
- Yacobi, B.G., 2004, *Semiconductor Materials, An Introduction to Basic Principles*, Kluwer Academic Publishers, New York, 232p.
- Yano, R. Schroeder, B. Ullrich, H. Sakai, 2003, Absorption and photocurrent properties of thin ZnS films formed by pulsed-laser deposition on quartz, *Thin Solid Films* 423, 273-276.
- Yogeeswaran, G., Chenthamarakshan, C.R., Seshadri, A., de Tacconi, N.R., Rajeshwar, K., 2006, Cathodic electrodeposition in the ternary Zn–Cd–O system: mixed $(\text{ZnO})_x(\text{CdO})_{1-x}$ film formation versus Cd-doping of ZnO, *Thin Solid Films*, 515, 2464-2470.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Yıldız, A. and Genç, Ö.,1993, Enstrümental Analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64, Ankara, 480s.
- Yuan, G.D., Ye, Z.Z., Huang, J.Y., Zhu, L.P., 2009, Fabrication and characterization of p-ZnO/n-ZnO:8Cd0:2O/n-ZnO heterojunction, Solid State Communications ,149, 290-292.
- Zhang, H., Ma, X., Yang, D., 2004, Effects of complexing agent on CdS thin films prepared by chemical bath deposition, Solar Energy Materials & Solar Cells, 82, 21-34
- Zhang, H., Ma, X., Yang, D., 2003, Effects of complexing agent on CdS thin films prepared by chemical bath deposition, Materials Letters, 58, 5 – 9.
- Zhang, Y.J., Zhang, Y., Yang, J.H.,Yang, L.L., 2007, Effect of crystallinity on the ultraviolet laser emissions of ZnO fabricated by electrochemical deposition Superlattices and Microstructures,41, 1-6.
- Zhu, J., Zhou, M., Xu, J., Liao, X.,2001, Preparation of CdS and ZnS nanoparticles using microwave irradiation, Materials Letters, 47, 25-29.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Malatya’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Malatya’da tamamladı. 2003 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümünden mezun oldu. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde başladığı yüksek lisans eğitimini 2006 yılında tamamladı. 2007 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde doktora eğitimine başladı. Şu an Çekmece Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezinde araştırmacı olarak görev yapmaktadır.

YAYINLAR

Uluslararası Konferanslarda Yayımlanan Poster Bildiri

- CdS Thin Films from Chemical Bath Deposition, International Conference on Nanomaterials and Nanosystems (Nanomats 2009), İstanbul, 2009.
- Characterization of Size-controlled ZnO Nanorods Produced by Electrochemical Deposition Technique, International Semiconductor Device Reserach Symposium, University of Maryland, USA, 2011.
- Fabrication and Characterization of Size-controlled CdS Nanostructures by a Modified Bath Deposition Method, International Semiconductor Device Reserach Symposium, University of Maryland, USA, 2011.

SCI-Index Kapsamında Hakemli Dergilerde Yayınlanan Makale

- M.Celalettin Baykul, Nilgün Orhan, Band alignment of CdZnS produced by spray pyrolysis method, Thin Solid Films, 518 (2010), 1925-1928.

- Nilgün Orhan, M.C. Baykul, Characterization of Size-controlled ZnO Nanorods Produced by Electrochemical Deposition Technique, Solid State Electronics, 2012 (Kabul edildi).