

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**II-VI GRUBU YARIİLETKEN NANO YAPILI İNCE FİLMLERİN SOL-JEL
YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ**

**DOKTORA TEZİ
Kenan KOÇ**

Anabilim Dalı : Fizik Mühendisliği

Programı : Fizik Mühendisliği

ARALIK 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**II-VI GRUBU YARIİLETKEN NANO YAPILI İNCE FİLMLERİN SOL-JEL
YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ**

DOKTORA TEZİ

Kenan KOÇ

(509042103)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 05 Eylül 2011

Tezin Savunulduğu Tarih : 07 Aralık 2011

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Fatma Z. TEPEHAN (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Emel ÇINGİ (YTÜ)
Prof. Dr. Işık KARABAY (YTÜ)
Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN (İTÜ)
Doç. Dr. Esra ÖZKAN ZAYİM (İTÜ)

ARALIK 2011

ÖNSÖZ

Doktora tez çalışmamın her aşamasında gösterdikleri ilgi, destek ve yönlendirmelerinden dolayı danışman hocalarım Prof. Dr. Fatma Z. TEPEHAN ve Prof. Dr. Galip G. TEPEHAN'a saygılarımı sunar ve sonsuz teşekkür ederim.

Tez izleme komitesi üyesi olan ve Lisans eğitimimden başlayarak eğitimimin her aşamasında bilgi ve desteğini esirgemeyen hocam Prof. Dr. Emel ÇINGİ'ye çok teşekkür ederim. Bir müddet tez izleme komitesi üyeliği yapan Prof. Dr. Hilmi ÜNLÜ'ye ve onun yerine tez izleme komitesi üyeliği yapan Doç. Dr. Esra Özkan ZAYİM'e teşekkür ederim.

Çalışmalarına görüş ve önerileri ile katkıda bulunan Dr. Çağdaş ALLAHVERDİ'ye, FT-IR ölçümleri için Dr. Bahadır KESKİN'e ve fotolüminesans ölçümleri için Prof. Dr. Yaşar YILMAZ'a teşekkür ederim.

Bana sevgilerini ve emeklerini verip bugünlere gelmemi sağlayan başta annem ve babam olmak üzere ailemin tüm fertlerine teşekkür ederim. Ayrıca her zaman yanımda olan ve destekleyen sevgili eşim Gülsen KOÇ'a ne kadar teşekkür etsem azdır.

Bu doktora tez çalışması İTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.

Eylül 2011

Kenan KOÇ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
SEMBOL LİSTESİ	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
2. TEORİ	7
2.1 Küresel Yarıiletken Nanoparçacıklarda Kuantum Kuşatma Etkisi.....	7
2.2 Nanoparçacıkların Büyüme Süreçleri	10
2.2.1 LSW teorisi	11
2.3 Optik Sabitler ve Aralarındaki İlişkiler	16
2.4 İnce Film Optiği	18
2.4.1 Transfer matris	22
2.4.2 Yansıtma ve geçirgenlik.....	23
2.5 Drude-Lorentz Modeli.....	24
2.5.1 Lorentz modeli	24
2.5.2 Drude modeli.....	26
3. ÜRETİM YÖNTEMLERİ	29
3.1 Kuşatımlı II-VI Grubu Yarıiletken Kuantum Nokta Sentezi	29
3.2 Sol-Jel Yöntemi.....	31
3.2.1 Sol-jel oluşumu	32
3.2.2 Sol-jel yöntemi ile üretilen filmlerin özellikleri.....	32
3.2.3 Sol-jel ile film kaplama yöntemleri.....	34
4. MALZEME BİLGİSİ VE KULLANILAN CİHAZLAR	37
4.1 Malzeme Bilgisi	37
4.1.1 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPS) molekülü	37
4.1.2 CdS ve ZnS bileşiklerinin temel fiziksel özellikleri	38
4.1.3 Taşıyıcı özellikleri ve taşıyıcıların film kaplama işlemine hazırlanmaları	39
4.2 Kullanılan Karakterizasyon Cihazları ve Deneysel Parametreler	40
4.2.1 UV-visible spektrofotometresi	40
4.2.2 NKD-7000V optik ölçüm sistemi	41
4.2.3 Fotolüminesans.....	42
4.2.4 İnfrared spektroskopisi.....	43
4.2.5 X-ışını kırınımı (XRD).....	44
4.2.6 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)	45
4.2.7 Taramalı elektron mikroskop (SEM)	46
4.2.8 Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM)	47
4.2.9 Profilometre.....	48

5. DENEYSEL SONUÇLAR.....	49
5.1 MPS Kuşatımlı CdS Kuantum Noktalar için Deneysel Sonuçlar.....	49
5.1.1 MPS kuşatımlı CdS kuantum noktaların koloidal ve toz halinde üretimi	49
5.1.2 Koloidal ve toz haldeki MPS kuşatımlı CdS kuantum noktaların karakterizasyonu.....	50
5.1.3 MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan ince filmlerin hazırlanması	54
5.1.4 MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan ince filmlerin karakterizasyonu.....	55
5.2 MPS kuşatımlı ZnS Kuantum Noktalar için Deneysel Sonuçlar.....	72
5.2.1 MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktaların koloidal ve toz halinde üretimi .	72
5.2.2 Koloidal ve toz haldeki MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktaların karakterizasyonu.....	73
5.2.3 MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalardan oluşan ince filmlerin hazırlanması	77
5.2.4 MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalardan oluşan ince filmlerin karakterizasyonu.....	78
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	95
KAYNAKLAR.....	103

KISALTMALAR

AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu (Atomic Force Microscopy)
AOT	: Sodium 2 bis (2-ethylhexyl)sulfosuccinate
CdAc	: Kadminum Asetat Dihidrat (Cadmium Acetate Dihydrate)
EDS	: X-ray Energy Dispersive Spectroscopy
FT-IR	: Fourier Infrared Transform Spectroscopy
FWHM	: Yarım Yükseklikteki Tam Genişlik (Full Width at Half Maximum)
HRTEM	: High Resolution Transmission Electron Microscopy
KBr	: Potassium bromide
MPS	: 3-mercaptopropyltrimethoxysilane
NKD	: Filmin kırılma indisi, söndürme katsayısı ve kalınlığını bulmak için kullanılan optik analiz cihazı
PL	: Fotolüminesans (Photoluminescence)
Rms	: Root Mean Square
SEM	: Scanning Electron Microscope
SH	: Thiol
SPh	: Thiophenolate
TAA	: Thioaksimat (thioacetamide)
TOP	: Tri-n-octylphosphine
TOPO	: Tri-n-octylphosphine oxide
UV	: Morötesi (Ultraviole)
ZnAc	: Çinko Asetat Dihidrat (Zinc Acetate Dihydrate)
XRD	: X-Isını Kırınımı (X-Ray Diffraction)

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 : CdS ve ZnS Bileşiklerinin Temel Fiziksel Özellikleri.....	39
Çizelge 5.1 : MPS kuşatımlı CdS noktalardan oluşan tozların XRD piklerinin analiz sonuçları.	52
Çizelge 5.2 : 550°C de 18 saat ısıtıl işlem görmüş MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan filmin XRD piklerinin analiz sonuçları.	57
Çizelge 5.3 : Farklı sıcaklıklarda 1 saat ısıtıl işlem uygulanmış CdS kuantum noktalar içeren filmlerin Rms, ortalama kalınlık ve $\lambda=550$ nm de kırma indisi, söndürme katsayısı, dielektrik sabitlerinin gerçek ve sanal kısımları..	72
Çizelge 5.4 : MPS kuşatımı ZnS noktalardan oluşan tozların XRD piklerinin analiz sonuçları.	74
Çizelge 5.5 : Farklı sıcaklıklarda 1 saat ısıtıl işlem uygulanmış ZnS kuantum noktalar içeren filmlerin Rms, ortalama kalınlık ve $\lambda=550$ nm de kırma indisi, söndürme katsayısı, dielektrik sabitlerinin gerçek ve sanal kısımları..	94

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Bulk yarı iletkende yasak band enerjisi ve bir yarı iletken kuantum noktasında kesikli enerji düzeylerinin şematik gösterimi.	7
Şekil 2.2 : ϵ_2 dielektrik sabitli küresel yarıiletken bir nanoparçacığın ϵ_1 dielektrik sabitli başka bir ortam içinde bulunduğu durumda yarıiletken nanoparçacık içindeki elektron ve boşluk çiftinin konum vektörleri.....	8
Şekil 2.3 : La Mer diyagramı.....	11
Şekil 2.4 : Büyüme sürecindeki küresel bir parçacığın etrafındaki küresel difüzyon tabakasının şematik gösterimi.	12
Şekil 2.5 : Lifshitz-Slyozov dağılım fonksiyonunun grafiği.	15
Şekil 2.6 : K yayılma vektörüne sahip s polarizasyonlu elektromanyetik bir dalganın ince bir dielektrik tabakadan (ince film) geçme ve yansıma durumları gösterilmiştir.	21
Şekil 2.7 : Yol farkı.	21
Şekil 3.1 : (A) La Mer diyagramına göre TOP-TOPO sentezinde nanoparçacıkların oluşumu ve büyümesi, (B) TOP-TOPO sentezinde reaksiyon şişesinin şematik gösterimi.	30
Şekil 3.2 : Yağ içindeki su damlacığında oluşan nanoparçacığın iyon kümelerinin suyu seven başlarının su damlacığını sarmasıyla kuşatılmasının şematik gösterimi.....	31
Şekil 3.3 : Döndürerek film kaplama yönteminin aşamaları.	36
Şekil 4.1 : (a) MPS molekülündeki atomaların ve bağların şematik gösterimi, (b) MPS molekülündeki grupların ve bağların şematik gösterimi.....	37
Şekil 4.2 : (a) MPS molekülünün uğradığı hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarının denklem gösterimi, (b) MPS moleküllerinin taşıyıcıya yapışmaları ve kendi aralarında ağ oluşturmalarının şematik gösterimi.	38
Şekil 4.3 : (a) Kübik ve (b) hegzagonal örgüsü.	38
Şekil 4.4 : Taşıyıcının geçirgenliğinin ve yansıtmasının dalgaboyuna göre değişimi.	40
Şekil 4.5 : Corning 2947 cam taşıyıcıya ait AFM resim.	40
Şekil 4.6 : Agilen 8453 model UV-Visible spektrometresinin çalışma prensibinin şematik olarak gösterimi.	41
Şekil 4.7 : NKD-7000V optik ölçüm sistemi.	42
Şekil 4.8 : Nanokristallerinin şematik soğurma ve fotoluminesans spektrumları.	43
Şekil 4.9 : Difraktometrenin diyagramı.	45
Şekil 4.10 : AFM çalışma prensibini gösteren şematik resim	46
Şekil 4.11 : Bir SEM şeması.....	47
Şekil 5.1 : (a) Koloidal haldeki (b) jel haldeki (c) toz haldeki MPS kuşatımlı CdS kuantum noktaların resmi.....	49
Şekil 5.2 : MPS kuşatımlı CdS kuantum noktaları içeren solün absorbansının dalgaboyuna bağlı değişimi.	51
Şekil 5.3 : 350 nm dalgaboyundana uyarılan kolloidal CdS kuantum noktaların PL şiddetinin dalgaboyuna bağlı değişimi.	51

Şekil 5.4 :	MPS kuşatımı CdS noktalardan oluşan tozların x-ışını kırınımı deseni...	52
Şekil 5.5 :	MPS kuşatımlı CdS kuantum noktaların HRTEM resimleri	53
Şekil 5.6 :	MPS kuşatımlı CdS kuantum noktaların EDS spektrumu.....	53
Şekil 5.7 :	MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan tozları FT-IR grafiği.	54
Şekil 5.8 :	MPS molekülünün cama bağlanma mekanizmasının gösterimi.....	54
Şekil 5.9 :	MPS kuşatımlı kolloidal CdS kuantum noktaların cama kaplanmasıyla kendiliğinden monte olan ince filmlerin oluşturulmasının şematik olarak gösterilimi.....	55
Şekil 5.10 :	MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalarından oluşan ve 60°C de 10 dakika kurutulan, 300°C de 15 dakika , 350°C de 15 dakika ve 550°C de 18 saat ısıtıl işlem görmüş filmlerin absorbanlarının dalgaboyuna bağlı değişimi.	56
Şekil 5.11 :	300°C de 15 dakika, 350°C de 15 dakika ve 550°C de 18 saat ısıtıl işlem görmüş MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan filmlerin x-ışını kırınım desenleri.....	57
Şekil 5.12 :	(a) 60°C de 10 dakika kurutulmuş, (b) 300°C de 15 dakika ve (c) 550°C de 18 saat ısıtıl işlem görmüş MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan filmlerin resimleri.	58
Şekil 5.13 :	225°C sıcaklıkta değişik sürelerle ısıtıl işlem uygulanmış MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan filmlerin absorbanlarının dalgaboyuna bağlı değişimi.....	59
Şekil 5.14 :	250°C sıcaklıkta değişik sürelerle ısıtıl işlem uygulanmış MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan filmlerin absorbanlarının dalgaboyuna bağlı değişimi.....	59
Şekil 5.15 :	275°C sıcaklıkta değişik sürelerle ısıtıl işlem uygulanmış MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan filmlerin absorbanlarının dalgaboyuna bağlı değişimi.....	60
Şekil 5.16 :	300°C sıcaklıkta değişik sürelerle ısıtıl işlem uygulanmış MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan filmlerin absorbanlarının dalgaboyuna bağlı değişimi.....	60
Şekil 5.17 :	325°C sıcaklıkta değişik sürelerle ısıtıl işlem uygulanmış MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan filmlerin absorbanlarının dalgaboyuna bağlı değişimi.....	61
Şekil 5.18 :	Farklı ısıtıl işlem sıcaklıkları uygulanmış MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan filmlerin E_{1s1s} enerji değerlerinin ısıtıl işlem süresine göre değişimleri.	63
Şekil 5.19 :	Farklı ısıtıl işlem sıcaklıkları uygulanmış MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan filmlerin, sahip oldukları kuantum noktaların ortalama yarıçap değerlerinin ısıtıl işlem süresi ile değişimi.	63
Şekil 5.20 :	Filmlerin içerdikleri ortalama kuantum noktaların yarıçaplarının küplerinin ısıtıl işlem süresi ile değişimi.....	64
Şekil 5.21 :	MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalara ait Arrhenius grafiği.....	64
Şekil 5.22 :	p polarizasyonda farklı ısıtıl işlem sıcaklıklarında 1 saat ısıtıl işlem görmüş MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan filmlerin geçirgenliğinin dalgaboyuna bağlı değişimi.	66
Şekil 5.23 :	s polarizasyonda farklı ısıtıl işlem sıcaklıklarında 1 saat ısıtıl işlem görmüş MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan filmlerin geçirgenliğinin dalgaboyuna bağlı değişimi.	66
Şekil 5.24 :	60°C 10 dakika kurutulmuş MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan filmin kesitinin 50.000 defa büyütülmüş SEM resmi.	67

Şekil 5.25 : Farklı sıcaklıklarda 1 saat ısıtım uygulanmış MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan filmlerin söndürme katsayılarının dalgaboyu ile değişimi.	68
Şekil 5.26 : MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan filmlerin soğurma katsayılarının dalgaboyuna bağlı değişimi.	68
Şekil 5.27 : Farklı sıcaklıklarda 1 saat ısıtım uygulanmış MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan filmlerin kırma indislerinin dalgaboyu ile değişimi.	70
Şekil 5.28 : Farklı sıcaklıklarda 1 saat ısıtım uygulanmış MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan filmlerin $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ alanında alınmış AFM resimleri.....	71
Şekil 5.29 : Farklı sıcaklıklarda 1 saat ısıtım uygulanmış MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan filmlerin dielektrik sabitlerinin gerçek kısımlarının dalgaboyu ile değişimi.	71
Şekil 5.30 : Farklı sıcaklıklarda 1 saat ısıtım uygulanmış MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan filmlerin dielektrik sabitlerinin sanal kısımlarının dalgaboyu ile değişimi.	72
Şekil 5.31 : (a) Koloidal haldeki (b) jel ve (c) toz halindeki MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktaların resmi.	73
Şekil 5.32 : MPS kuşatımlı ZnS noktalardan oluşan tozların x-ışını kırınım deseni. .	74
Şekil 5.33 : MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktaları içeren solün absorbanlarının dalgaboyuna bağlı değişimi.	75
Şekil 5.34 : 200 nm dalgaboyunda ışıkla uyarılan koloidal ZnS kuantum noktaların PL şiddetinin dalgaboyuna bağlı değişimi.	75
Şekil 5.35 : MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktaların HRTEM resimleri.	76
Şekil 5.36 : MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktaların EDS spektrumu.	77
Şekil 5.37 : MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalardan oluşan tozları KBr karıştırılarak oluşturulmuş diskin FT-IR grafiği.	77
Şekil 5.38 : MPS kuşatımlı koloidal ZnS kuantum üretilmesi ve kuantum noktaların cama kaplanması ile kendiliğinden monte olan ince filmlerin oluşturulmasının şematik olarak gösterilimi.	78
Şekil 5.39 : MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalarından oluşan ve 325°C de 1 saat ve 550°C de 20 saat ısıtım işlem görmüş filmlerin absorbanlarının dalgaboyuna bağlı değişimi.	79
Şekil 5.40 : (a) 60°C de 10 dakika kurutulmuş, (b) 325°C de 1 saat ve (c) 550°C de 20 saat ısıtım işlem görmüş MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalardan oluşan filmlerin resimleri.	80
Şekil 5.41 : 225°C sıcaklıkta değişik sürelerle ısıtım uygulanmış MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalardan oluşan filmlerin absorbanlarının dalgaboyuna bağlı değişimi.	81
Şekil 5.42 : 250°C sıcaklıkta değişik sürelerle ısıtım uygulanmış MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalardan oluşan filmlerin absorbanlarının dalgaboyuna bağlı değişimi.	82
Şekil 5.43 : 275°C sıcaklıkta değişik sürelerle ısıtım uygulanmış MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalardan oluşan filmlerin absorbanlarının dalgaboyuna bağlı değişimi.	82
Şekil 5.44 : 300°C sıcaklıkta değişik sürelerle ısıtım uygulanmış MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalardan oluşan filmlerin absorbanlarının dalgaboyuna bağlı değişimi.	83

Şekil 5.45 : 325°C sıcaklıkta değişik sürelerle ısıtılmış MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalardan oluşan filmlerin absorbanlarının dalga boyuna bağlı değişimi.	83
Şekil 5.46 : Farklı ısıtılmış sıcaklıkları uygulanmış MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalardan oluşan filmlerin E_{1s1s} enerji değerlerinin ısıtılmış işlem süresine göre değişimleri.	85
Şekil 5.47 : Farklı ısıtılmış sıcaklıkları uygulanmış film içerisindeki MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalarının ortalama yarıçaplarının ısıtılmış işlem süresine göre değişimi.	85
Şekil 5.48 : Filmlerin içerdikleri ortalama kuantum noktalarının yarıçaplarının küplerinin ısıtılmış işlem süresi ile değişimi.	86
Şekil 5.49 : MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktaları ait Arrhenius grafiği.	86
Şekil 5.50 : p polarizasyonda farklı ısıtılmış sıcaklıklarında 1 saat ısıtılmış işlem görmüş MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalardan oluşan filmlerin geçirgenliğinin dalga boyuna bağlı değişimi.	88
Şekil 5.51 : s polarizasyonda farklı ısıtılmış sıcaklıklarında 1 saat ısıtılmış işlem görmüş MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalardan oluşan filmlerin geçirgenliğinin dalga boyuna bağlı değişimi.	89
Şekil 5.52 : 60°C 10 dakika kurutulmuş MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalardan oluşan filmin kesitinin 50.000 defa büyütülmüş SEM resmi.	89
Şekil 5.53 : Farklı sıcaklıklarda 1 saat ısıtılmış uygulanmış MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalardan oluşan filmlerin söndürme katsayılarının dalga boyu ile değişimi.	90
Şekil 5.54 : Farklı sıcaklıklarda 1 saat ısıtılmış uygulanmış MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalardan oluşan filmlerin kırma indislerinin dalga boyu ile değişimi.	91
Şekil 5.55 : Farklı sıcaklıklarda 1 saat ısıtılmış uygulanmış MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalardan oluşan filmlerin $5 \times 5 \mu m^2$ alanında alınmış AFM resimleri.	92
Şekil 5.56 : Farklı sıcaklıklarda 1 saat ısıtılmış uygulanmış MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalardan oluşan filmlerin dielektrik sabitlerinin gerçek kısımlarının dalga boyu ile değişimi.	93
Şekil 5.57 : Farklı sıcaklıklarda 1 saat ısıtılmış uygulanmış MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalardan oluşan filmlerin dielektrik sabitlerinin sanal kısımlarının dalga boyu ile değişimi.	94

SEMBOL LİSTESİ

α_{Bohr}	: Eksiton Bohr yarıçapı
m_e^*	: Elektronun etkin kütlesi
m_h^*	: Boşluğun etkin kütlesi
E_g	: Yasak enerji band değeri
E_{1s1s}	: 1s-1s geçiş enerjisi
e	: Elektronun Yüğü
ϵ	: Bağlı dielektirik sabiti
ϵ_0	: Boşluğun dielektirik sabiti
$\hbar$	: Planck sabitinin (1/ 2 π) katı
R	: Nanoparçacık yarıçapı
D	: Difüzyon sabiti
C	: Monamer konsantrasyonu
$\mathcal{R}$	: Evrensel gaz sabiti
r_b	: Kritik yarıçap
K	: Olgunlaşma oranı
Q_d	: Difüzyonun aktivasyon enerjisi
λ	: Dalgaboyu
n	: Kırma indisi
k	: Söndürme katsayısı
d	: Film kalınlığı
ϵ'	: Dielektirik sabitinin gerçek kısmı
ϵ''	: Dielektirik sabitinin sanal kısmı
α	: Soğurma katsayısı

II-VI GRUBU YARIİLETKEN NANO YAPILI İNCE FİLMLERİN SOL-JEL YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ

ÖZET

CdS ve ZnS II-VI grubu yarı iletken malzeme ailesinin önemli üyelerindendir ve optoelektronik alanında yaygın olarak kullanılırlar. Bu çalışmada kolloidal, toz ve ince film formundaki 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPS) kuşatımlı CdS ve ZnS kuantum noktalar sol-jel yöntemi ile üretilmiştir. Kolloidal ve toz formunda üretilen kuantum noktaların boyutları X-Isını Kırınımı (XRD), Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu (HRTEM) ve absorbands ölçümlerine göre 2.5-3 nm arasındadır. Kolloidal nanoparçacıklar başka bir matris içine katılmadan kendiliğinden monte olarak doğrudan cam taşıyıcı üzerine döndürerek kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Kuantum noktalar cam yüzeyine, cam yüzeyin OH grupları ile MPS'nin Si-O bağlarının oluşturduğu Si-O-Si bağları ile bağlanmıştır. Ayrıca MPS molekülleri aralarında Si-O-Si bağları ile SiO₂ ağı oluşturmuşlardır.

Kaplanan filmlere büyüme kinetiği incelemeleri için 225°C ve 325 °C arasında çeşitli sürelerle ısıtım işlemi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, CdS kuantum noktaların boyutları yaklaşık 2.9 nm den 4.6 nm ye kadar büyütülmüş, E_{1s1s} enerji değerleri ise yaklaşık 3.3 eV den 2.7 eV ye kaymıştır. Aynı ısıtım işlemi sıcaklık ve süre aralığında ZnS kuantum noktaların boyutları ise yaklaşık 2.9 nm den 4 nm ye kadar büyütülmüş, E_{1s1s} enerji değerleri ise yaklaşık 4.7 eV den 4.1 eV ye kaymıştır. Sonuçlar kuantum noktaların boyutlarının ısıtım işlemiyle Oswald olgunlaşması nedeni ile büyüdüğünü göstermektedir. Kuantum noktaların ısıtım işlemiyle büyüme süreci LSW teorisine göre incelenmiştir. Oswald olgunlaşması için aktivasyon enerjileri CdS ve ZnS kuantum noktalar için sırası ile 44 kJ/mol ve 59 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Bu çalışmada üretilen filmlerin optik ve yapısal özellikleri de incelenmiştir. Filmlerin optik özellikleri NKD spektrofotometresi ile yapısal özellikleri ise Taramalı Elektron Mikroskop (SEM), profilometre ve Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile incelenmiştir. Bu incelemeler sonucunda filmlerin kırma indisleri, söndürme katsayıları, dielektrik sabitleri ve kalınlıkları bulunmuştur. CdS kuantum noktalar ve ZnS kuantum noktalar içeren filmlerin kalınlıkları sırası ile yaklaşık 200 nm ve 75 nm bulunmuştur. CdS kuantum noktalar içeren filmlerin 550 nm deki kırma indisleri 1.6 civarında, ZnS kuantum noktalar içeren filmlerin kırma indisleri ise 1.7 civarında bulunmuştur. AFM ölçümlerinden CdS kuantum noktalar içeren filmlerin ZnS kuantum noktalar içeren filmlere göre daha pürüzlü olduğu görülmüştür. Ayrıca filmlerin kırma indislerinin AFM resimlerinden elde edilen Rms değerlerine bağlı değiştiği, Rms değeri küçük olan filmlerin kırma indisi değerlerinin büyük olduğu görülmüştür.

THE PRODUCTION OF NANOSTRUCTURED THIN FILMS USING II-VI GROUP SEMICONDUCTORS BY SOL-GEL METHOD

SUMMARY

CdS and ZnS are the important members of II–VI family of semiconducting material and widely used in optoelectronics area. In this study, colloidal, powdered and thin film forms of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPS) capped CdS and ZnS quantum dots have been produced by sol-gel method. The sizes of quantum dots produced in colloidal and powder forms were found in between 2.5 and 3 nm by the measurements of X-ray diffraction (XRD), high resolution transmission electron microscope (HRTEM) and absorbance. Colloidal nanoparticles were self-assembled directly on a glass substrate using spin coating method without introducing any matrix. Quantum dots were attached to the glass surface by Si-O-Si bonds created by the OH groups of the glass surface and the Si-O groups of MPS. Additionally, SiO₂ network was formed with Si-O-Si bonds between MPS molecules.

The coated substrates were heat treated in between 225°C and 325°C for various time intervals to investigate the growth kinetics. According to the obtained results, The sizes of the CdS quantum dots were grown from approximately 2.9 to 4.6 nm and the E_{1s1s} energy values were shifted from approximately 3.3 to 2.7 eV. In the same temperature and time for the thermal treatment, the sizes of ZnS quantum dots were grown from approximately 2.9 to 4 nm and E_{1s1s} energy values were shifted from approximately 4.7 to 4.1 eV. The results show that the average size of the quantum dots increase by thermal treatment due to Oswald ripening. The thermal process used to grow the size of quantum dots was examined according to LSW theory. The activation energy of CdS and ZnS quantum dots involved in films for the Ostwald ripening was calculated as approximately 44 kJ/mol and 59 kJ/mol respectively.

In this study, also the optical and structural characteristics of the produced films were investigated. The optical characteristics of the films were examined by NKD spectrometer and the structural characteristics were examined by scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscope (AFM). As a result of these investigations, the refractive index, extinction coefficients, dielectric constants, and the thicknesses of the films were determined. The thicknesses of the films containing CdS quantum dots and ZnS quantum dots were found approximately as 200 nm and 75 nm, respectively. The refractive index of the the films containing the CdS quantum dots at 550 nm was found about 1.6 and that of the films containing ZnS quantum dots was found about 1.7. From the AFM measurements, it was observed that the films containing CdS quantum dots were rougher than those containing ZnS quantum dots. It was also observed that the refractive index of the films changes depended on the Rms values obtained from AFM images and the refractive index of the films with small Rms values became high.

1. GİRİŞ

Nanoteknoloji 1-100 nm arasındaki boyutlarda malzeme üretimi ile bu boyutlardaki malzemelere dayalı cihaz yapımını ve teknolojisini ilgilendiren disiplinler arası bir bilim dalıdır. 1959 yılında Amerikan Fizik Derneği toplantısında Richard Feynman'ın “Derinlerde çok boşluk var (There's Plenty of Room at the Bottom)” başlıklı konuşması ile atom boyutundaki yapıların önemine dikkat çekişinden buyana geçen zaman içinde nanobilim birçok bilim insanının ilgi odağı olmuş ve bunun sonucunda devrim niteliğinde yapılan bilimsel çalışmalarla insanlığın hizmetine sunulmuştur. Nanoteknoloji de öncülüğü nanoboyutlu yarıiletken yapılar yapmaktadır. Nanoboyutlu yarı iletken yapılar özellikle optik ve elektronik sahasında çok büyük uygulama alanları bulmuştur. II-VI grubu yarıiletkenlerin en önemli temsilcilerinden olan CdS ve ZnS nanoboyutlu yapıları optoelektronik sahasında sıklıkla kullanılmaktadır. Bu malzemelerin elektronik özellikleri ile doğrusal olan ve olmayan optik özellikleri birçok aygıtın yapımında kullanılabilmelerine olanak tanımıştır. Optoelektronik sahasındaki uygulamalarına güneş pilleri ve lazerlerin verimliliklerinin artırılması, optik hafızalar, optik transistörler, optik lojik kapılar ve ledler gibi optik devre elemanlarının yapımı örnek olarak verilebilir [1-7].

Nano boyuttaki yapıların en ilgi çekicilerinden biri kuantum noktalarındır. Kuantum noktaların boyutları üç ortagonal doğrultuda yük taşıyıcılarının de-Broglie dalgaboyu mertebesinde ve dolayısıyla yük taşıyıcılarının hareket yeteneği her üç ortagonal doğrultuda da sınırlandırılmıştır. Bulk yarıiletkende değerlik bandında bulunan bir elektron yasak enerji band değerinden büyük bir enerji ile uyarılırsa iletkenlik bandına sıçrar ve bir eksiton oluşur. Kuantum noktada ise boyutlarının getirdiği sınırlamadan dolayı bir eksiton kuantum noktası içerisinde hapis olmuştur. Bu durum, kuantum noktasının enerji düzeylerinin, kuantum noktasının boyutlarına bağlı olarak kesikli değerler almasını sağlar [3-6]. Nanoyapıların boyutlarının enerji düzeylerine olan bu etkisine kuantum sınırlama etkisi denir. Kuantum sınırlama etkisi ilk olarak 1982 yılında CuCl katkılı silikat camlarda Ekimov ve Onushchenko tarafından gözlenmiş ve nedeni açıklanmıştır [8-9].

Ekimov ve Onushchenko tarafından yapılan bu öncü çalışmaların ardından cam içinde difüzyon kontrollü büyüme tekniği ile kuantum nokta üretimi konusunda birçok çalışma yapılmıştır. Bu teknikte yüksek sıcaklıkta eritilen (1000°C gibi) katkılı camlar içinde embriyo nanokristaller oluşturulmakta ve camsı geçiş sıcaklığının üstünde sıcaklıklar (genellikle 500°C - 700°C arasında) uygulanarak kuantum noktaların boyutları difüzyon yolu ile büyütülebilmektedir [6,10]. Yüksek sıcaklıklar ve dolayısı ile yüksek enerji gereksinimi bu tekniğin olumsuz yanlarıdır. Günümüzde kuantum noktalar, kimyasal yöntemler [11-13] başta olmak üzere litografik yöntemler [14], moleküler demet epitaksi [15] yöntemi, metal organik buhar faz epitaksi yöntemi [16], magnetron püskürtme [17] yöntemi, sol-jel [18] yöntemi ve metal organik kimyasal buhar çöktürme yöntemi [19] gibi birbirinden çok farklı yöntemlerle çeşitli şekil ve boyutta, farklı matrisler içinde, katı ve sıvı ortamlarda elde edilebilmektedir [1-7].

Bu yöntemler arasında kimyasal olarak solüsyon içinde kolloidal yarıiletken kuantum noktası üretimi, ucuzluğu ve çok miktarda nanoparçacığı kısa zamanda üretebilme imkanı ile ön plana çıkmaktadır. Kimyasal olarak solüsyon içerisinde kolloidal kuantum nokta üretiminde kuşatım ajanları sıklıkla kullanılmaktadır. Kuşatım ajanları topaklamayı önlemekte ve sol içindeki kuantum noktaların kararlı kalmasını sağlamaktadır. CdS ve ZnS kuantum noktaları etilalkol, metilalkol ve su gibi çeşitli çözücüler içinde ve thiophenolate, sodium polyphosphate, 1-thioglycerol ve polyvinylalcohol gibi farklı kuşatım ajanları kullanılarak üretilmektedir [7,11-13]. Kuantum nokta üretiminde kullanılan kuşatım ajanlarından biri olan 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPS) sahip olduğu özellikler sayesinde birçok farklı uygulamada kullanılabilir. MPS hem çeşitli taşıyıcı yüzeylerine veya film yüzeylerine tutunabilme hem de kuantum noktaları üretiminde kuşatım ajanı olarak kullanılabilir özelliğine sahiptir. MPS nin sahip olduğu thiol grubun II-VI grubu yarıiletken kuantum noktaların yüzeyi ile yüksek birleşme eğilimi [20] sayesinde kuantum noktası üretiminde kullanılmasını sağlamıştır. Yapılan çalışmalar neticesinde MPS ile yüksek verimli luminesans verebilen CdS ve ZnS kuantum noktalar üretilmiş ve üretilen kuantum noktaların boyutlarının kontrol edilebilmesini sağlamıştır [21-24]. MPS ile kuşatılarak üretilen CdS ve ZnS kuantum noktalar kimyasal solüsyon olarak biyolojik uygulamalarda [24,25] veya farklı matrislere katılarak (dop edilerek) ince film uygulamalarında kullanılmıştır [21,26].

MPS nin taşıyıcı ve film yüzeyine tutuna bilme özelliği farklı yöntemlerle üretilen nanoyapıların taşıyıcı veya film yüzeylerine yapıştırılmasında ara bağlaç olarak kullanılmasını sağlamıştır [27-29]. Bu türden uygulamalarda nanoyapıların yapışması istenen yüzey önce MPS ile kaplanmakta daha sonra nanoyapılar MPS ile kaplanmış yüzeye uygulanarak kaplama işlemi yapılmaktadır [27,30]. MPS nin nanoyapılı ince film uygulamalarında kullanımı verimli güneş pili yapımı, malzemelerin doğrusal olmayan optik özelliklerinin geliştirilmesi ve kuantum noktaların boyutlarının kontrol edilebilmesi gibi birçok faydalı sonuçlar verdiği görülmüştür [21,26,29]

MPS taşıyıcı veya film yüzeylerine tutunabilme özelliğini Si-O-Si bağları veya sahip olduğu thiol (SH) grubu sayesinde S-S bağları yapabilmesi ile sağlamaktadır [30-36]. MPS nin Si-O-Si bağları sadece yüzeye tutunma için değil diğer MPS molekülleri ile bağ yapıp bir matris yaratmak için kullanılmaktadır. MPS nin Si-O-Si bağları oluşturması sol-jel yöntemindeki tipik hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonu ile olur [31-33]. Dolayısı ile bu tür bir yöntemle üretilen yapıların (film veya matrislerin) sol-jel yöntemi ile üretildiği söylenebilir. Sol-jel üretim yöntemi diğer ince film kaplama yöntemlerine göre ucuzluğu ile ön plana çıkmaktadır. Farklı geometrilerde taşıyıcılara kolayca uygulanabilir olması nedeni ile de endüstri üretim boyutlarına ve seri üretime kolayca uygulanabilmektedir. Bu özellikleri sayesinde teknolojide önemli bir yer tutmaktadır. Bu nedenlerle yarı iletken nanoyapılar üretiminde kolloidal kimyanın ve sol-jel yönteminin bir arada kullanılması üretim kolaylığı bakımından son derece avantaj sağlamakta ve tek bir üretim metoduyla üç farklı formda (kolloid, toz ve ince film halinde) malzeme elde edilmesine imkan tanımaktadır. Bu tez çalışmasında yukarıda bahsedilen avantajlarından ötürü kolloidal kimya ve sol-jel yöntemini bir arada kullanarak tek bir üretim metoduyla kolloidal, toz ve kendiliğinden monte olan ince film halinde CdS ve ZnS kuantum noktaları üretmek amaçlanmıştır.

Kendiliğinden monte olabilen moleküllerin kompleks yapılar içinde kullanımı nanomalzeme teknolojisindeki bir çok gelişmenin temelini oluşturmaktadır [37]. Üretilen nanomalzemelerin istenen yüzeye kolaylıkla tutunması üretim kolaylığı ve ucuzluğunu beraberinde getirir. Bunun sonucu olarak kendiliğinden monte olabilen nanoyapılar ile ince film üretimi son zamanlarda aştırmacıların ilgi odağı olmuştur [30,36-39]. Kendiliğinden monte nanoyapılı ince filmlerin üretiminde en önemli

aşamalardan biri istenen amaca uygun bir ağ oluşturacak ve kaplanacak yüzeye tutunabilecek ajan molekülün seçimidir. Yukarıda bahsedilen özellikleri nedeniyle hem SiO_2 ağı oluşturabilen ve çeşitli taşıyıcı yüzeylerine tutunabilen hem de yarıiletken kuantum noktası üretiminde kullanılan MPS molekülü kendiliğinden monte olabilen yarıiletken nanoyapılı ince film üretimi için seçilmiştir.

SiO_2 başta optik filtreler ve güneş enerjisi alanları olmak üzere geniş kullanım alanı olan bir malzemedir [40,41]. Bir çok uygulamada SiO_2 matrisi içine yarı iletken nanoparçacıklar katılarak ince filmler üretilmiş ve bu filmlerden optoelektronik uygulamalar için olumlu sonuçlar elde edilmiştir [21,41,42]. Bu türden çalışmalar genelde üç üretim aşamasını içerir bunlardan biri yarı iletken nanoparçacıkların üretimi, bir diğeri SiO_2 solünün üretimi ve sonucu olarak ise bu iki malzemenin birleştirilip kaplanacak yüzeye uygulanmasıdır [21,41,42]. Bu tez çalışmasında ise tek bir üretim aşaması ile SiO_2 ağı içinde (MPS molekülerinin yapacağı Si-O-Si bağları ile) CdS veya ZnS kuantum noktaların üretimi ve başka bir matris içine katılmadan doğrudan cam yüzey üzerine kendiliğinden monte olabilen ince filmler elde edilmesi amaçlanmıştır.

Nanoboyutlu yarıiletkenlerin fiziksel özelliklerinin ısı işlem sıcaklığı ile değişimi konusu önemli bir çalışma alanıdır. Nanoboyutlu yarıiletkenlerin fiziksel özelliklerinin sıcaklıkla değişiminin en önemli nedenlerinden biri sıcaklık etkisi ile nanoparçacıkların ortalama tanecik boyutlarının değişmesidir. Bunun nedeni ise çoğu zaman sıcaklık etkisinin Ostwald olgunlaşmasına sebep olması ve küçük nanoparçacıkların bozularak daha büyük nanoparçacıklara dahil olmasıyla ortalama nanoparçacık boyutunun artmasıdır [4-7,43-50]. Isıl işlem ile kuantum noktaların boyutunun artırılabilmesi istenen amaca uygun büyüklükte kuantum noktası elde edilmesine olanak tanır. Literatür taramalarında yarıiletken nanoparçacıklar içeren kompozit ince filmlerin içindeki kuantum noktaların ısı işlem yöntemi ile büyütülmesi konusunda çalışmalar olmakla beraber bu büyüme sürecinin kinematiğine değinen çalışma sayısının çok az olduğu görülmüştür. Örneğin B. Bhattacharjee ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, SiO_2 içindeki ZnS kuantum noktalardan oluşan ince filmlerin içerdikleri kuantum noktaların boyutlarının ısı işlem ile Ostwald olgunlaşma sürecini açıklayan LSW teorisine göre difüzyon kontrollü büyüme sürecine uygun büyüdüğü gösterilmiştir [42]. Fakat boyut artışı ile ilgili süreç için gerekli olan aktivasyon enerjisi hesabı bu çalışmada yapılmamıştır.

Bu tez çalışmasında ısıtma işlemi ile SiO_2 ağından oluşan ince film içindeki kuantum noktaların boyutlarının kontrollü olarak büyütülmesi hedeflenmiştir. Bununla birlikte kuantum noktaların ince film içindeki büyüme kinetiğinin anlaşılabilmesi için Ostwald olgunlaşması sonucu olarak ortaya çıkacağı düşünülen boyut artışı için gerekli olan aktivasyon enerjisi hesapları da yapılacaktır.

Yapılan çalışmalar nanoboyuttaki yarıiletkenlerin optik özelliklerinin sıcaklıkla önemli ölçüde değiştiğini göstermiştir [3-7,52,53]. Optoelektronik sahasında sıklıkla kullanılan II-VI grubu yarıiletkenlerin optik sabitlerinin belirlenmesi, istenen amaca uygun malzeme yapımı için en önemli aşamalardan biridir. İçinde II-VI grubu yarıiletken nano yapılar barındıran kompozit ince filmlerin optik sabitlerinin belirlenmesi ile ilgili çalışmalar olmakla beraber ısıtma işlemi sonucu bu malzemelerin optik sabitlerindeki değişimlerin incelenmesi alanında henüz yeterince çalışma olmadığından bu konu önemli bir çalışma alanı olmaya devam etmektedir [54,55]. Ayrıca içinde II-VI grubu yarıiletken nano yapılar barındıran kompozit ince filmlerin optik sabitleri malzemelerin çeşitlerine, içindeki nanoparçacıkların boyutlarına ve miktarına göre önemli ölçüde değişebilmektedir. Bu nedenlerden ötürü, bu tez çalışmasında üretilen filmlerin optik sabitlerinin belirlenmesi ve ısıtma işlem sıcaklığının, filmlerin optik ve yapısal özelliklerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Yukarıdaki amaçları detaylı bir şekilde araştırmak üzere, bu tez çalışması giriş bölümü dahil toplam yedi bölümden oluşmaktadır.

Teorik inceleme başlığı altındaki ikinci bölümde, kuantum noktadaki fiziksel olayları anlayabilmek amacı ile küresel yarıiletken nanoparçacıklarda kuantum kuşatma etkisi açıklanmış ve nanoparçacıkların büyüme süreçleri başlığı altında Ostwald olgunlaşma süreci ve onu açıklayan LSW teorisinden bahsedilmiştir. Çalışmada ayrıca ısıtma işlem sıcaklığının filmlerin optik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bunun için NKD ölçüm cihazıyla filmlerin s (elektrik alanın gelme yüzeyine dik olduğu durum) ve p (manyetik alanın gelme yüzeyine dik olduğu durum) polarizasyonda geçirgenlik ölçümleri alınarak ve bu cihazın içindeki yazılım programı yardımıyla Drude-Lorentz modeline göre filmlerin kırma indisleri, söndürme katsayıları, dielektrik sabitlerinin gerçek ve sanal kısımlarını bulmak amaçlanmıştır. Bu nedenle teorik inceleme bölümünde optik sabitler arasındaki ilişkiler, s ve p polarizasyon durumları için ince film optiği konularında bilgiler verilmiş ve Drude-Lorentz modelinden bahsedilmiştir.

Üretim yöntemleri başlığı altındaki üçüncü bölümde, bu tez çalışmasında örneklerin üretilmesinde kullanılan kuşatım ajanı ile kuantum noktası üretimi ve sol-jel yöntemleri hakkında bilgiler verilmiştir.

Malzeme bilgisi ve kullanılan cihazlar başlığı altındaki dördüncü bölümde, MPS molekülünün, CdS ve ZnS bileşiklerinin temel fiziksel özelliklerinden bahsedilmiş, film kaplamalarında kullanılmış olan taşıyıcı hakkında bilgi verilmiştir. Ayrıca bu bölümde deneylerde kullanılan karakterizasyon cihazlarından ve deneysel parametrelerden bahsedilmiştir.

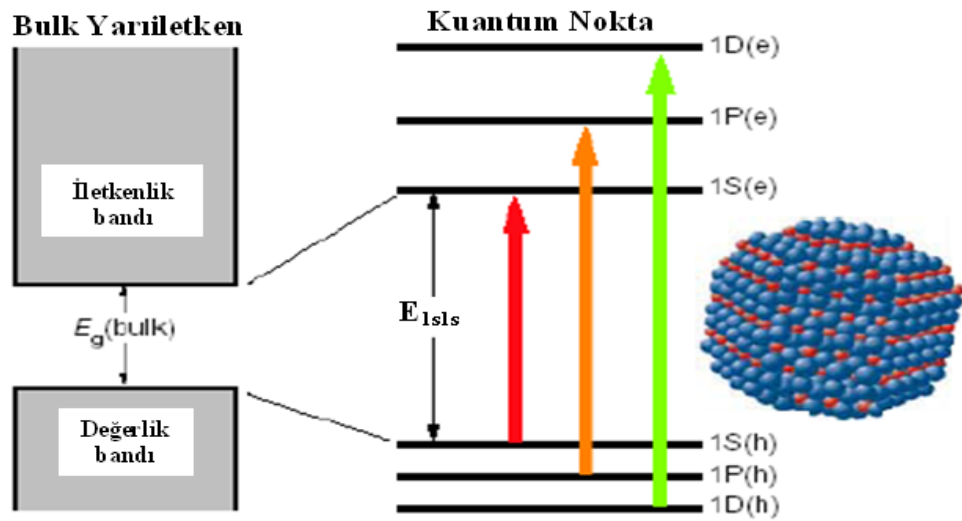
Bu tez çalışmasına ait deneysel sonuçlar bölüm 5'te verilmiştir. Sonuçlar ve öneriler başlığı altındaki altıncı bölümde ise, bu tez çalışmasına ait sonuçlara ve ileride bu konuda yapılacak çalışmalara yönelik önerilere yer verilmiştir.

2. TEORİ

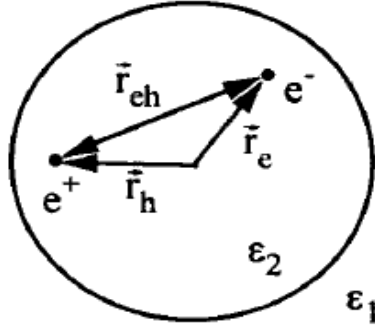
2.1 Küresel Yarıiletken Nanoparçacıklarda Kuantum Kuşatma Etkisi

Bulk malzemelerin boyutları eksiton Bohr yarıçapı boyutu ile kıyaslanabilecek kadar küçültülürse kuantum sınırlama etkisi görülmeye başlar. Kuantum noktalarda bu sınırlama her üç ortaganol boyutta da vardır. Bulk yarı iletkende değerlik bandında bulunan bir elektron yasak enerji band değerinden büyük bir enerji ile uyarılırsa iletkenlik bandına sıçrar ve bir eksiton oluşur. Kuantum noktada ise boyutlarının getirdiği sınırlamadan dolayı içinde oluşan bir eksiton kuantum noktası içerisinde hapis olmuştur. Bu durumda, kuantum noktasının enerji düzeyleri kuantum noktalarının ortalama yarıçapına bağlı olarak kesikli değerler alır (Şekil 2.1). Kuantum noktasının yarıçapının malzemenin bulk halinin eksiton Bohr yarıçapından küçük olduğu durum ($a_{Bohr} > R$) kuvvetli sınırlama durumu olarak adlandırılır. Kuantum nokta içinde kuvvetli sınırlama durumunda bulunan bir eksitonun hamiltoniyen operatörü aşağıdaki denklem ile verilir [3,5,6].

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{\epsilon_2 |\vec{r}_e - \vec{r}_h|} - U(r) \quad (2.1)$$



Şekil 2.1 : Bulk yarı iletkende yasak band enerjisi ve bir yarı iletken kuantum noktasında kesikli enerji düzeylerinin şematik gösterimi [56].



Şekil 2.2 : ϵ_2 dielektrik sabitli küresel yarıiletken bir nanoparçacığın ϵ_1 dielektrik sabitli başka bir ortam içinde bulunduğu durumda yarıiletken nanoparçacık içindeki elektron ve boşluk çiftinin konum vektörleri [3].

Burada m_e^* ve m_h^* elektron ve boşluğun etkin kütleleri, $\vec{r}_e$ ve $\vec{r}_h$ elektronun ve boşluğun konum vektörleri ve ϵ_2 ise yarı iletken kuantum noktanın dielektrik sabitidir (Şekil 2.2). (2.1) denkleminde, hamiltoniyen, sırasıyla, elektron kinetik enerjisini, boşluğun kinetik enerjisini, elektron ve boşluk arasındaki Coulomb çekim potansiyel enerjisidir. $U(r)$ ise kuantum nokta içinde birbirinden bağımsız olabilen elektron ve boşluk hareketinden dolayı Coulomb çekim potansiyel enerjisine gelen ek terimdir. (2.1) denklemi ile gösterilen hamiltoniyenin çözümü sonucunda kuvvetli kuşatım durumundaki bir parçacığın 1s-1s geçiş enerjisi hesaplanabilir [3,5,6].

Hamiltoniyenin ilk iki teriminin çözümü, sonsuz derinlikteki küresel kuyunun içindeki parçacık için Schrödinger denkleminin çözülmesi ile bulunur. Böyle bir kuyunun içindeki parçacık için dalga fonksiyonu [6];

$$\Psi_{nlm}(r) = \frac{C_n}{r} \sin\left(\frac{n\pi r}{R}\right) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.2)$$

şeklinde ifade edilir. Burada n baş kuantum sayısı, C_n bir sabit, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ küresel harmonik ve R ise küresel kuyunun yarıçapıdır. Schrödinger denklemi $n = 1, l = 0, m = 0$ dalga fonksiyonu için yazılıp ($H\Psi_{100} = E_1\Psi_{100}$) çözülürse sonsuz küresel kuyu içinde bulunan bir elektronun ve boşluğun kinetik enerjisi sırası ile [6];

$$E_e = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e^* R^2} \quad (2.3)$$

$$E_h = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_h^* R^2} \quad (2.4)$$

olur. Hamiltoniye üçüncü terim olan Coulomb çekim potansiyel enerjisi (E_C) kuantum mekaniğinin pertürbasyon yöntemi ile bulunur [6].

$$E_C = \int \Phi^*(\vec{r}_e, \vec{r}_h) \frac{-e^2}{\epsilon_2 |\vec{r}_e - \vec{r}_h|} \Phi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) d^3 r_e d^3 r_h \quad (2.5)$$

(2.5) denklemlerinde $\Phi(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$ elektron boşluk çiftinin dalga fonksiyonudur. Bu fonksiyon elektron ve deliğin dalga fonksiyonlarının çarpımı ile ($\Phi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = \Psi(\vec{r}_e)\Psi(\vec{r}_h)$) bulunur. $\Phi(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$ dalga fonksiyonu $n=1$, $l=0$ ve $m=0$ için [6] ;

$$\Phi_{100}(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = |C_1|^2 \frac{1}{4\pi r_e r_h} \sin\left(\frac{\pi r_e}{R}\right) \sin\left(\frac{\pi r_h}{R}\right) \quad (2.6)$$

şeklinde. (2.6) denklemi ve $1/|\vec{r}_e - \vec{r}_h| = 1/\sqrt{r_e^2 + r_h^2 - 2r_e r_h \cos \theta}$ ifadesi (2.5) integralinde yerine konarak küresel koordinatlarda integral çözülürse [6];

$$E_C = -(0,893) \frac{R|C_1|^4 e^2}{2\epsilon_2} \quad (2.7)$$

bulunur. $|C_1|^4$ katsayısı için $\Phi_{100}(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$ dalga fonksiyonu normalizasyonu ($\int \Phi^*(\vec{r}_e, \vec{r}_h) \Phi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) d^3 r_e d^3 r_h = 1$) yapılırsa $C_1 = 4/R^2$ bulunur [6]. Bu durumda;

$$E_C = -(1,786) \frac{e^2}{\epsilon_2 R} \quad (2.8)$$

olur. Son terim olan $U(r)$ elektromanyetik teorelinin sınır değer problemlerinin çözüm yöntemlerinin kullanılması ile bulunabilir. ϵ_2 dielektrik sabitli küresel yarıiletken bir nanoparçacığın ϵ_1 dielektrik sabitli başka bir ortam içinde bulunduğunu ve

yarıletken nanoparçacık içinde bulunan elektronun nanoparçacık dışına çıkarak bir polarizasyon enerjisinin oluşmasına neden olduğunu düşünelim (Şekil 2.2). Elektronun nanoparçacık içinde ($r_e \langle R$) ve dışında bulunması ($r_e \rangle R$) durumları için elektriksel potansiyeller yazılır ve bunlar $r_e = R$ sınır şartı için çözülürse [6];

$$U(r) = \sum_{l=0}^{\infty} \left[\frac{(\varepsilon' - 1)}{\varepsilon_2 (\varepsilon' l + l + 1R)} (l+1) \left(\frac{r}{R} \right)^{2l} \right] \frac{e^2}{2} \quad (2.9)$$

sonucuna ulaşılır burada $\varepsilon' = \varepsilon_2 / \varepsilon_1$ dir. (2.9) denklemindeki serinin çözümü için nümerik yöntemler kullanılmıştır ve çözüm;

$$U(r) = 0.248 \frac{e^4}{2\varepsilon_2^2 \hbar^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)^{-1} \quad (2.10)$$

şeklinde bulunmuştur. Kuvvetli kuşatım durumundaki bir parçacığın 1s-1s geçiş enerjisi (2.3),(2.4),(2.8) ve (2.10) denklemleri gösterilen enerji değerlerinin toplamıdır [6];

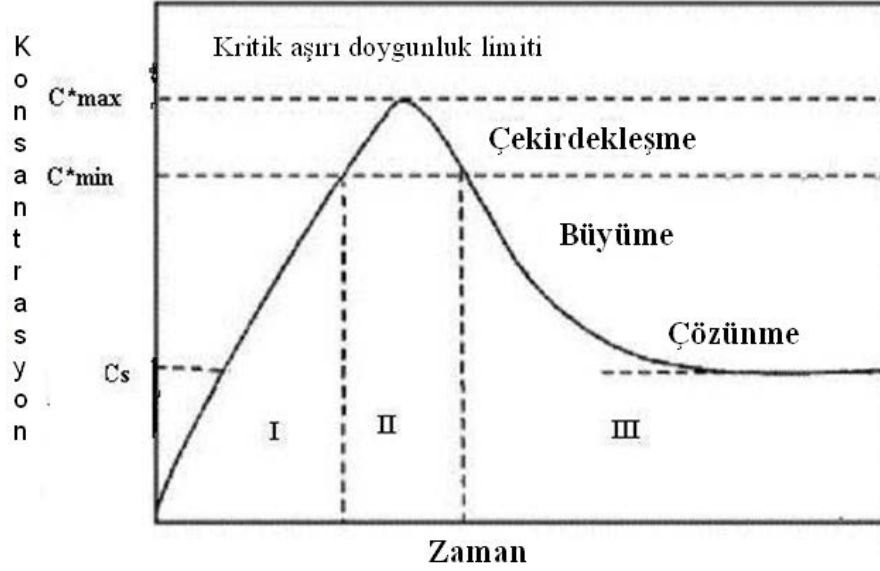
$$E_{1s1s} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.786e^2}{\varepsilon_2 R} - 0.248 \frac{e^4}{2\varepsilon_2^2 \hbar^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)^{-1} \quad (2.11)$$

şeklinde verilir. Yukarıdaki denklemde E_g bulk halindeki yasak enerji band ve R nanoparçacığın yarıçapıdır. Kuvvetli kuşatma durumunda bulunan bir eksitonun taban durum enerjisini veren (2.11) bağıntısının ikinci ve üçüncü enerji terimleri L. Brus tarafından analitik yöntemler kullanılarak elde edilmiş [57-59] ve son terim ise Y. Kayanuma tarafından nümerik yöntem yardımıyla hesaplanmıştır [60,61].

2.2 Nanoparçacıkların Büyüme Süreçleri

Bir nanoparçacık, çekirdekleşme ve onu takip eden büyüme süreciyle oluşur. La Mer ve arkadaşlarının kolloidlerin ve dolayısı ile sıvı ortam içinde üretilen nanoparçacıkların oluşum süreçlerini anlayabilmek için doymuş kükürt çözeltisi ile yaptıkları çalışmalar bu konudaki öncü çalışmalardır [62]. La Mer ve arkadaşları bu çalışmaların sonucunda çekirdekleşme ve büyüme için bir diyagram oluşturdular. La Mer diyagramı olarak anılan bu diyagrama göre (Şekil 2.3) monomer

konsantrasyonunun (La Mer ve arkadaşlarının çalışmasında kükürt) zamanla hızlıca artıp doyuma ulaşması ile kısa sürede çok sayıda çekirdek oluşur. Çekirdekleşme ve onu takip eden büyümenin hızı zamanla monomer konsantrasyonundaki düşüş nedeni ile yavaşlar. Zaman ilerledikçe çekirdekleşme sona ererken yavaş adımda ilerleyen büyüme süreci devam eder [7].



Şekil 2.3 : La Mer diyagramı [62].

Yeterince uzun ısıtma sürelerinde ortamda bulunan ve nanoparçacıkların büyümesi için kullanılan monomerler nanoparçacıklar tarafından hemen hemen tüketilir ve Ostwald olgunlaşma süreci olarak adlandırılan evre başlar. Bu süreçte küçük nanoparçacıklardan ayrılan monomerler ortamda difüzyon yoluyla büyük nanoparçacıklara bağlanırlar. Küçük nanoparçacıkların büyük nanoparçacıklara göre termodinamik bakımdan daha az kararlı olması bu sürecin başlıca nedenidir [6]. Ostwald olgunlaşma süreci için 1961 yılında Lifshitz ve Slyozov'un [63] ve yine aynı yılda Wagner'in [64] yaptığı çalışmalarla LSW teorisi olarak adlandırılan teorik bir model oluşturulmuştur [7].

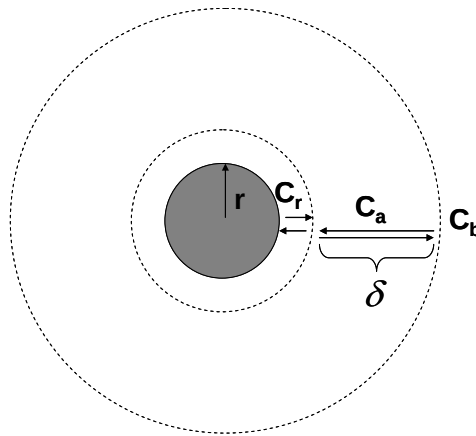
2.2.1 LSW teorisi

LSW teorisi bazı varsayımlara dayanır. Bu varsayımlara göre [7];

- Parçacıklar doymuş bir ortamda küresel şekildedir.
- Toplam kütle korunur.

- Çekirdekleşmenin ve topaklanmanın ihmaledelebilir düzeyde olduğu kabul edilir.
- Küresel parçacık dağılımının sadece yarıçapa göre karakterize edildiği varsayılır.

Çekirdekleşme ve büyüme difüzyon ile gerçekleşmektedir. Difüzyon yöneten kurallar Adolf Fick tarafından verilmiştir. Bu kurallar, Fick'in birinci kuralı ve Fick'in ikinci kuralıdır. Fick'in birinci kuralı konsantrasyon değişiminden kaynaklanan akıyı, ikinci Fick kuralı ise konsantrasyonun zamanla nasıl değiştiğini tanımlar.



Şekil 2.4 : Büyüme sürecindeki küresel bir parçacığın etrafındaki küresel difüzyon tabakasının şematik gösterimi.

δ kalınlıklı küresel bir difüzyon tabakasından geçen akı (Şekil 2.4) için yarıçapın x olduğu andaki akı değeri Fick'in birinci yasasına göre

$$J = D4\pi r^2 \frac{dC}{dx} \quad (2.12)$$

ile ifade edilebilir [7]. Burada D difüzyon sabiti, C ise monamer konsantrasyonudur. Difüzyonla büyüme süreci için monomerlerin (parçacığı oluşturan yapılar) parçacık dışındaki konsantrasyonu (aşırı doymuş çözelti için malzemenin bulk solüsyon hali olarak kabul edilir) C_b ve parçacık ara yüzeydeki konsantrasyonu C_a olsun (Şekil 2.4); parçacığı oluşturan yapıların δ kalınlıklı bir küresel difüzyon tabakasından parçacık ara yüzeyine difüzyonu durumu için (2.12) denkleminin uygun limitlerde integrali alınır;

$$J \int_r^{r+\delta} \frac{dx}{x^2} = 4\pi D \int_{C_a}^{C_b} dC \quad (2.13)$$

$$J = \frac{4\pi D(C_b - C_a)r(r + \delta)}{\delta} \quad (2.14)$$

olur [7]. Parçacık yüzeyinde monomer eklenmesi ve monomer çözünmesi reaksiyonları vardır. Parçacık yüzeyine monomer eklenmesini pozitif yönde monomer çözünmesini ise negatif yönde akı olarak kabul edersek parçacık yüzeyindeki reaksiyondan kaynaklanan net akı;

$$J = 4\pi r^2 K_d (C_a - C_r) \quad (2.15)$$

şeklinde ifade edilir [7]. Burada K_d birinci dereceden reaksiyon hızı sabittir. C_r ise parçacığın yarıçapının r olduğu durumdaki çözünürlüğüdür. Bu akı doymuş solüsyondan parçacık ara yüzeyine doğru olan ve denklem (2.14) ile gösterilen akıya eşittir. C_a 'yı tespit etmek zor olduğu için çözümün içinde olmaması gerekir. Bunu sağlamak için (2.14) ve (2.15) denklemleri kullanılarak;

$$J = \frac{4\pi D r \left(1 + \frac{r}{\delta}\right) (C_b - C_r)}{\left(1 + \frac{D}{r K_d} \left(1 + \frac{r}{\delta}\right)\right)} \quad (2.16)$$

elde edilir [7]. V_m molar hacim olmak üzere parçacık içindeki atom sayısı $N = 4\pi r^3 / 3V_m$ ise;

$$J = \frac{d}{dt} \left(\frac{4\pi r^3}{3V_m} \right) \quad (2.17)$$

$$\frac{dr}{dt} = \frac{J V_m}{4\pi r^2} \quad (2.18)$$

olur. Denklem (2.16) ve (2.18) den;

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D \left(1 + \frac{r}{\delta} \right) (C_b - C_r) V_m}{r \left(1 + \frac{D}{r K_d} \left(1 + \frac{r}{\delta} \right) \right)} \quad (2.19)$$

sonucuna varılır [7]. Denge durumuna eğilimi ifade eden Gibb's-Thompson eşitliğine göre $((2\eta V_m / rRT) \ll 1$ şartı için);

$$C_r = C_\infty \exp\left(\frac{2\eta V_m}{rRT}\right) \approx C_\infty \left(1 + \frac{2\eta V_m}{rRT}\right) \quad (2.20)$$

$$C_b = C_\infty \exp\left(\frac{2\eta V_m}{r_b RT}\right) \approx C_\infty \left(1 + \frac{2\eta V_m}{r_b RT}\right) \quad (2.21)$$

şeklinde verilir [7]. Burada C_∞ malzemenin düz bulk haldeki konsantrasyonu, η ara yüzey serbest enerjisi, T sıcaklık ve R evrensel gaz sabitidir. Difüzyon tabakasının mikron mertebesinde olmasından dolayı nanoparçacık için $r \ll \delta$ durumu göz önünde bulundurularak denklem (2.20) ve (2.21) denklem (2.19) da kullanılırsa;

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2\eta V_m^2 C_\infty}{RT(1/D + 1/K_d r)} \frac{(1/r_b - 1/r)}{r} \quad (2.22)$$

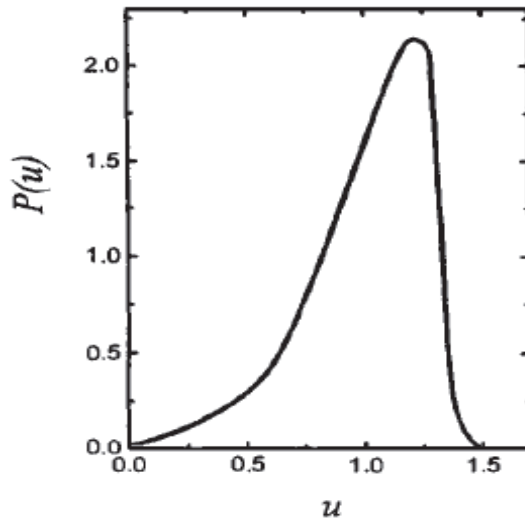
elde edilir [7]. Yavaş adımlarla ilerleyen difüzyon süreci için denklem (2.22), $D \ll K_d r$ durumuna göre yeniden düzenlenir ve bu durum difüzyon kontrolü büyüme süreci olarak adlandırılır. Bu durumda;

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2\eta D V_m^2 C_\infty}{RT} \frac{(r/r_b - 1)}{r^2} = K_D (r/r_b - 1)/r^2 \quad (2.23)$$

olur. Burada $K_D = \frac{2\eta D V_m^2 C_\infty}{RT}$ dır. LSW teorisine göre sistemin toplam kütlesi korunuyorsa r/r_b oranı sabittir. r_b değeri kritik yarıçap olarak adlandırılır. $r < r_b$ ise zamanla parçacık boyutunda küçülme, $r > r_b$ ise zamanla parçacık boyutunda büyüme olur. $r = r_b$ durumu ise parçacık boyutunun zamanla sabit kaldığı durumdur [7]. Ostwald olgunlaşması sürecindeki birçok nanoparçacıktan oluşan bir sistem düşünersek bu sistemdeki parçacıkların büyüklüklerine göre olan dağılım

$$P(u) = 3^4 2^{-5/3} e u^2 (u+3)^{-7/3} \left(\frac{3}{2} - u \right)^{-11/3} \exp \left[\left(\frac{2}{3} u - 1 \right)^{-1} \right] \quad (2.24)$$

şeklinde (denklem (2.24)) ifade edilen Lifshitz-Slyozov dağılım fonksiyonu ile verilir [5]. Lifshitz-Slyozov dağılımında r_b değeri ortalama parçacık boyutunu gösterir ve burada $u = r/r_b$ dir. Bu dağılım ortalama parçacık boyutuna göre asimetrik bir dağılım olup tepe noktası ortalama yarıçapın yaklaşık 1,13 katına karşılık gelir ve ortalama nanoparçacık yarıçapının bir buçuk katından daha büyük yarıçaplı bir nanoparçacık bu dağılım içinde bulunamaz (Şekil 2.5) [6].



Şekil 2.5 : Lifshitz-Slyozov dağılım fonksiyonunun grafiği [5].

$r/r_b = \text{sabit}$ ve r_b değerinin ortalama parçacık boyutunu gösterdiği ($r_b = R$) göz önüne alınarak denklem (2.23) den ortalama parçacık boyutunun zamana bağlı ifadesi

$$R^3 - R_0^3 = Kt \quad (2.25)$$

şeklinde elde edilir. Burada R_0 nanoparçacıkların $t = 0$ anındaki ortalama yarıçap değeridir. K (olgunlaşma oranı) ise;

$$K = \frac{8\eta D V_m^2 C_\infty}{9RT} \quad (2.26)$$

ile verilir [7]. Denklem (2.26) daki D difüzyon katsayısı sıcaklığa bağlı bir niceliktir. Difüzyon katsayısı Arrhenius bağıntısı ile verilir. Bu bağıntıya göre difüzyon katsayısı;

$$D = D_0 e^{-\frac{Q_d}{RT}} \quad (2.27)$$

şeklinde ifade edilir. Burada D_0 sıcaklıktan bağımsız bir katsayı, Q_d ise difüzyonun aktivasyon enerjisidir ve bir mol atomun difüzyon hareketi yapabilmesi için gerekli olan enerji olarak düşünülebilir. Aktivasyon enerjisinin birimi olarak genellikle kJ/mol kullanılır.

2.3 Optik Sabitler ve Aralarındaki İlişkiler

İzotropik bir ortam için Maxwell denklemleri,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon} \quad (2.28)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.29)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.30)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu\sigma\vec{E} + \mu\epsilon\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (2.31)$$

şeklinde yazılabilir [65]. Burada $\vec{E}$, elektrik alan vektörü; $\vec{B}$, manyetik alan vektörü; ρ , yük yoğunluğu; μ , manyetik geçirgenlik; ϵ , dielektrik sabiti ve σ , iletkenliktir. İletken olmayan ortamda ($\sigma = 0$), (2.30) ve (2.31) denklemlerinin rotasyoneli alınır,

$$\nabla^2 \vec{B} - \mu\epsilon\frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} = 0 \quad \nabla^2 \vec{E} - \mu\epsilon\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (2.32)$$

olur. Bu denklemler,

$$\nabla^2 f = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} \quad (2.33)$$

şeklindeki v hızıyla ilerleyen klasik dalga denklemi biçimindedir [65]. Buradan bir madde ortamında elektromanyetik dalgaların hızı,

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon\mu}} \quad (2.34)$$

elde edilir. Bir elektromanyetik dalga'nın boşluktaki hızının madde içindeki hızına oranına (n) mutlak kırma indisi denir.

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon\mu}{\epsilon_0\mu_0}} \quad (2.35)$$

Burada ϵ_0 , boşluğun dielektrik sabiti ve μ_0 , boşluğun manyetik geçirgenliğidir.

Denklem (2.35) den kırma indisinin malzemenin dielektrik sabitine ve manyetik geçirgenliğine bağlı olduğu görülür. Maddelerin çoğunda μ katsayısı μ_0 değerine çok yakın olup frekansa bağımlılığı önemsizdir. Bu durum gözönüne alınarak denklem (2.35) den;

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_0}} \quad (2.36)$$

şeklinde ifade edilebilir. Hesaplama kolaylığı açısından her malzemenin dielektrik katsayısı, boşluğun dielektrik katsayısına göre oranlanır ($\epsilon = \epsilon_0\epsilon_r$) ve ortaya çıkan yeni katsayıya bağlı dielektrik sabiti (ϵ_r) denir ve denklem (2.36) dan;

$$n = \sqrt{\epsilon_r} \quad (2.37)$$

elde edilir. Maddenin dielektrik sabiti frekansa bağımlıdır. Bu, kırma indisinin frekansa ve dolayısıyla da dalgaboyuna bağımlı olduğunu gösterir. Frekansa bağlı olarak zamanla değişen bir elektrik alana maruz kalan malzemelerin dielektrik sabitlerindeki değişimde genelde elektrik alan şiddetindeki değişme göre geçikmeler

gözlenir ve bu durum bir faz farkına neden olur. Bu nedenle dielektrik sabitini kompleks bir fonksiyon olarak ifade etme zorunluluğu doğar.

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (2.38)$$

Burada ε' ve ε'' sabitleri kompleks dielektrik fonksiyonunun ($\tilde{\varepsilon}$) sırasıyla gerçekte ve sanal kısımlarıdır. Kompleks kırma indisi ise;

$$\tilde{N} = n + ik \quad (2.39)$$

şeklinde ifade edilir. Burada n kırma indisinin gerçekte kısmı k ise söndürme katsayısıdır. Denklem (2.37) den;

$$\tilde{N} = \sqrt{\tilde{\varepsilon}} \quad (2.40)$$

olur. Denklem (2.38), (2.39) ve (2.40) kullanılarak dielektrik sabitlerinin gerçekte ve sanal kısımları sırasıyla

$$\varepsilon' = n^2 - k^2 \quad (2.41)$$

$$\varepsilon'' = 2nk \quad (2.42)$$

şeklinde verilir. Denklem (2.41) ve (2.42) den kırma indisi ve söndürme katsayısı ise sırasıyla;

$$n = \left[0.5(\sqrt{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2} + \varepsilon') \right]^{1/2} \quad (2.43)$$

$$k = \left[0.5(\sqrt{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2} - \varepsilon') \right]^{1/2} \quad (2.44)$$

şeklinde ifade edilir.

2.4 İnce Film Optiği

Bu bölümde n_s kırma indisli bir taşıyıcı üzerinde bulunan d kalınlıklı n kırma indisli bir dielektrik ince filme gelen ışık durumu için (Şekil 2.6) inceleme yapılacaktır (bu bölüm kaynak [66]'dan aktarılabacaktır). İşlem basitliğini sağlamak için kırma indisinin gerçekte kısmı kullanılmış ve taşıyıcı kalınlığı sonsuz alınmıştır (Tez

çalışmasında ise kırma indisin sanal kısmı da (söndürme katsayısı) kullanılmış ve taşıyıcının gerçek kalınlığı alınmıştır.)

İki ortamı ayıran sınırdaki yansıyan ve geçen ışığın genliğinin hesaplanması, Maxwell eşitliklerinin sınır koşullarına uygulanması ile yapılır. Sınır koşulları uyarınca hem elektrik ($\vec{E}$) hem de manyetik ($\vec{H} = \mu^{-1}\vec{B}$) alanların teğetsel bileşenleri sınırları geçerken süreklidir.

Elektrik alanın gelme yüzeyine dik olduğu durum gözönüne alınırsa (s polarizasyon). Bu durum Şekil 2.6’da gösterilmiştir.

I sınırında:

$$E_I = E_{il} + E_{rl} = E_{tl} + E'_{rII} \quad (2.45)$$

Burada kullanılan alt indislerden, i ; gelen, r ; yansıyan, t ; geçen, I; I. sınır ve II; II. sınırdaki elektromanyetik dalgayı temsil etmektedir. E'_{rII} ; II. sınırdan yansıyıp I. sınıra gelen dalgaın elektrik alan bileşenidir. Manyetik olmayan ortamda kırma indisi ve birim yayılma vektörüyle ($\vec{K}$) elektrik ve manyetik alanları birbirine bağlayan

$$\vec{H} = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n \vec{K} \times \vec{E} \quad (2.46)$$

bağıntısından yararlanarak,

$$H_I = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} (E_{il} - E_{rl}) n_0 \cos \alpha_0 = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} (E_{tl} - E'_{rII}) n \cos \alpha \quad (2.47)$$

elde edilir. Burada n_0 , havanın kırma indisidir.

II sınırında:

$$E_{II} = E_{iII} + E_{rII} = E_{tII} \quad (2.48)$$

$$H_{II} = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} (E_{iII} + E_{rII}) n \cos \alpha = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} E_{tII} n_s \cos \alpha_s \quad (2.49)$$

olur.

Bu faz farkı ϕ ise

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \left(\frac{n(\overline{AB} + \overline{BC}) - n_0 \overline{AD}}{2} \right) = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{n(2d/\cos \alpha) - n_0(2d \tan \alpha \sin \alpha_0)}{2} \quad (2.50)$$

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} nd (1 - n_0^2 \sin^2 \alpha_0 / n^2) / \cos \alpha = \frac{2\pi}{\lambda} nd \cos^2 \alpha / \cos \alpha = \frac{2\pi}{\lambda} nd \cos \alpha \quad (2.51)$$

olur [67]. Burada, α_0 , gelme açısı; α , kırma açısıdır. Bu durumda;

$$E_{\Pi} = E_{\Pi} e^{-i\phi} \quad (2.52)$$

$$E_{r\Pi} = E'_{r\Pi} e^{+i\phi} \quad (2.53)$$

olur. (2.48) ve (2.49) denklemlerinden,

$$E_{\Pi} = E_{\Pi} e^{-i\phi} + E'_{r\Pi} e^{+i\phi} \quad (2.54)$$

$$H_{\Pi} = (E_{\Pi} e^{-i\phi} - E'_{r\Pi} e^{+i\phi}) \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n \cos \alpha \quad (2.55)$$

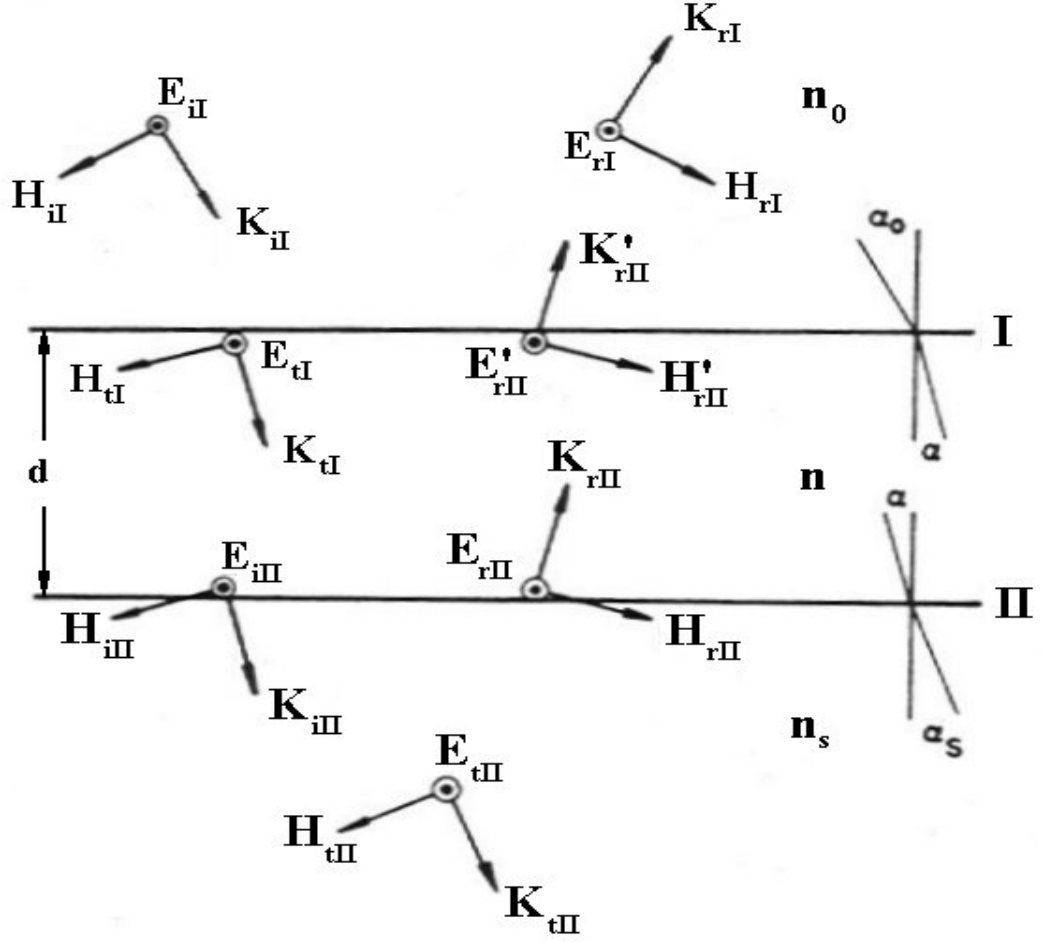
elde edilir. (2.54) ve (2.55) denklemlerinden E_{Π} ve $E'_{r\Pi}$ çözülüp, (2.45) ve (2.47) denklemlerinde yerine konulursa;

$$E_I = E_{\Pi} \cos \phi + \frac{H_{\Pi} (i \sin \phi)}{\gamma_I} \quad (2.56)$$

$$H_I = E_{\Pi} \gamma_I (i \sin \phi) + H_{\Pi} \cos \phi \quad (2.57)$$

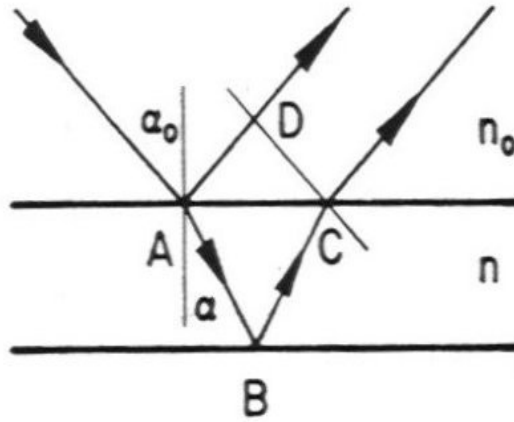
elde edilir. Burada $\gamma_I = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n \cos \alpha$ şeklindedir.

Manyetik alanın gelme düzlemine dik olduğu durum gözönüne alınırsa (p polarizasyon) bu kez $\gamma_I = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n / \cos \alpha$ olmak üzere, benzer denklemler elde edilir [66].



Şekil 2.6 : K yayılma vektörüne sahip s polarizasyonlu elektromanyetik bir dalganın ince bir dielektrik tabakadan (ince film) geçme ve yansıma durumları gösterilmiştir [67].

İnce tabakayı bir kez geçen dalga, Şekil 2.7’de gösterilen yol farkının neden olduğu faz farkının yarısı kadar faz farkına uğrar.



Şekil 2.7 : Yol farkı [67].

2.4.1 Transfer matris

Bir veya daha çok sayıda katmandan oluşan ince film sistemleri için transfer matris yöntemi ile yansıma ve geçme katsayıları hesaplanabilir. (2.56) ve (2.57) denklemlerini matris gösteriminde yazarsak

$$\begin{bmatrix} E_I \\ H_I \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \phi & (i \sin \phi)/\gamma_I \\ \gamma_I (i \sin \phi) & \cos \phi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{II} \\ H_{II} \end{bmatrix} \quad (2.58)$$

veya

$$\begin{bmatrix} E_I \\ H_I \end{bmatrix} = M_I \begin{bmatrix} E_{II} \\ H_{II} \end{bmatrix} \quad (2.59)$$

elde edilir. Burada karakteristik M_I matrisi, ardışık iki sınırdaki alanları birbirine bağlar. Her biri belirli bir n ve ϕ değerine sahip tabakaların sayısı p ise, ilk ve son sınırlar,

$$\begin{bmatrix} E_I \\ H_I \end{bmatrix} = M_I M_{II} \dots M_p \begin{bmatrix} E_{(p+1)} \\ H_{(p+1)} \end{bmatrix} \quad (2.60)$$

ile birbirlerine bağlıdır. Burada,

$$M = M_I M_{II} \dots M_p = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix} \quad (2.61)$$

matrisine transfer matrisi denir. $\gamma_0 = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_0 \cos \alpha_0$ ve $\gamma_s = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} n_s \cos \alpha_s$ alınarak, (2.59) denklemi, (2.45), (2.47), (2.48) ve (2.49) denklemlerinden yararlanılarak yeniden düzenlenirse,

$$\begin{bmatrix} (E_{II} + E_{rI}) \\ (E_{II} - E_{rI})\gamma_0 \end{bmatrix} = M_I \begin{bmatrix} E_{II} \\ E_{II}\gamma_s \end{bmatrix} \quad (2.62)$$

elde edilir.

Yansıma (r) ve geçme (t) katsayılarını bulmak için,

$r = \frac{E_{rl}}{E_{il}}$ ve $t = \frac{E_{dl}}{E_{il}}$ alınıp (2.62) ifadesi kullanılarak,

$$1 + r = m_{11}t + m_{12}\gamma_s t \quad (2.63)$$

ve

$$(1 - r)\gamma_0 = m_{21}t + m_{22}\gamma_s t \quad (2.64)$$

elde edilir. Sonuç olarak,

$$r = \frac{\gamma_0 m_{11} + \gamma_0 \gamma_s m_{12} - m_{21} - \gamma_s m_{22}}{\gamma_0 m_{11} + \gamma_0 \gamma_s m_{12} + m_{21} + \gamma_s m_{22}} \quad (2.65)$$

ve

$$t = \frac{2\gamma_0}{\gamma_0 m_{11} + \gamma_0 \gamma_s m_{12} + m_{21} + \gamma_s m_{22}} \quad (2.66)$$

bulunur [66]. Farklı sayıda tabakadan oluşan ince filmler için yansıma ve geçme katsayısı, her tabakanın transfer matrisinin hesaplanıp birbirleriyle çarpılarak bulunan çarpım matrisin elamanlarının (2.65) ve (2.66) bağıntılarında yerine konması sonucunda elde edilir

2.4.2 Yansıtma ve geçirgenlik

Poynting vektörü,

$$\vec{S} = v^2 \varepsilon \vec{E} \times \vec{B} \quad (2.67)$$

şeklindedir. Bu, enerjinin izotropik ortamlarda dalga yayılma doğrultusunda aktığı varsayımı ile, büyüklüğü, kendisine dik bir yüzeyin birim alanından geçen güçtür. Poynting vektörünün büyüklüğünün zamana göre ortalama değerine ışıma şiddeti denir ve

$$I = \frac{v\varepsilon}{2} E_0^2 \quad (2.68)$$

ile verilir [65]. Yansıyan şiddetin gelen şiddete oranı yansımadır ve

$$R = \frac{I_R}{I_I} = \left(\frac{E_{0R}}{E_{0I}} \right)^2 = |r|^2 \quad (2.69)$$

ile verilir. Geçen şiddetin gelen şiddete oranı ise geçirgenliktir ve

$$T = \frac{I_T}{I_I} = \frac{v_2 \epsilon_2}{v_1 \epsilon_1} \left(\frac{E_{0T}}{E_{0I}} \right)^2 = \frac{n_2}{n_1} |t|^2 \quad (2.70)$$

şeklindedir [65].

2.5 Drude-Lorentz Modeli

Dipol osilatörü modeli olan Drude-Lorentz modeli malzemelerin genel optik özelliklerini anlamak için kullanılır ve bu konuda çok başarılı olduğu kanıtlanmıştır [68,69]. Drude-Lorentz modeli Lorentz ve Drude modellerinin birleşiminden oluşur. Bir dielektrik malzeme içindeki hem bağlı yüklerin hem de serbest yüklerin uygulanan dış elektrik alana verdiği cevap sonucu malzemenin kompleks dielektrik sabiti Drude-Lorentz modeline göre;

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{\omega_{pj}^2}{\omega_{0j}^2 - \omega - i\gamma_j \omega} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma \omega} \quad (2.71)$$

bağıntısı ile buluna bilir. Burada ϵ_∞ dielektrik fonksiyonunun yüksek frekans limit değeri, γ sönüm katsayısı, ω açısal frekans ve ω_p ise plazma frekansıdır Bu bağıntıyı anlayabilmek için Drude ve Lorentz bağıntılarının incelemek gerekir. Bu bölüm kaynak [68] ve [69]'dan yararlanılarak aktarılacaktır.

2.5.1 Lorentz modeli

Bir dielektrik malzemeye dışarıdan elektrik alan uygulandığında malzemenin içinde dipolmomentler oluşur. Birim hacimdeki dipolmoment miktarına polarizasyon denir ve polarizasyon vektörü

$$\vec{P}_{Toplam} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (2.72)$$

şeklinde gösterilir. Burda χ_e malzemenin suseptibilitesidir.

Dielektrik malzeme içindeki bağlı elektronların bir dış elektrik alandaki davranışını Lorentz modelini kullanarak inceliyebiliriz. Dielektrik fonksiyonun klasik modellenmesinde kullanılan Lorentz modeli sönümlü harmonik osilatör kümelerinden oluşur. q yüklü ve m kütleli bir harmonik osilatör $E(t) = E_0 e^{-i\omega t}$ şeklindeki bir elektrik alan ile uyarılırsa hareket denklemi;

$$m\ddot{r} + m\gamma\dot{r} + m\omega_0^2 r = qE(t) \quad (2.73)$$

şeklinde verilir. Burada ω_0 rezonans frekansı ve γ sönüm katsayısıdır. $r = r_0 e^{-i\omega t}$ alınır (2.73) denkleminin çözümünden;

$$\vec{r} = \frac{q}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \vec{E} \quad (2.74)$$

elde edilir. Birim hacimde N tane katkı yapan yük varsa polarizasyon;

$$\vec{P} = Nq\vec{r} = \frac{Nq^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \vec{E} \quad (2.75)$$

olur. Osilatörlerin yüksek frekanstaki polarizasyonları için bir arka plan suseptibilitesi tanımlanır (χ_∞) ve bundan kaynaklanan arka plan polarizasyon terimi;

$$\vec{P}_b = \epsilon_0 \chi_\infty \vec{E} \quad (2.76)$$

şeklinde ifade edilir. Toplam polarizasyon terimi denklem (2.75) ve (2.76) dan;

$$\vec{P}_{Toplam} = \vec{P}_b + \vec{P} = \epsilon_0 \chi_\infty \vec{E} + \frac{Nq^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \vec{E} \quad (2.77)$$

elde edilir. Elektrik deplasman vektörü,

$$\vec{D} = \epsilon_0 \tilde{\epsilon} \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}_{Toplam} \quad (2.78)$$

ile verilir. Bu durumda denklem (2.76) ve (2.77) den kompleks dielektrik fonksiyonu;

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (2.79)$$

olur. ε_{∞} dielektrik fonksiyonunun yüksek frekans limit değeridir ve $\varepsilon_{\infty} = 1 + \chi_{\infty}$ ile verilir. ω_p ise plazma frekansıdır ve $\omega_p = \sqrt{Nq^2/\varepsilon_0 m}$ eşittir. (2.79) denklemi farklı sayıdaki osilatör durumları için yazılırsa kompleks dielektrik fonksiyonunu veren denklem;

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_j \frac{\omega_{pj}^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega} \quad (2.80)$$

şeklinde elde edilir.

2.5.2 Drude modeli

Dielektrik malzemedeki serbest elektronların bir dış elektrik alan içindeki hareketini incelemek için Drude modeli kullanılabilir. m kütleli serbest bir q yük $E(t) = E_0 e^{-i\omega t}$ şeklindeki bir

elektrik alan ile uyarılırsa hareket denklemi;

$$m\ddot{r} + m\gamma\dot{r} = qE(t) \quad (2.81)$$

olur. Burada $\gamma = 1/\tau$ dir ve τ ise çarpışma zamanıdır ve saçılmalar nedeni ile meydana gelen momentum kaybını karakterize eder. $r = r_0 e^{-i\omega t}$ alınırsa (2.81) denkleminin çözümünden;

$$\vec{r} = \frac{q}{m} \frac{1}{-\omega^2 - i\gamma\omega} \vec{E} \quad (2.82)$$

elde edilir. Birim hacimde N tane katkı yapan yük için polarizasyon;

$$\vec{P} = Nq\vec{r} = -\frac{Nq^2}{m} \frac{1}{\omega^2 + i\gamma\omega} \vec{E} \quad (2.83)$$

ile verilir. (2.83) denklemini; elektrik deplasman vektörü ile polarizasyon vektörü arasındaki ilişkiyi veren (2.78) bağıntısında yerine koyarsak; kompleks dielektrik fonksiyonu;

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (2.84)$$

elde edilir. Burada ω_p plazma frekansıdır ve $\omega_p = \sqrt{Nq^2/\varepsilon_0 m}$ eşittir.

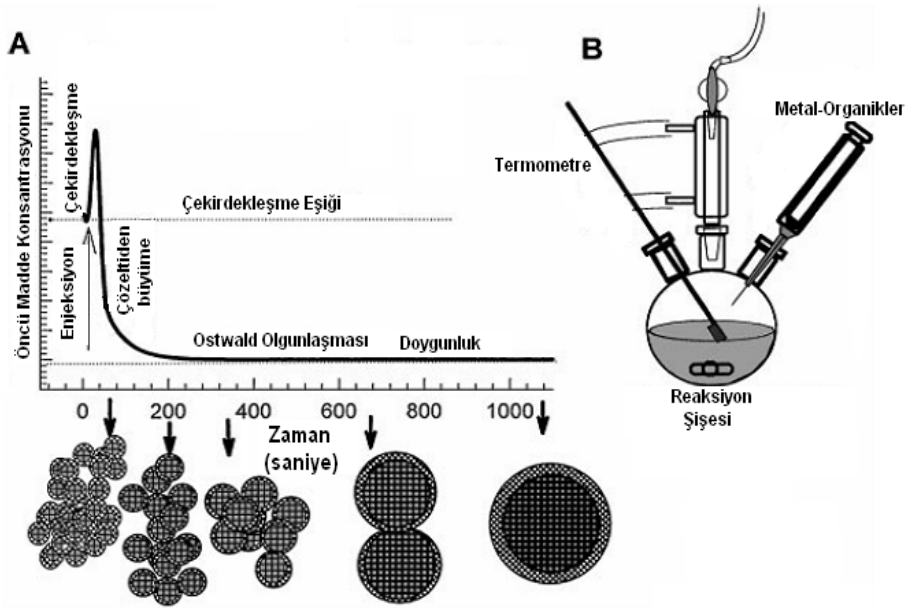
3. ÜRETİM YÖNTEMLERİ

3.1 Kuşatımlı II-VI Grubu Yarıiletken Kuantum Nokta Sentezi

II-VI grubu yarı iletken parçacıklara II grubu metal iyonlar ile VI grubu kalkojen iyonlarının birleşiminden üretilir. Bu birleşmenin kuşatım ajanları kullanılarak sınırlandırılması ile parçacıklar nanoboyutta üretilebilmektedir. Kuşatım ajanı kullanımı çok çeşitli şekillerde olabilmektedir. Kuşatım ajanı kullanarak II-VI grubu yarı iletken kuantum noktası üretimi ile ilgili bazı öncü çalışmalar olarak Herron ve arkadaşları [11] ile Vossmeier [12] ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalar örnek gösterilebilir. Herron ve arkadaşları kuşatım ajanı olarak thiophenolate (SPh) kullanımıyla CdS kuantum noktalar elde etmişlerdir. Kuantum noktaları üretimi için üç tane farklı kapta çözeltiler hazırlanmıştır. Kadmiyum asetat ve thiophenolate ayrı kaplarda metanol içerisinde, sodyum sülfid (Na_2S) ise metanol ve su karışımı içerisinde çözülmüştür. Önce SPh ve kükürt (S) içeren çözeltiler karıştırılmış daha sonra ise bu karışıma kadmiyum (Cd) içeren çözelti eklenmiş ve bu şekilde kuantum noktalar elde edilmiştir. Kuantum noktaların boyutlarının S:SPh oranı ile kontrol edilebildiği görülmüştür. Örneğin S:SPh=0.5 olduğunda parçacık boyutu 1.5 nm, S:SPh=4.5 olduğunda ise 3.5 nm olmuştur [11,70]. Vossmeier ve arkadaşları 2 farklı kuşatım ajanı kullanarak (1-thioglycerol ve sodium polyphosphate) CdS kuantum noktalar üretmişlerdir. İlk önce $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ ve kuşatım ajanı suda çözünmüş ve bu solüsyona H_2S gazı gönderilerek kuantum noktalar üretilmiştir. 1-thioglycerol kuşatım ajanı olarak kullanıldığında 2 nm den küçük, sodium polyphosphate kullanıldığında ise 5.8 - 9.6 nm arasında değişen boyutlarda kuantum noktalar elde edilmiştir [12,70]. Bu çalışmalar kullanılan kuşatım ajanının oranı ve çeşitinin üretilen nanoparçacığın boyutlarına etkisini göstermiştir.

Geleneksel olarak II-VI grubu kuantum noktalarının birçoğu tri-n-octylphosphine (TOP) ve tri-n-octylphosphine oxide (TOPO) un sıcak karışımı kullanılarak üretilmektedir. C.B. Murray [71] ve arkadaşlarının öncülük ettiği bu teknikte TOP-TOPO karışımı hem çözücü hem de stabilize ligand olarak görev yapar [71]. Örneğin

CdSe sentezinde ilk olarak TOPO belirli bir argon ya da azot gaz akışı ile temizlenir ve 150°C ile 350°C arasındaki bir sıcaklıkta reaksiyon şişesi içinde ısıtılır (Şekil 3.1). Hazırlanmış olan dimethylcadmium ve tri-n-octylphosphine selenide solisyonları şişeye eklenir. Bu karışım sırasında CdSe nanokristalleri hızlıca büyümeye başlar. Bu karışım esnasında değişik zaman aralıklarında şişeden solüsyon alınarak soğutulması ile farklı boyutlarda kuantum noktalar elde edilmiş olur [72]. Fakat bu yöntemde kullanılan hammaddelerin çevre ve insan sağlığına zararlı ve pahalı olması ayarınca reaksiyon için yüksek sıcaklıklarda karıştırma gereksinimi gibi dezavantajları vardır.

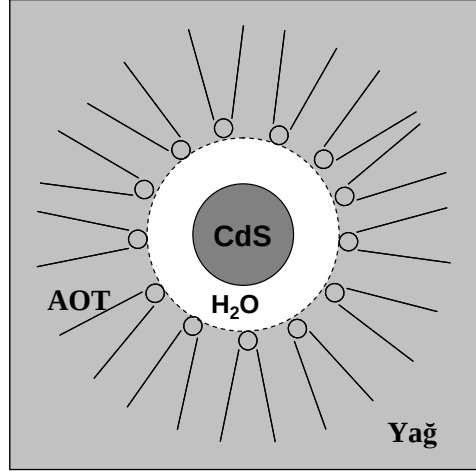


Şekil 3.1 : (A) La Mer diyagramına göre TOP-TOPO sentezinde nanoparçacıkların oluşumu ve büyümesi, (B) TOP-TOPO sentezinde reaksiyon şişesinin şematik gösterimi [72].

Kuşatım metoduyla II-VI grubu kuantum nokta sentezinde yaygın olarak kullanılan başka bir teknik ise ters iyon kümesi kullanımıdır. Bu konuda en sık kullanılan ters iyon kümesi olarak sodium 2 bis (2-ethylhexyl)sulfosuccinate (AOT) gösterilebilir [73]. İyon kümesi (micelle) hidrofilik (su seven) bir baş ve hidrofobik (su sevmeyen) kuyruktan oluşur. Sentez yağ içindeki su damlacığında oluşan nanoparçacığın İyon kümelerinin suyu seven başlarının su damlacığını sarmasıyla kuşatılması esasına dayanır (Şekil 3.2). Towey ve arkadaşları su damlacığının yarı çapı için basit bir formül sunmuşlardır [74].

$$r = 0.18w_0 + 1.5 \text{ (nm)} \quad (3.1)$$

(3.1) denklemindeki r su damlacığının yarıçapı w_o ise su ve iyon kümelerinin molar oranıdır. ($w_o = [su]/[miceller]$). Örneğin $w_o=10$ olduğunda su damlacığının yarıçapı yaklaşık 3.3 nm olmaktadır. Yüksek w_o değerinde büyük su damlacıkları ve dolayısıyla daha büyük nanoparçacıklara oluşturulmaktadır [70].



Şekil 3.2 : Yağ içindeki su damlacığında oluşan nanoparçacığın iyon kümelerinin suyu seven başlarının su damlacığını sarmasıyla kuşatılmasının şematik gösterimi.

3.2 Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel yönteminin temel kademeleri; homojen bir sol oluşturmak için başlangıç malzemelerinin hidrolizini, jel ağı oluşturmak için sol'un yoğunlaşmasını ve sistemdeki çözücülerin uzaklaştırılmasını içermektedir [75]. Katı maddeler, sıvılar içinde dağılmış olarak dururlarsa bu sisteme sol denir. Solde, Van der Waals ve elektriksel kuvvetler, yerçekimi kuvvetine oranla baskın olduğu için dibe çökme olmaz. Eğer molekül çözelti içinde genişleyerek büyük bir boyuta ulaşırsa, bu maddeye jel denir. Katı yapının devamlılığı, jele elastik bir özellik kazandırır.

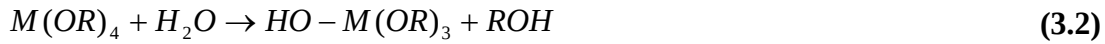
Sol-jel yöntemi metal alkooksit film yapımı için sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. İlk metal alkoksit, $SiCl_4$ ve alkol karışımının havaya maruz kaldığında jelleştiğini bulan Ebelmen tarafından hazırlanmıştır. Bu malzemeler hemen hemen bir yüzyıl boyunca sadece kimyagerlerin ilgi alanında kaldıktan sonra, 1930'larda Geffcken tarafından alkoksitlerin, oksit filmlerin hazırlanmasında kullanılabileceği gösterilmiştir. İlk ürün 1953 yılında ortaya çıkmış ve bu tarihten sonra sol-jel yöntemi yaygınlaşmıştır [76,77,78].

Sol-jel yöntemi diğer ince film kaplama yöntemlerine göre birçok üstünlüğe sahip olduğu için teknolojiye önemli bir yer tutar. Farklı geometrilerde taşıyıcılar üzerine filimler kolayca kaplanabilir. Normal atmosfer şartlarında çalışılabilir, yüksek sıcaklıklar gerektirmediğinden enerji tasarrufu sağlar. Bu yöntemle gözenekli yapıda filmler elde edilir. En büyük avantajı ise, kaplanan filmin mikro yapısının (boşluk hacmi, boşluk yapının boyutu, yüzey alanı) kolayca kontrol edilebilir olmasıdır. Yöntemin dezavantajları olarak ise filmlerde karbon kalıntılarının olması, solün yaşlanabiliyor olması, ortamın sıcaklığı ve neminin film kalitesine etkisi gösterilebilir.

3.2.1 Sol-jel oluşumu

Hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları sonucunda oluşur.

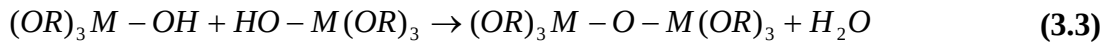
Hidroliz reaksiyonu;



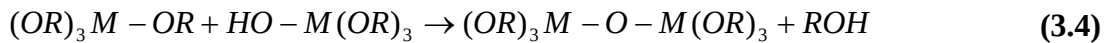
şeklinde yazılabilir. Burada M kaplanacak metal veya yarı metal malzemedir. R, herhangi bir alkil guruptur; CH₃ (metil), C₂H₅ (etil) gibi. ROH, bir alkol grubu bileşiktir. Hidroliz tepkimeleri su ve katalizör miktarlarına bağlı olarak tüm OR grupları OH olana kadar devam edebilir.

Yoğunlaştırma reaksiyonu;

Bu reaksiyonda, hidrolize uğrayan iki malzeme, oksijen köprüsü ile bağlanırlar.



Bileşenlerden biri hidrolize uğramamışsa reaksiyon



şeklinde gerçekleşir. Bu sefer, reaksiyonun ürünleri hidrolize uğramış olurlar. Bu ürünler tekrar birleşerek yoğunlaştırma reaksiyonunu gerçekleştirirler.

3.2.2 Sol-jel yöntemi ile üretilen filmlerin özellikleri

Sol-jel yöntemi ile gözenekli yapıda filmler elde edilir. Gözenekli bir yapısı olan film düşük kırma indisine sahip olur. Bu nedenle genellikle sol-jel yöntemi ile üretilen

filmlerin kırma indisleri diğer yöntemlerle hazırlanan filmlerin kırma indislerine göre daha düşük olur. Sol-jel kaplama yöntemleri ile kaplanan filmlerin mikro yapısı; yoğunlaştırmaya, buharlaşmaya ve dallanmanın büyüklüğüne bağlıdır. Bu değişkenlerin kontrol edilebilir olması, boşluk yapısının istenilen şekle sokulabilmesini sağlar. Buda istenen amaca uyum kırma indisli film elde edilmesini kolaylaştırır. Bir malzemenin kırma indisi, gözenekle azaltılabilen yoğunluğuna bağlı olduğundan, indis azaltılabilir. Bununla birlikte, gözenek boyutlarının önemli ölçüde ışığın dalgaboyundan daha küçük olması nedeniyle, ışık geçirgenliğini etkilememek ve saçılmaya sebep olmamak için gözenek dağılımının homojen olması gerekmektedir [76]. Bu tür bir malzemenin kırma indisi ve gözenek oranı arasındaki ilişki aşağıdaki bağıntıyla verilir [79]:

$$P = \left(1 - \frac{n_p^2 - 1}{n_b^2 - 1} \right) \quad (3.5)$$

Burada; n_b gözenekli olmayan malzemenin kırma indisi, n_p gözenekli malzemenin kırma indisi, P ise gözenek oranıdır.

Ayrıca bir filmin paketlenme yoğunluğu ile kırma indisi arasındaki ilişki Bragg and Pippard bağıntısına göre [80];

$$n^2 = \frac{(1-p)n_v^4 + (1+p)n_v^2 n_s^2}{(1+p)n_v^2 + (1+p)n_s^2} \quad (3.6)$$

denklemini ile verilir. Burada n filmin kırma indisi, n_v boşluğun kırma indisi, n_s malzemenin boşluksuz katı halinin kırma indisi ve p ise filmin paketlenme yoğunluğudur. Bu bağıntılardan da anlaşılacağı gibi gözenek oranı arttıkça ve buna bağlı olarak filmlerin paketlenme yoğunlukları azaldıkça filmlerin kırma indisleri daha düşük değerler alır.

Sol-jel yöntemi ile gözenek boyutunun değiştirilerek filmlerin optik sabitlerinin değiştirilebilir olması, optik ile ilgili birçok uygulama için sol-jel yönteminin ideal bir yöntem olduğunun göstergesidir [40].

3.2.3 Sol-jel ile film kaplama yöntemleri

Sol-jel yönteminin en önemli uygulama alanı ince film oluşturmaktır. Sol-jel ile birçok film kaplama yöntemi vardır. Başlıcaları şunlardır:

- *Döndürme metodu*; taşıyıcının yatay bir eksen etrafında döndürülürken üzerine sol damlatılması ve solün merkez kaç kuvvetinin etkisiyle taşıyıcı yüzeyine yayılması esasına dayanır.
- *Daldırma metodu*; Taşıyıcının hazırlanan sol içerisine sabit bir hızda daldırılıp aynı hızda dışarı çekilmesi esasına dayanır.
- *Püskürtme metodu*; bir püskürtme tabancası vasıtası ile malzemenin taşıyıcı üzerine püskürtülmesi esasına dayanır.
- *Elektroforez metodu*; taşıyıcı çözeltiye daldırılır ve çözeltiye bir dış elektrik alan uygulanarak çözeltideki yüklü parçacıkların taşıyıcıya yapışması sağlanır.
- *Termoforez metodu*; sıcaklık değiştirilerek soldeki parçacıklar net bir sıcaklık farkına maruz bırakılır ve parçacıkların taşıyıcıya yapılması sağlanır.

Bu tez çalışmasında ince filmler döndürerek kaplama yöntemi kullanılarak üretilmiştir.

3.2.3.1 Döndürme yöntemi

Döndürerek kaplama yöntemi 5 kısımdan oluşmaktadır. Şekil 3.3’de döndürerek film kaplama yönteminin aşamaları gösterilmiştir. Hazırlanan sol taşıyıcı üzerine damlatılır. Daha sonra taşıyıcı istenilen film kalınlığına uygun bir hızda döndürülür. Dönme hızının sabit olması, film kalınlığının düzgün olmasını etkileyeceğinden, taşıyıcı mümkün olan en kısa sürede istenilen dönme hızına ulaşmalıdır. Dönme süresince taşıyıcı üzerindeki sol merkezkaç kuvvetinin etkisiyle radyal yönde taşıyıcı üzerine dağılmaya başlar. Solün fazla gelen kısmı taşıyıcı üzerinden savrulur. Döndürme işlemiyle birlikte taşıyıcı üzerindeki film kalınlığı azaldıkça sıvının (solün) akışa karşı direnci artar. Merkezkaç ve viskozite kuvvetlerinin birbirlerine karşı oluşturdıkları bu denge solün taşıyıcı üzerine eşit bir dağılım göstermesini sağlar. Bu andan sonra film kalınlığındaki en önemli etken solün buharlaşmasıdır.

Döndürerek kaplama yönteminde, kalınlık zamanla değişir. Kalınlığın zamana bağlı ifadesi,

$$h(t) = \frac{h_0}{\left(1 + \frac{4\rho\omega^2 h_0 t^2}{3\eta}\right)^{1/2}} \quad (3.6)$$

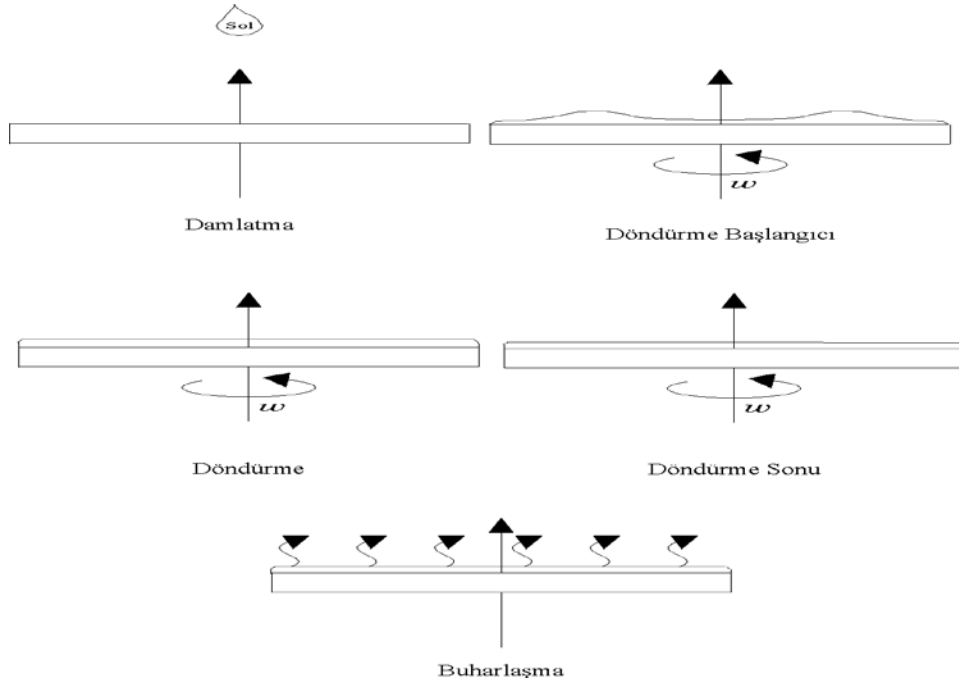
şeklindedir. Burada h_0 , başlangıç kalınlığı; ρ , solün yoğunluğu; ω , açısal frekans; η ise solün viskozitesidir. (3.6) ifadesinde görüldüğü gibi taşıyıcının döndürülme hızı ω ile film kalınlığı h ters orantılıdır.

Dönme esnasında sol buharlaşır, taşıyıcı üzerinde bulunan sıvı (sol) miktarı azalır. Bu azalmanın ölçüsü kütle transfer katsayısı ile verilir. Kütle transfer katsayısının düzenli olması için taşıyıcı sabit hız ile döndürülmelidir. Dönme işlemi sonunda elde edilecek kalınlık,

$$h_{toplamlam} = \left(1 - \frac{\rho_A^0}{\rho_A}\right) \left(\frac{3\eta e}{2\rho_A^0 \omega}\right)^{1/3} \quad (3.5)$$

şeklindedir. Burada e , kütle transfer katsayısına bağlı bir değer; ρ_A , birim hacimdeki uçucu maddenin miktarı; ρ_A^0 ise ρ_A 'nın başlangıç değeridir.

Döndürme yönteminin en büyük avantajı sıvının (solün) düzenli bir şekilde yayılma eğilimidir. Bu oluşan filmin kalınlığının filmin her yerinde hemen hemen aynı olmasını sağlar.



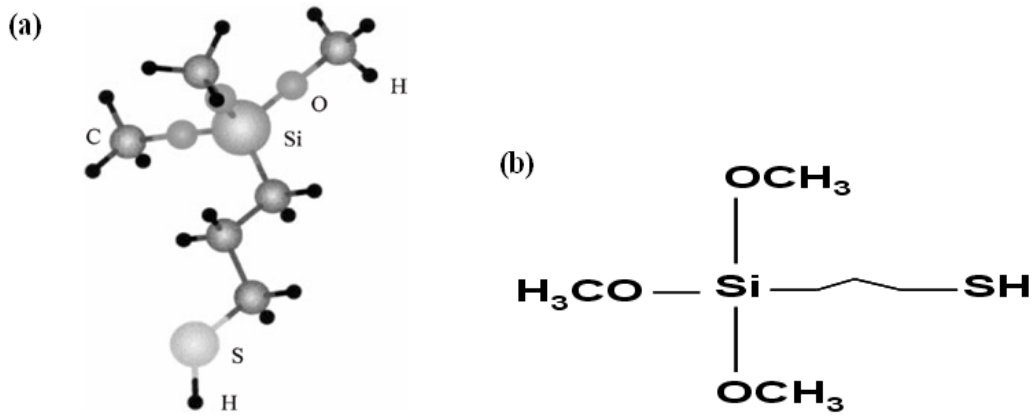
Şekil 3.3 : Döndürerek film kaplama yönteminin aşamaları.

4. MALZEME BİLGİSİ VE KULLANILAN CİHAZLAR

4.1 Malzeme Bilgisi

4.1.1 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPS) molekülü

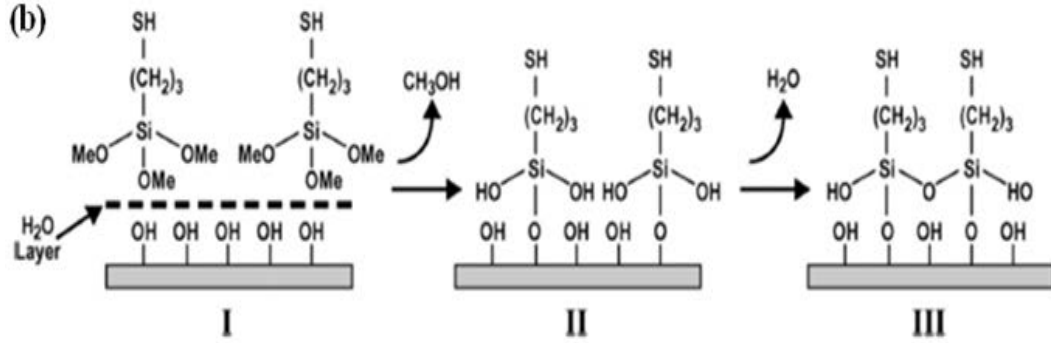
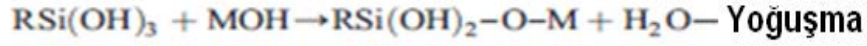
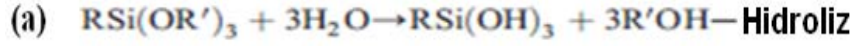
Teorik olarak 0.77 nm uzunluğunda olan [81] MPS ($\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) molekülünün solüsyon haldeki yoğunluğu 1.057, kaynama noktası $213\text{-}215^\circ\text{C}$, kırma indisi değeri 1.44 [82] ve ince film halindeki kırma indisi değeri ise 1.45 dir [33,83]. MPS molekülü iki farklı fonksiyonel grup içerir. Bu guruplardan biri tiol (SH) grubudur. Diğer fonksiyonel grup ise trimethoxysilane'dır ve silisyum atomuna bağlı 3 methoxy (OCH_3) grubundan oluşur (Şekil 4.1). Tihol grup farklı metallerle güçlü kovalent bağlar yapabilmektedir [35]. Bu özelliği sayesinde metal yüzeylere tutunabilmekte ve nano altın (Au) gibi metal nanoyapılardan film oluşturulmasında kullanılmaktadır [27,30]. MPS molekülünün sahip olduğu tiol grubun S-S bağı ve Π gurubu metalleri ile bağ yapabilme özeliği CdS ve ZnS yarı iletken kuantum noktalar üretiminde kullanılmasını sağlamıştır [21-24].



Şekil 4.1 : (a) MPS molekülündeki atomların ve bağların şematik gösterimi [35],
(b) MPS molekülündeki grupların ve bağların şematik gösterimi.

Bir çok uygulamada MPS molekülünün taşıyıcı veya film yüzeylerine tutunabilme özelliğini trimethoxysilane grubunun Si-O-Si bağları yapabilmesi ile sağlanmıştır. MPS molekülünün Si-O-Si bağları sadece yüzeye tutunma için değil, diğer MPS molekülleriyle bağ yapıp, ağ yaratmak için kullanılmaktadır (Şekil 3.5). MPS nin Si-

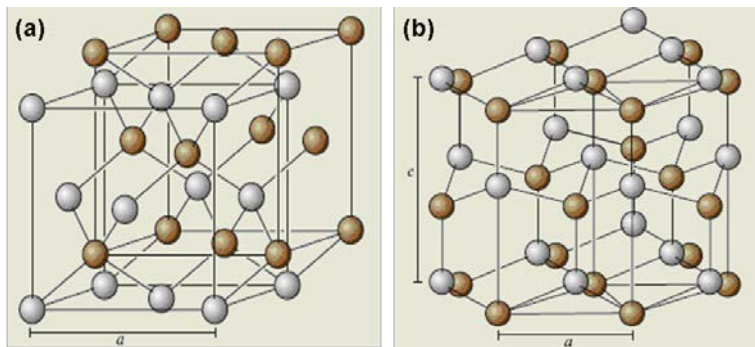
O-Si bağları oluşturmaları sol-jel yöntemindeki tipik hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonuyla olur [31-33] (Şekil 3.5).



Şekil 4.2 : (a) MPS molekülünün uğradığı hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarının denklem gösterimi [32], (b) MPS moleküllerinin taşıyıcıya yapışmaları ve kendi aralarında ağ oluşturmalarının şematik gösterimi [31].

4.1.2 CdS ve ZnS bileşiklerinin temel fiziksel özellikleri

Bulk CdS bileşiğinin yasak enerji band değeri 2.42 eV [10] olup hegzagonal ve kübik yapıda kristalleşmektedir. ZnS bileşiği ise oda sıcaklığında kübik kristal yapısında bulunur. 1020°C derecede kübik kristal fazından hegzagonal fazına geçmekle beraber ZnS nanokristallerinin daha düşük sıcaklıklarda kübik kristal yapısından hegzagonal kristal yapısına geçtiğini gösteren çalışmalar da vardır [84,85]. Kübik kristal yapıda yasak enerji band değeri 3.5-3.7 eV arasında değer alırken hegzagonal kristal yapısında ise 3.7-3.8 eV arasında değer almaktadır [86].



Şekil 4.3 : (a) Kübik ve (b) hegzagonal örgüsü [87].

Çizelge 4.1 : CdS ve ZnS Bileşiklerinin Temel Fiziksel Özellikleri.

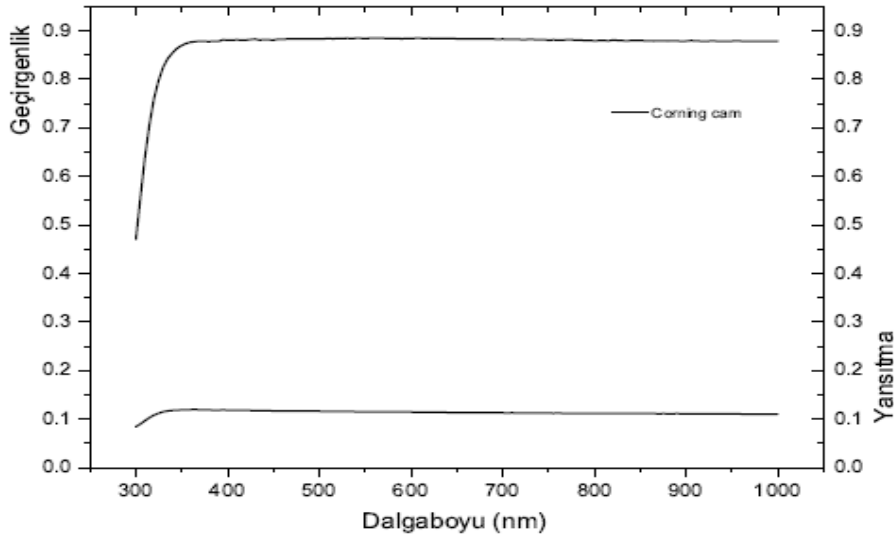
Özellik	CdS	ZnS
Kübik Örgü Parametresi	0,512 nm	0,541 nm
Hegzagonal Örgü Parametresi $a_o=b_o$ c_o	0,4135 nm 0,6749 nm	0,3811 nm 0,6234 nm
Kırma İndisi	2,52 [88]	2,36 [89]
Dielektrik Sabiti	5.70 [58]	8,76 [90]
Yasak Enerji Band Değeri (E_g)	2,42 eV [10]	3,60 eV (Kübik) [91] 3,74 eV (Hegzagonal) [92]
Elektronun Etkin Kütlesi (m_e^*)	$0.19m_0$ [58]	$0.34m_0$ [90]
Boşluğun Etkin Kütlesi (m_h^*)	$0.8m_0$ [58]	$0.23m_0$ [90]
Eksiton Bohr yarıçapı	2.8 nm [5]	2.5 nm [90]

4.1.3 Taşıyıcı özellikleri ve taşıyıcıların film kaplama işlemine hazırlanmaları

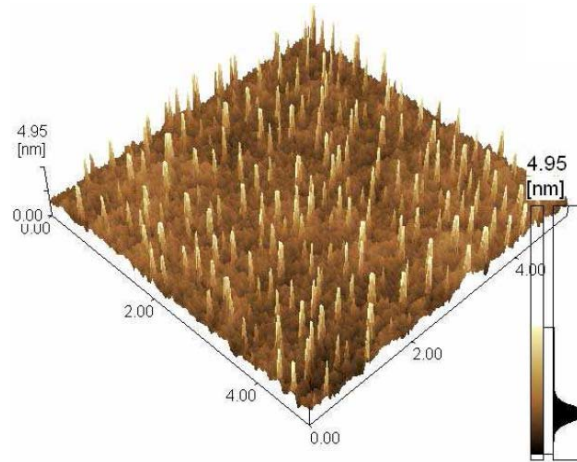
Deneylerde taşıyıcı olarak Corning 2947 (kompozisyon : %64 SiO₂, %9 B₂O₃, %7 ZnO, %7 K₂O, %7 Na₂O, %3 TiO₂ve %3 Al₂O₃) cam kullanılmıştır. Bu taşıyıcının geçirgenliğinin ve yansıtmasının dalgaboyuna göre değişimi Şekil 4.4’de verilmiştir. Şekil 4.4’den görüldüğü gibi, 350–1000 nm dalgaboyu aralığında oldukça düzgün geçirgenlik ve yansıtma spektrumlarına sahiptirler. Bu dalgaboyu aralığında taşıyıcının geçirgenliği yaklaşık %89, yansıtması ise yaklaşık %11’dir. Şekil 4.5’de taşıyıcının AFM resmi verilmiştir. AFM resminden görüldüğü gibi taşıyıcının yüzeyi oldukça pürüzsüdür ve Rms değeri 0.54 nm’dir [93].

Taşıyıcının kalınlığı 1mm dir ve döndürme işlemi sırasında solün taşıyıcı üzerine homojen bir şekilde yayılması için kare şeklinde kesilmiştir. Taşıyıcılara filmler kaplanmadan önce temizlemiştir. Temizleme işleminde, saf su ve aseton ile temizlenmiş, daha sonra aseton içine konan camlar beher ile birlikte ultrasonik banyo cihazına (Bandeline Sonorex RK 100) yerleştirilmiştir. Ultrasonik temizleyiciler, camın yarıklarına girmiş veya köşelere sıkışmış parçacıkları temizlemek için kullanılmıştır. Bu cihaz bir seri çok yüksek genlikli ses dalgası üretir. Bu ses dalgaları sıvı içerisinde temizleme solüsyonunu sıkıştıran ve bırakan dalgalara sebep olur. Bırakma sırasında binlerce küçük baloncuk oluşur. Sıkıştırma

sırasında bu balonlar çökerler ve çökmenin sırasında meydana gelen kuvvet kirlilik parçacıklarını yüzeyden ayırır.



Şekil 4.4 : Taşıyıcının geçirgenliğinin ve yansıtmasının dalgaboyuna göre değişimi[93].



Şekil 4.5 : Corning 2947 cam taşıyıcıya ait AFM resim [93].

4.2 Kullanılan Karakterizasyon Cihazları ve Deneysel Parametreler

Bu tez çalışmasında üretilen kuantum noktaların ve ince filmlerin karakterizasyonu için kullanılan cihazlar ile ilgili genel bilgilere bu bölümde yer verilmiştir.

4.2.1 UV-visible spektrofotometresi

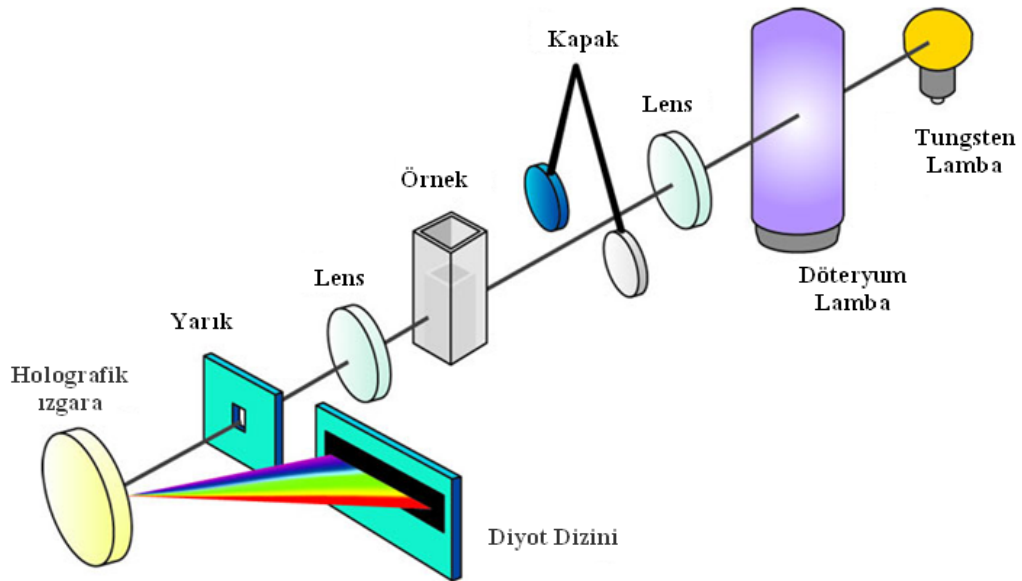
Bu tez çalışmasında üretilen kolloidal kuantum noktaların ve ince filmlerin absorbans ölçümleri için çalışma aralığı 190–1100 nm olan Agilen 8453 model UV-Visible spektrometresi kullanılmıştır.

Optik yoğunluk olarak da isimlendirilen absorbens (A_λ);

$$A_\lambda = \log_{10}(I_0/I) \quad (4.1)$$

şeklinde tanımlanır. Burada I_0 spektrometre'den gönderilen ışığın şiddeti, I ise örnekten geçen ışığın şiddetidir.

Agilent 8453 model UV-Visible spektrofotometrenin çalışma prensibi şematik olarak Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Spektrometre UV ışık kaynağı olarak kullanılan lambalardan döteryum lambası 190 nm ile 800 nm arasında ışık yayarken, tungsten lamba ise 370 nm ile 1100 nm arasında ışık yayar. Lambalardan gelen ışık lenslerden ve yarıktan geçerek iç bükey holografik ızgara üzerine gelir. Bu holografik ızgara, üzerine gelen ışığı dalgaboyu ile orantılı bir şekilde bir diyot dizini üzerine gönderir. Fotodiyot dizini ise spektrometrenin kalbidir. Yarı iletken bir çip üzerinde bulunan 1024 fotodiyot ve kontrol devresinden oluşur. Bu fotodiyot dizini 190 nm ile 1100 nm arasında ışığı dalga boylarına ayırır.

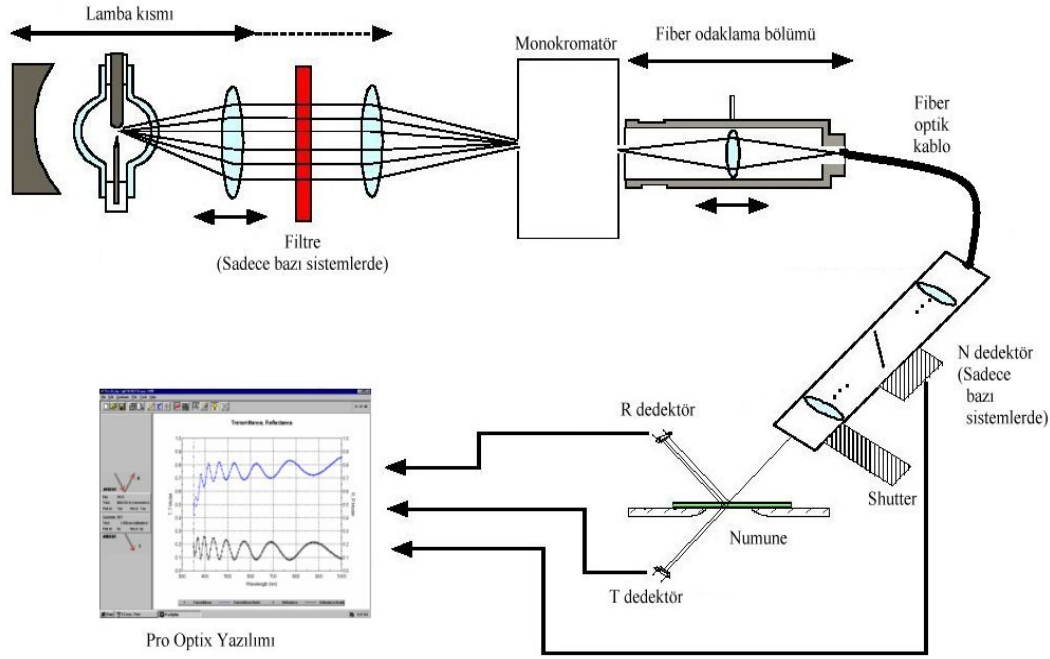


Şekil 4.6 : Agilen 8453 model UV-Visible spektrometresinin çalışma prensibinin şematik olarak gösterimi [94].

4.2.2 NKD-7000V optik ölçüm sistemi

NKD-7000V optik ölçüm sisteminin en önemli özelliği s veya p polarizasyonda aynı anda hem geçirgenlik hem de yansıtma ölçülebmesidir. Bu sistemde örnek üzerine s veya p polarizasyonda 30° açı ile ışık gönderilerek ölçüm alınır. Sistemdeki yazılım

sayesinde (Pro-optix Version 4.3 [95]) ölçüm sonuçları üzerine Drude-Lorentz veya Cauchy modellerine göre fitler oturtularak kırma indisi, söndürme katsayısı ve kalınlık hesaplanabilmektedir. Bu tez çalışmasında NKD ölçüm cihazıyla filmlerin s ve p polarizasyonda geçirgenlik ölçümleri alınmış ve bu cihazın içindeki yazılım programı yardımıyla Drude-Lorentz modeline göre geçirgenlik ölçümleri üzerine fitler oturtularak filmlerin kırma indisleri, söndürme katsayıları ve kalınlıkları bulunmuştur. Şekil 4.7’de NKD-7000V optik ölçüm sistemi gösterilmiştir.



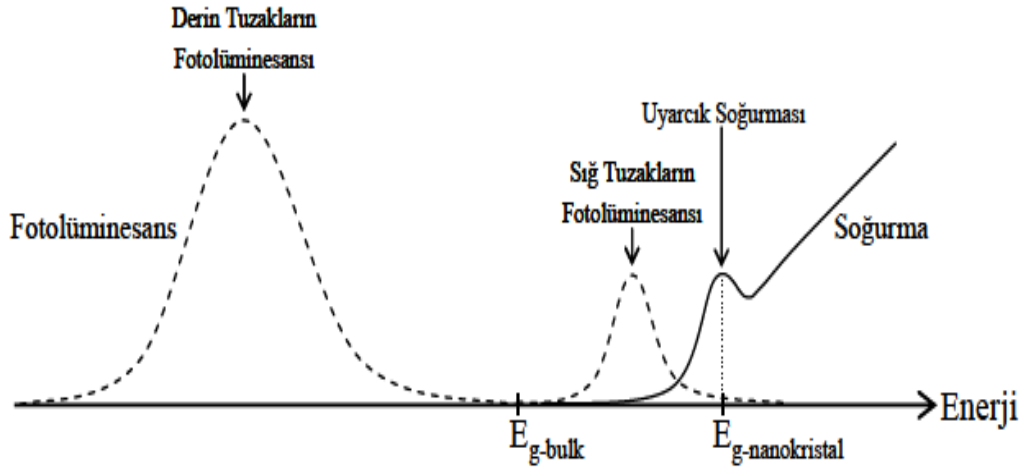
Şekil 4.7 : NKD-7000V optik ölçüm sistemi [95].

4.2.3 Fotolüminesans

Madde tarafından soğurulan enerjinin bir kısmının elektromanyetik ışınım olarak yayınlanması olayı lüminesans olayı olarak bilinir. Lüminesans olayı uyarıcı kaynağa göre adlandırılır ve fotonlarla uyarılıyorsa buna fotolüminesans olayı denir. Taban durumdaki bir molekül, belli dalga boylu bir ışık ile uyarılarak daha yüksek enerji seviyesine geçer. Ancak bu durumda kalış süresi genellikle çok kısa olduğundan, molekül uyarma enerjisini ısı ve lüminesans olarak salarak veya her ikisini birlikte yaparak geri döner. Lüminesans ışıması uyarmadan sonra, 10^{-8} sn'den daha kısa sürede oluşursa floresans, 10^{-8} sn'den daha uzun sürede oluşursa buna da fosforesans olayı denir. Floresans spektrumu, absorpsiyon spektrumuna göre daha yüksek dalga boylarına doğru kayma eğilimi gösterir. Stokes kuralına göre floresans dalgaboyu

absorbsiyon dalgaboyundan daha yüksek olmalıdır. İlk absorpsiyon bandının maksimumu ile floresansın maksimumu arasındaki boşluk stokes kayması olarak bilinir.

Nanokristallerin fotolüminesans spektrumları derin ve sığ tuzak seviyelerinden meydana gelen piklerden oluşur. Şekil 4.8’de nanokristallerinin şematik soğurma ve fotolüminesans spektrumları gösterilmiştir. Enerji ekseninde en düşük enerjili ve nispeten en geniş dağılıma sahip lüminesans tepesinin içinde bulunan tuzak seviyeleri derin tuzaklardır. Malzemenin bulk halinin yasak enerji band aralığı içinde meydana gelen tuzaklardan oluşur. Kuantum noktalar üzerine yapılan fotolüminesans çalışmaları kuantum noktalarının yüzey atomları ve içinde bulunduğu ortam arasında arayüz kusurlarının meydana geldiğini, bu kusurların yasak enerji aralığı içinde elektron düzeylerinin hemen altında sığ tuzaklar olarak adlandırılan tuzak düzeylerinin oluşmasına neden olduğunu göstermiştir. Sığ tuzaklar nanokristalin band değerine yakın bir enerji seviyesinde meydana gelmektedir [6].



Şekil 4.8 : Nanokristallerinin şematik soğurma ve fotolüminesans spektrumları [6].

Bu tez çalışmasında üretilen kuantum noktaların lüminesans ölçümleri Varian Cary Eclipse spektrometresi ile alınmıştır.

4.2.4 İnfrared spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi bir molekülün atomlarının titreşimlerine dayanan bir tekniktir. Bir infrared spektrumu örnek üzerinden ışığın geçirilmesi ve gelen ışığın belirli bir enerji seviyesinde ne kadarlık kısmının gözlemlendiğinin belirlenmesiyle elde edilir. Yutulma spektrumunda ortaya çıkan herhangi bir pikteki enerji bir örneğin

molekölünün bir kısmının bir titreşiminin frekansına karşılık gelir. Fourier dönüşümü infrared (FT-IR) spektrometreleri IR spektral analizi için geniş olarak kullanılır ve infrared spektrumlarının elde edilmesine önemli ölçüde geliştirmiştir. Bu metot interferogram vermek için 2 demet arasında ışığın girişimi düşüncesine dayanmaktadır. Bir interferogram 2 demet arasındaki optik yol farkının değişiminin bir fonksiyonu olarak üretilen bir sinyaldir. Kaynaktan gelen demete bağlı olarak sonuçtaki girişim deseni monokromatik radyasyon kaynağı için basit bir kosinüs fonksiyonu olacaktır ya da bir çok bileşenli radyasyon kaynağı için daha karışık bir form alacaktır. Çünkü bu durumda dedektöre düşen radyasyonun bütün spektral bilgilerini içermektedir. Kompleks dalgalar tek dalgaların bir sonsuz serisinin bileşimi olarak gözlenir. Fourier dönüşümünü kullanarak bireysel dalga bileşenleri tekrardan inşa edilebilir [96]. İnfrared deneyleri, Perkin-Elmer Furiye Transform spektrometresinde iletim modunda “Spektrum One” modelinde yapılmıştır.

4.2.5 X-ışını kırınımı (XRD)

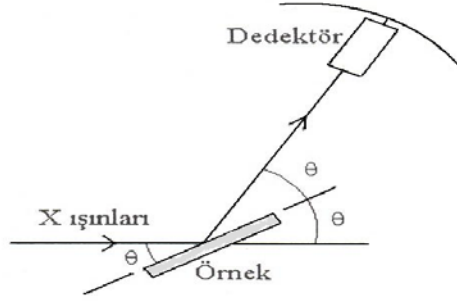
X-ışınları kırınımı bilinmeyen materyalleri belirlemede, kristallerin yapısını, örgü parametrelerini ve yönlenmesini belirlemede kullanılan önemli deneysel bir tekniktir. Elektrik alanında hızlanmış elektronların cismin atomları ile çarpışması sonucunda atomun iç kabuğunda elektron dışarı atılır, yerine daha üst kabukta bulunan elektron geçer ve böylece x-ışınları oluşur. X-ışınlarının dalga boyu kristallerdeki iki komşu atom arasındaki uzaklıkla kıyaslanabilir olduğundan kristal örgüleri üç boyutlu bir kırınım ağı gibi davranarak kristalde x-ışınları kırınım olayı gerçekleşir.

XRD ölçümünden ortalama parçacık boyutu Debye-Scherrer formülü yardımı ile bulunabilir. Debye- Scherrer formülü;

$$L = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.2)$$

şeklindedir Burada λ x-ışınının dalga boyu (0.154 nm), β Bragg açısındaki FWHM (yarı yükseklikteki tam genişlik (full width at half maximum)) değeri L ise uyum (coherence) uzunluğudur. Küresel şeklindeki parçacıklar için ortalama parçacık boyutu D ise $D = 4L/3$ ile hesaplanır [97].

Difraktometre ile kristalden yansıyan ışınların şiddeti açıya bağlı olarak taranarak kristalin x-ışınları kırınım deseni belirlenir.



Şekil 4.9 : Difraktometrenin diyagramı [98].

Bu tez çalışmasında üretilen toz halindeki kuantum noktaların ve ince filmlerin kristal yapısı hakkında bilgi almak için GBC-MMA model XRD kullanılmıştır. Ölçümler 0.154 nm dalgaboyunda Cu-Kα radyasyonu kullanılarak alınmıştır.

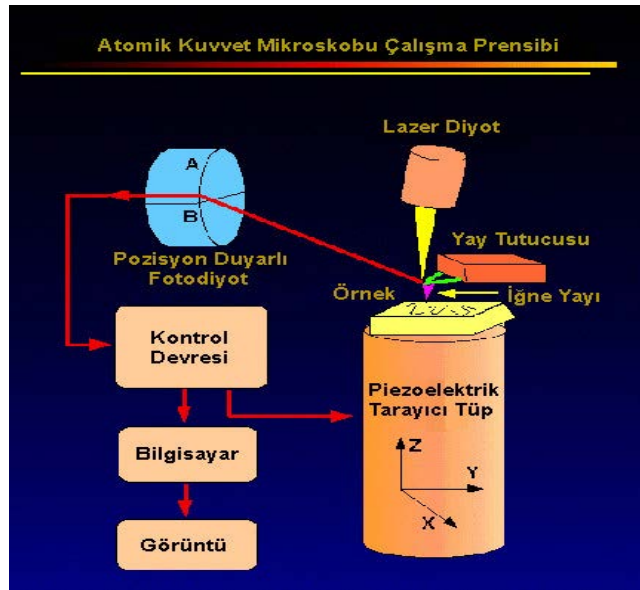
4.2.6 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

AFM, seramik veya yarı iletken bir ucun yüzeyi taraması, fonograf iğnesinin bir plağı taramasına benzer olarak çalışmaktadır. Bu uç kantilever şekilli bir kol üzerinde yer alır. Ucun yüzey tarafından itilip çekilmesi, kantilever kolu saptırır. Sapmanın miktarı, kantileverin ucundan eğik bir açıda yansıyan lazer tarafından tespit edilir. Lazerin sapması, ucun yüzey üzerindeki yerinin grafiğini, yüzeyin topografisini oluşturan yükselti ve alçaltı analizini verir. AFM, ucun yüzeye tam teması (contact mode) veya yüzeye değmeden ama yüzeye oldukça yakın olacak şekilde (non-contact mod) çalışabilir. Şekil 4.10'da AFM çalışma prensibini gösteren şematik resim verilmiştir.

Filmlerin yüzey morfolojisi hakkında bilgi almak için Shimadzu SPM-9500J3 model AFM cihazı kullanılmıştır. AFM resimlerini almak için non-contact mod'da çalışılmıştır. Filmlerin üç boyutlu yüzey resimleri çekilmiş ve film yüzeylerinin pürüzlülüğü hakkında bilgi edinebilmek için film yüzeylerinin Rms (root mean square roughness) değerleri ölçülmüştür. Pürüzlülük (roughness), bir yüzeyin kusursuz bir düzlemden sapmasını gösteren temel bir parametredir. Karekök ortalama pürüzlülük (Rms);

$$Rms = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^M (Z_i - \bar{Z})^2}{M}} \quad (4.3)$$

şeklinde tanımlanır. Burada; Z_i , her noktanın Z değeri; $\bar{Z}$, Z değerlerinin ortalaması ve M ise nokta sayısıdır [93].

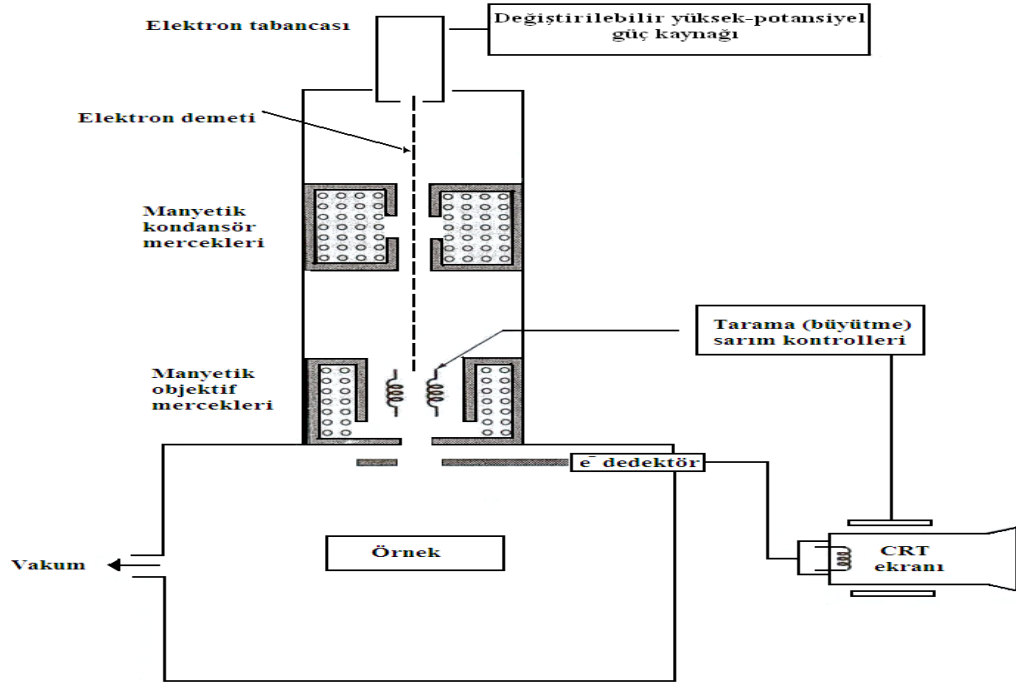


Şekil 4.10 : AFM çalışma prensibini gösteren şematik resim [99]

4.2.7 Taramalı elektron mikroskop (SEM)

Taramalı elektron mikroskopta, katı numune yüzeyi yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Bu teknikte yüzeyden çeşitli sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, x-ışını ve değişik enerjili diğer fotonlardır. Bunlardan iki tanesi, yani geri saçılmış elektronlar ve ikincil elektronlar taramalı elektron mikroskobunun temelini oluşturur. Şekil 4.11’de taramalı elektron mikroskobunun şeması verilmektedir. Burada elektron tabancası kaynağı, odaklama sistemi ile elektron detektörü kullanılmaktadır. Manyetik kondansör ve objektif mercek sistemi görüntüyü 5 ile 200 nm’lik numune üzerindeki son nokta boyutuna indirgeme görevi görürler. Bir veya daha çok sayıda mercekten oluşan kondansör mercek sistemi elektron demetinin objektif merceklerle ulaştırılmak üzere yönlendirilmesini sağlar, objektif mercekler ise numune yüzeyine çarpan elektron demetinin boyutlarından sorumludur [96].

Bu tez çalışmasında üretilen filmlerin SEM ölçümleri Tübitak MAM’daki JEOL JSM-6335F SEM mikroskobu ile 35 kV da alınmıştır.



Şekil 4.11 : Bir SEM şeması [100].

4.2.8 Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM)

SEM in çalışma prensibi gibi çalışır. SEM de örnekten yansıyan elektronlara dayanan ölçüm yapılırken HRTEM de ise ince bir örnekten geçen yüksek enerjili elektronlara dayanan ölçüm yapılmaktadır. Bu mikroskopta elektron ışını çok ince bir örneğe yönlendirilir. Elektronlar enerji seviyelerine bağlı olarak numuneden geçerler veya kırınıma uğrarlar. Kırınıma uğrayan elektronlar kırınım deseni oluşturarak malzemenin atomik yapısı hakkında bilgi verir. Numuneden geçen elektronlar ise malzeme içindeki atomlar ile etkileşime bağlı olarak hem atomik yapı hemde malzeme kusurları hakkında bilgi verirler. Atomik düzeyde görüntü verebilen ve kristal yapısını gösterebilen bir sistemdir. HRTEM sistemlerinde elektron demetinin numuneyle etkileşimi sonunda açığa çıkan, karakteristik X ışınlarını kullanarak “Enerji Saçılım Spektroskopisi” (EDS) ile element analizi de yapılabilir.

Bu tez çalışmasında üretilen kuantum noktaların HRTEM resimleri ve EDS ölçümleri Tübitak MAM’daki JEOL 2100 HRTEM mikroskobu ile 200 kV da alınmıştır.

4.2.9 Profilometre

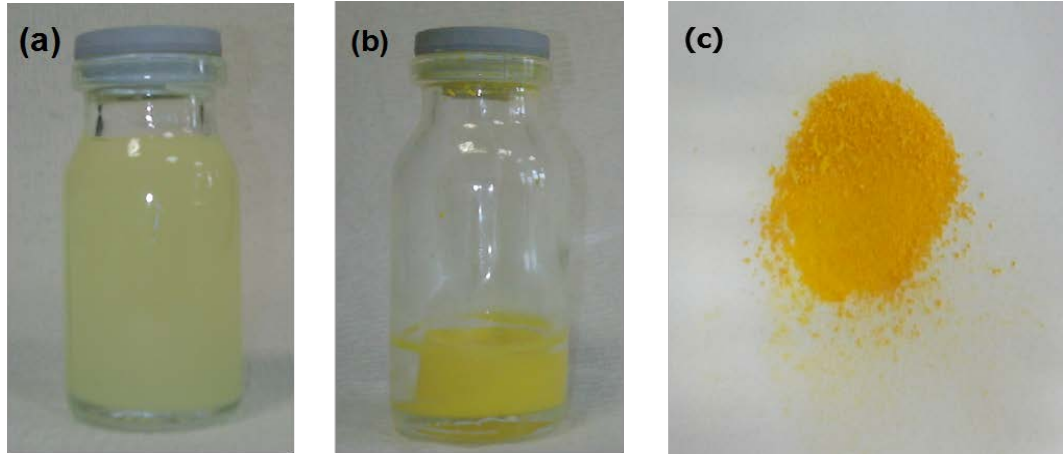
Bu tez çalışmasında üretilen filmlerin kalınlık ölçümleri iğne temas tekniğini kullanan Veeco Dektak 150 model yüzey profilometresi ile yapılmıştır. Ölçümler, filmlerin 4 farklı noktasından yapılmış ve ortalamaları alınmıştır.

5. DENEYSEL SONUÇLAR

5.1 MPS Kuşatımlı CdS Kuantum Noktalar için Deneysel Sonuçlar

5.1.1 MPS kuşatımlı CdS kuantum noktaların kolloidal ve toz halinde üretimi

MPS kuşatımlı kolloidal CdS Kuantum noktaları içeren sol kadmiyum asetat dihidrat ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), thioaksimat (CH_3CSNH_2), metanol ve MPS kullanılarak hazırlanmıştır. Kadmiyum asetat dihidrat (CdAc) ve thioaksimat (TAA) ayrı ayrı $\text{CdAc:metanol}=0.02$ ve $\text{TAA:metanol}=0.02$ molar oranları kullanılarak metanol içinde çözüldü. Kadmiyum içeren çözeltiye MPS kuşatım ajanı olarak $\text{MPS:Cd}=0.3$ molar oranında karıştırıldı. Daha sonra her iki beherdeki çözelti birleştirilerek (bu işlem $\text{CdAc:TAA}=1$ molar oranı kullanılarak yapılmıştır) 60°C de 10 dakika azot gazı ortamında karıştırıldı [21,26]. Başlangıçta renksiz olan sol karışımın sonunda sarı renge döndü. MPS kuşatımlı CdS kuantum noktaları içeren sol oda ortamında 2 hafta bekletilerek önce jelleşmesi daha sonra ise katılaşması sağlanmış ve buradan MPS kuşatımlı CdS kuantum noktaları toz halinde elde edilmiştir. Şekil 5.1(a)' da kolloidal haldeki (b)'de jel halindeki Şekil 5.1 (c)' de ise toz haldeki MPS kuşatımlı CdS kuantum noktaların resimleri verilmiştir.



Şekil 5.1 : (a) Koloidal haldeki (b) jel haldeki (c) toz haldeki MPS kuşatımlı CdS kuantum noktaların resmi

5.1.2 Kolloidal ve toz haldeki MPS kuşatımlı CdS kuantum noktaların karakterizasyonu

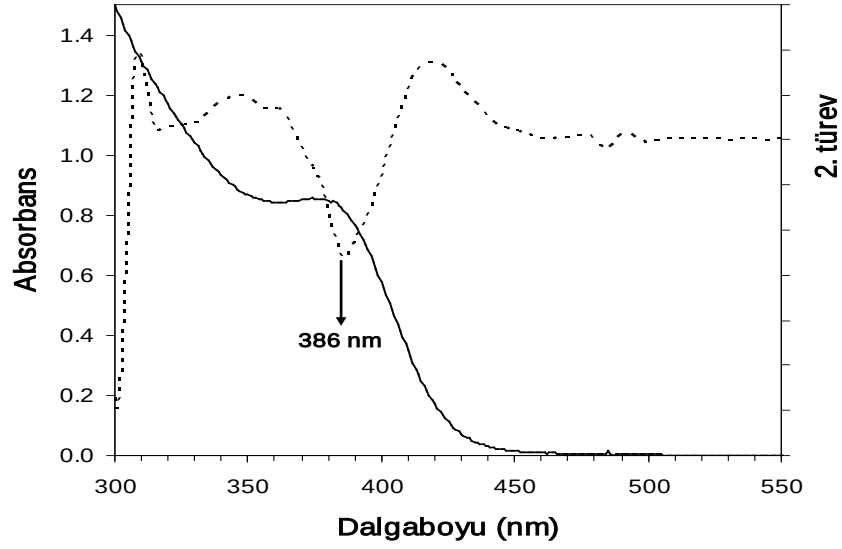
Şekil 5.2 de MPS kuşatımlı CdS kuantum noktaları içeren solün absorbansı dalgaboyuna bağlı olarak verilmiştir. Absorbans ölçümünün ikinci türevi aynı grafik üzerinde gösterilmiştir. Absorbans sonucunun ikinci türevinin ilk minimum değerinden kuantum noktaların E_{1s1s} geçiş enerjisi 3.21 eV bulunmuştur. Bu değer Kuvvetli kuşatım durumundaki bir parçacığın 1s-1s geçiş enerjisi veren denklem (2.11) de yerine konulması, CdS için Çizelge 4.1'den hesaplama için gerekli olan değerlerinin kullanılması ile koloidal haldeki CdS kuantum noktalarının ortalama boyutları $2R = 2.92$ nm hesaplanmıştır.

Şekil 5.3'de 350 nm dalgaboyunda uyarılan koloidal CdS kuantum noktaların fotoluminesansı dalgaboyuna bağlı olarak verilmiştir. Fotoluminesans (PL) grafiği incelendiğinde 550 nm'de maksimum emisyon verdiği görülmüştür. Şekil 5.3'de görülen geniş luminesans piki sıkı ve derin tuzak seviyelerinden kaynaklanmaktadır.

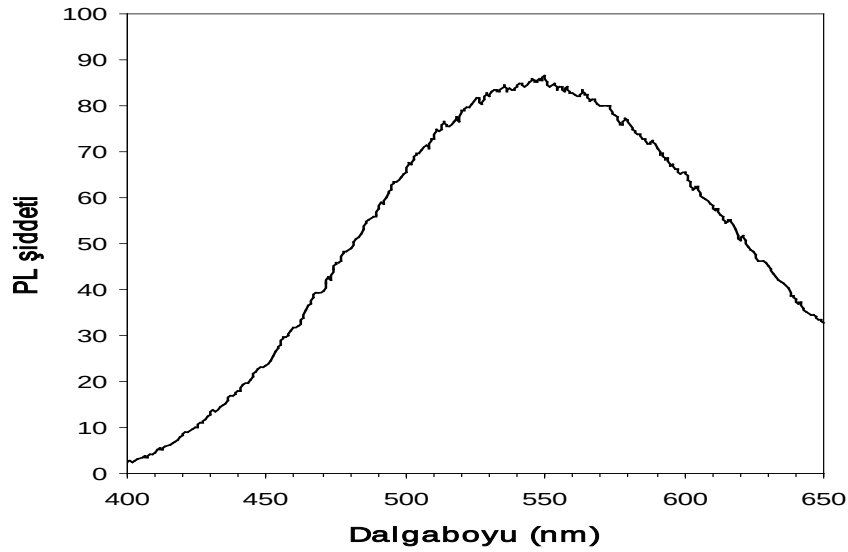
MPS kuşatımı CdS noktalardan oluşan tozların XRD deseni Şekil 5.4'de verilmiştir. XRD deseni X'pert High Score Plus (X'pert Pro MPD, Philips, Hollanda) programı kullanılarak analiz edilmiş ve analiz sonuçları Çizelge 5.1'de verilmiştir. Bu sonuçlar sırasıyla (100), (002), (101), (110), (103) ve (112) düzlemleri ile uyumludur ve hegzagonal CdS kristal yapısını göstermektedir (JCPDS No. 06-0314). Bölüm 4.2.5'de bahsedilen hesaplama yöntemi kullanılarak (101) düzlemine ait pikin üzerinden yapılan hesaplama ile CdS kuantum noktalarının ortalama parçacık boyutu 2.73 nm olarak hesaplanmıştır.

Toz haldeki MPS kuşatımlı CdS kuantum noktaların HRTEM resimleri Şekil 5.5'de verilmiştir. HRTEM resimlerinden kuantum noktaların boyutlarının 2.5-3 nm arasında değiştiği görülmektedir. Bu sonuç absorbans ve XRD ölçümleriyle bulunan kuantum nokta boyutlarıyla uyum içersindedir. Absorbans, XRD ve HRTEM ölçümleri CdS kuantum noktalarının ortalama yarıçaplarının (~1.5 nm), CdS'in eksiton Bohr yarıçapından (2.8 nm) küçük olduğu göstermiştir. Bu durum kuantum noktaların kuvvetli kuşatma durumunda olduğunu göstermektedir.

Şekil 5.6'da ise MPS kuşatımlı CdS kuantum noktaların EDS sonucu verilmiştir. EDS sonuçlarından Cd ve S varlığı açıkça görülmüş ve S:Cd atomik oranı 1.07:1 olarak hesaplanmıştır. EDS sonucunda görünen Silisyum ve Oksijen piki ise MPS kuşatım ajanına aittir.



Şekil 5.2 : MPS kuşatımlı CdS kuantum noktaları içeren solün absorbansının dalgaboyuna bağlı değişimi.

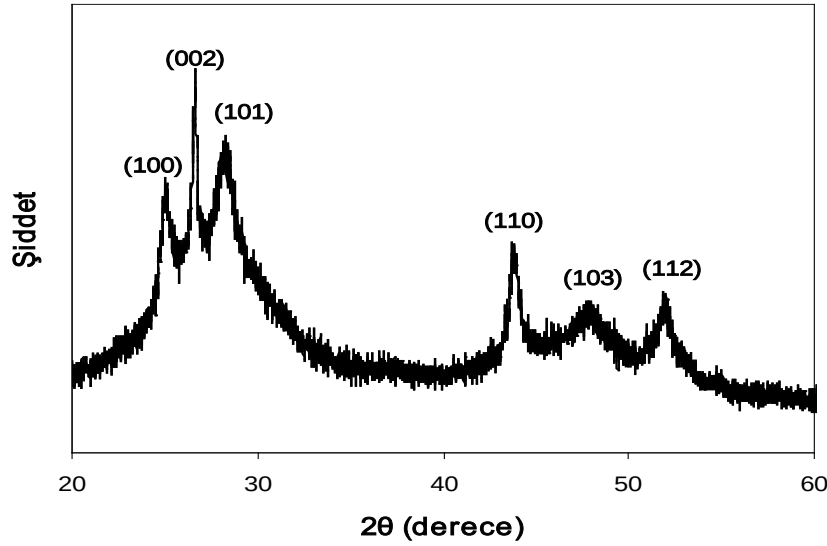


Şekil 5.3 : 350 nm dalgaboyundana uyarılan koloidal CdS kuantum noktaların PL şiddetinin dalgaboyuna bağlı değişimi.

MPS kuşatımlı CdS kuantum noklardan oluşan tozlar ile KBr (Potassium bromide) karıştırılarak oluşturulmuş diskin FT-IR grafiği Şekil 5.7’de verilmiştir. FT-IR sonuçları incelediğinde MPS ye ait olan karakteristik pikler kolayca görülebilir. Bu piklerden en belirgin olanlarından 1024 cm^{-1} deki pik Si-O-C bağının ve 1110 cm^{-1} deki pik ise Si-O-Si bağının asimetrik gerilmesine (asymmetric stretching) aittir [83,101,102]. 471 cm^{-1} deki pik de Si-O-Si bağına aittir [103]. 688 cm^{-1} ve 892 cm^{-1}

deki pikler sırası ile C-Si bağına ve Si-OH bağına aittir [83]. 1248 cm^{-1} deki pik ise Si-CH₂-S gerilmesine (stretching) aittir [101]. 1404 cm^{-1} deki pik CH₃ deki C-H bağının asimetrik deformasyonundan dolayıdır [104]. 1660 cm^{-1} deki pik ise C=C bağına aittir [105]. 2920 cm^{-1} ve 3153 cm^{-1} pikler ise sırası ile C-H ve O-H bağlarına aittir [83,101]. FT-IR grafiği sonuçları MPS molekülerinin varlığını kanıtlamış ve MPS molekülerinin kendi aralarında Si-O-Si bağları yaparak SiO₂ ağı oluşturduklarını göstermiştir.

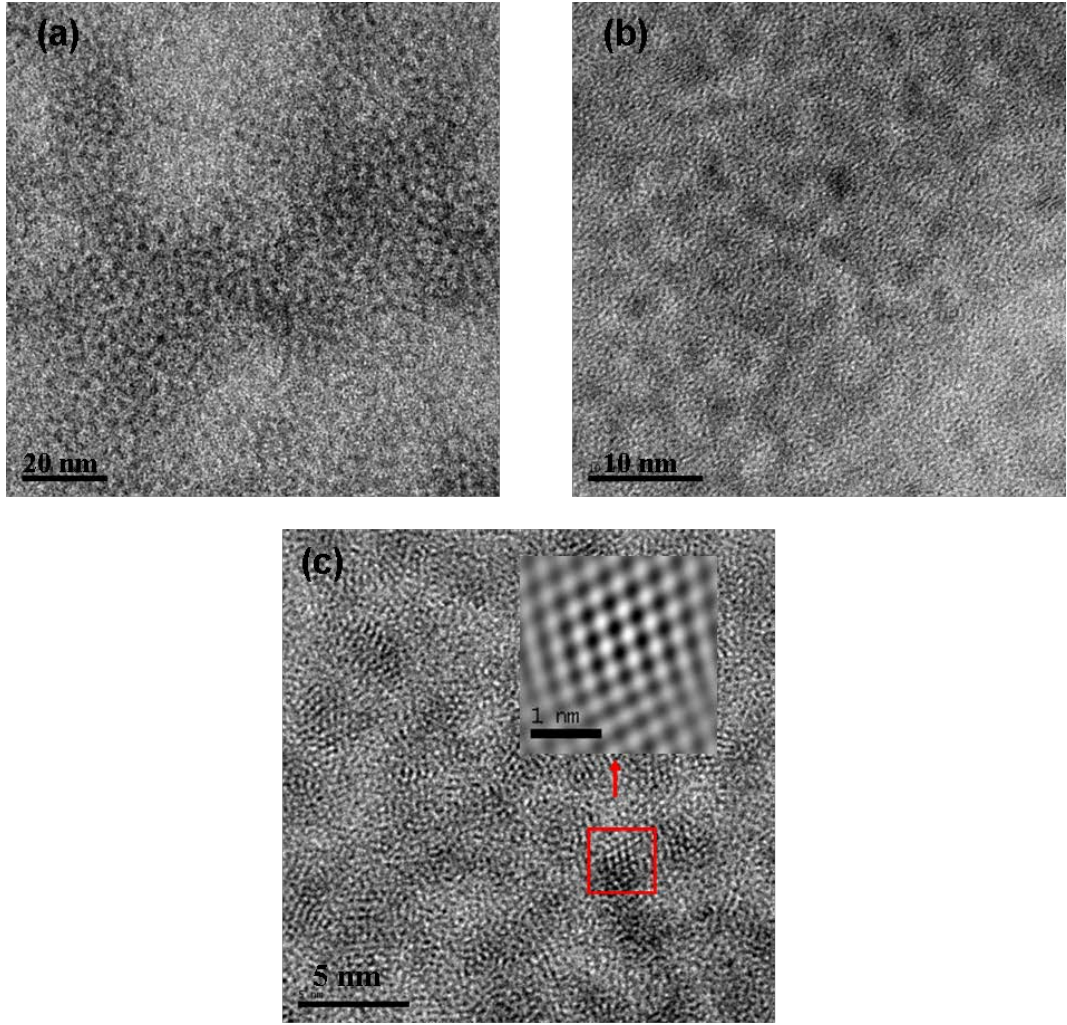
XRD, absorbands, lüminesans, HRTEM, EDS ve FT-IR sonuçları beraber değerlendirildiğinde SiO₂ ağı içinde MPS molekülleri ile kuşatılmış CdS kuantum noktalardan oluşan kompozit yapının varlığı net olarak görülebilir.



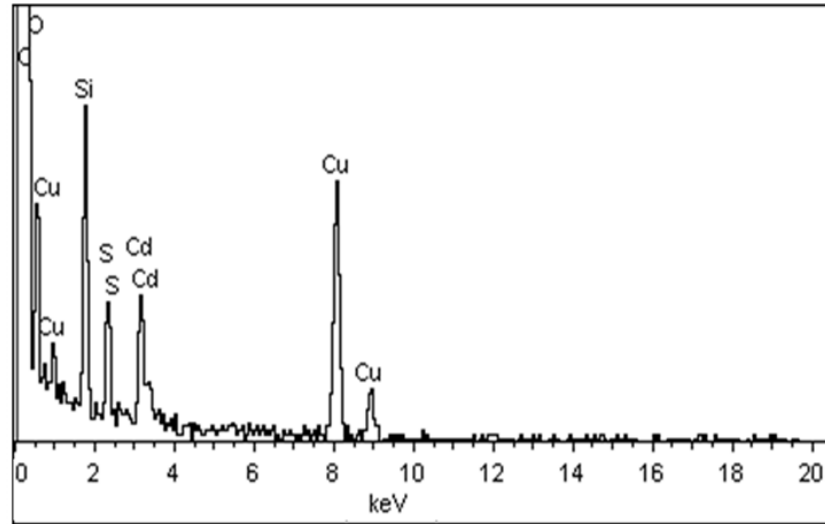
Şekil 5.4 : MPS kuşatımı CdS noktalardan oluşan tozların x-ışını kırınımı deseni.

Çizelge 5.1 : MPS kuşatımlı CdS noktalardan oluşan tozların XRD piklerinin analiz sonuçları.

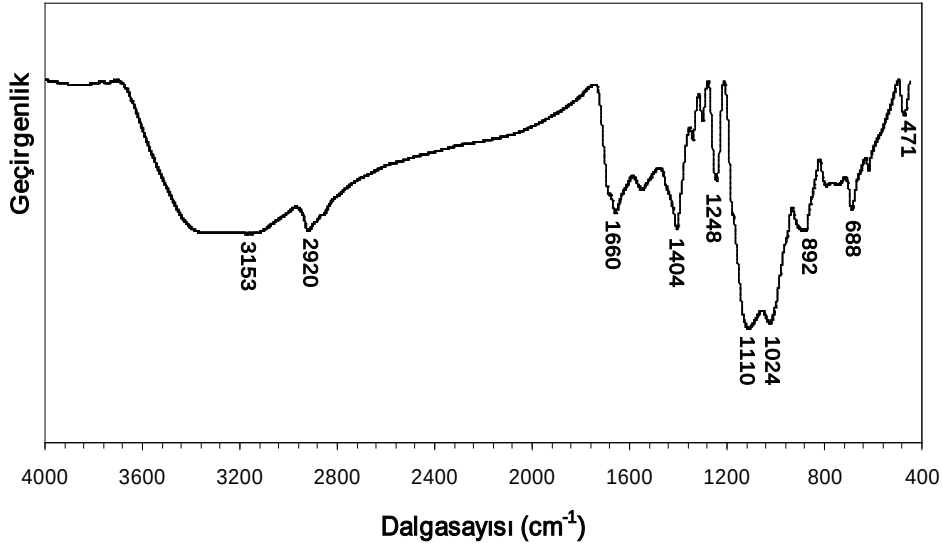
2θ (derece)	Yükseklik (derece)	FWHM (derece)	Düzlemler arası uzaklık (Å)	Bağıl şiddet (%)
25.0161	206.37	1.7348	3.55670	49.42
26.5496	142.88	0.7189	3.35465	34.21
28.1620	417.61	4.0000	3.16613	100.00
43.8669	206.05	1.4504	2.06222	49.34
47.7884	179.99	1.4788	1.90174	43.10
51.7792	143.69	1.9180	1.76416	34.41



Şekil 5.5 : MPS kuşatımlı CdS kuantum noktaların HRTEM resimleri.



Şekil 5.6 : MPS kuşatımlı CdS kuantum noktaların EDS spektrumu.

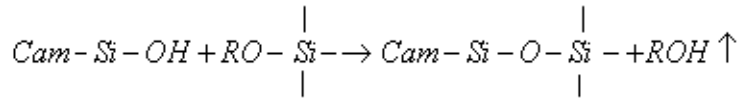


Şekil 5.7 : MPS kuşatımlı CdS kuantum noklardan oluşan tozları FT-IR grafiği.

5.1.3 MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan ince filmlerin hazırlanması

Koloidal MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalar başka bir matris içine katılmadan doğrudan cam yüzeye kaplanmıştır. CdS kuantum noktalar içeren ince filmler, Corning 2947 cam taşıyıcı üzerine döndürerek kaplama yöntemi kullanılarak ve 2000 dev/dak hızında 10 saniye döndürülerek hazırlanmıştır. Kaplanan filmler 60°C de 10 dakika kurutulmuştur. Kurutulan CdS ince filmlerine farklı sıcaklık ve sürelerde ısıt işlemler uygulanmıştır.

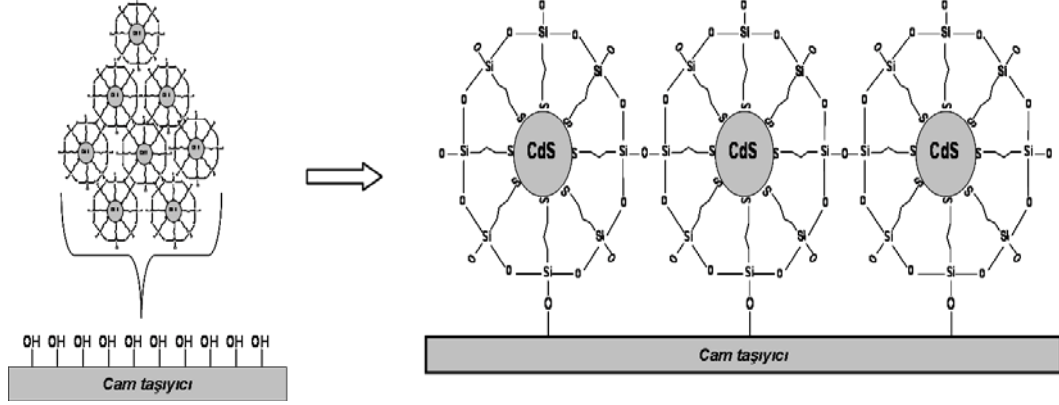
Kendiliğinden taşıyıcı cam yüzeyine bağlanabilen (Self-assembled) CdS kuantum noktalarından oluşan ince filmlerin üretilmesi işleminde cam yüzeyin sahip olduğu OH grupları ile MPS'nin sahip olduğu Si-O bağlarından yararlanılmış ve cam yüzey ile kuantum noktalar Si-O-Si bağları ile bağlanmıştır. Şekil 5.8'de bu bağlanma mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 5.8 : MPS molekülünün cama bağlanma mekanizmasının gösterimi.

Ayrıca kuantum noktalarda kendi aralarında yine Si-O-Si bağı ile bağlanmışlardır. Böylece doğrudan SiO₂ ağı içinde CdS kuantum noktalardan kendiliğinden taşıyıcı cam yüzeyine yapışabilen ince filmler elde edilmiştir. MPS molekülü sahip olduğu thiol grupları sayesinde CdS kuantum noktalarına bağlanmaktadır. Bu bağlanma

kuantum noktanın yüzeyindeki Cd ve S atomları, tiol grubun S atomları ile S-S veya S-Cd bağı yaparak oluşur [106]. Şekil 5.9 koloidal CdS kuantum noktalarının cama kaplanması ile kendiliğinden monte olan ince filmlerin oluşturulması şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.9 : MPS kuşatımlı koloidal CdS kuantum noktalarının cama kaplanmasıyla kendiliğinden monte olan ince filmlerin oluşturulmasının şematik olarak gösterilimi.

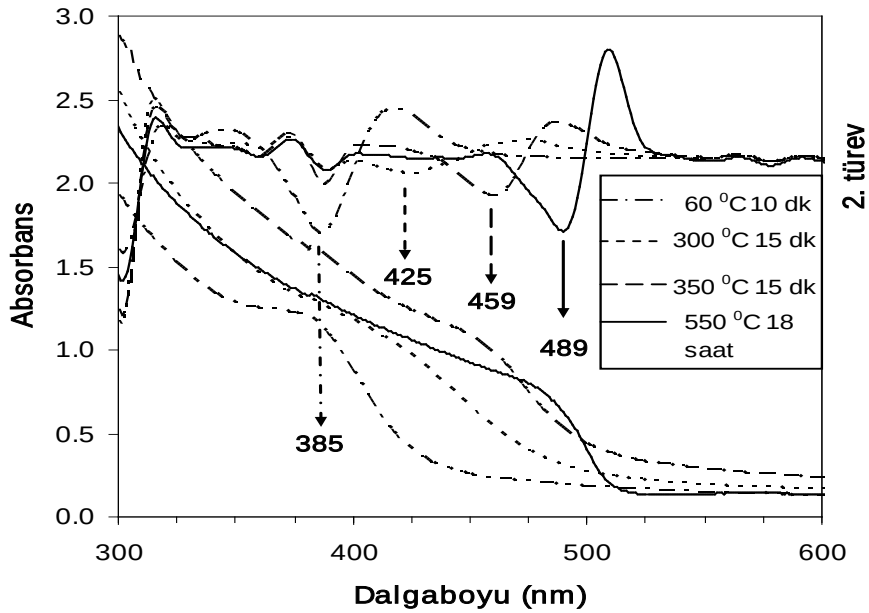
5.1.4 MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan ince filmlerin karakterizasyonu

Şekil 5.10'da MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalarından oluşan ve 60°C de 10 dakika kurutulan, 300°C de 15 dakika, 350°C de 15 dakika ve 550°C de 18 saat ısıtılmış filmlerin absorbanslarının dalgalı boyuna bağlı değişimi verilmiştir. Absorbans ölçümlerinin ikinci türevleri aynı grafiklerin üzerinde gösterilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi absorbans omuzları ve ikinci türevlerin ilk minimum değerleri ısıtılma süresi ve sıcaklığı arttıkça düşük enerjiye kaymıştır. Bunun nedeni kuantum sınırlama etkisidir. İkinci türevin ilk minimum değerinden E_{1s1s} geçiş enerjisi bulunmuştur. E_{1s1s} değerleri 60°C de 10 dakika kurutulan film için 3.22 eV, 300°C de ve 350°C de 15 dakika ısıtılma süresi ile 2.92 eV ve 2.70 eV iken 550°C de 18 saat ısıtılma süresi ile 2.54 eV dir. Bu değerlerin eşitlik (2.11) de yerine yazılması ile filmlerin sahip oldukları kuantum noktalarının ortalama boyutlarının hesaplanması sonucu 60°C de 10 dakika kurutulan film için 2.96 nm, 300°C de ve 350°C de 15 dakika ısıtılma süresi ile 3.58 nm ve 4.42 nm iken 550°C de 18 saat ısıtılma süresi ile 5.86 nm değerleri bulunmuştur.

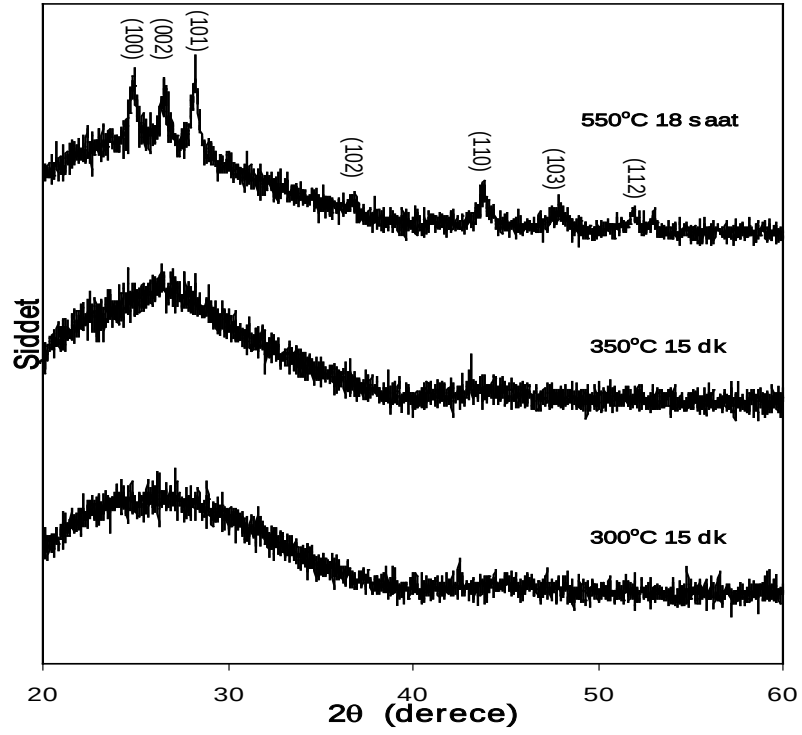
Şekil 5.11'de 300°C de 15 dakika, 350°C de 15 dakika ve 550°C de 18 saat ısıtılma süresi ile ısıtılma görmüş filmlerin XRD desenleri verilmiştir. 300°C ve 350°C deki filmlerin XRD

sonuçlarında malzemeyi karakterize edebilecek belirgin pikler görülememiştir. 550°C de 18 saat ısıtılma işlemi görmüş filmde ise belirgin pikler görülmektedir. XRD sonuçları X'pert High Score Plus programı kullanılarak analiz edilmiş ve analiz sonuçları Çizelge 5.2’de verilmiştir. Bu sonuçlar sırasıyla (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) ve (201) düzlemleri ile uyumludur ve hegzagonal CdS kristal yapısını göstermektedir (JCPDS No. 06-0314). Bölüm 4.2.5’de bahsedilen hesaplama yöntemi ile (101) düzlemine ait pikin üzerinden yapılan hesapla CdS kuantum noktalarının ortalama parçacık boyutu 5.90 nm olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç absorban ölçümü ile bulunan 5.86 nm değeri ile uyum içerisindedir.

Şekil 5.12’de ise 60°C de 10 dakika kurutulmuş, 300°C de 15 dakika ve 550°C de 18 saat ısıtılma işlemi görmüş filmlerin resimleri verilmiştir. Resimlerden görüldüğü gibi ısıtılma işlemi sıcaklığı ve süresi arttıkça filmler CdS ün doğal rengi olan sarı renkle renklenmekte ve renk gittikçe koyulaşarak kahverengine yaklaşmaktadır. Bu nedeni ısıtılma işlemi ile filmlerin içindeki CdS nanoparçacıklarının büyümesi ve enerji band aralığı değerlerinin bulk CdS’e yaklaşmasıdır.



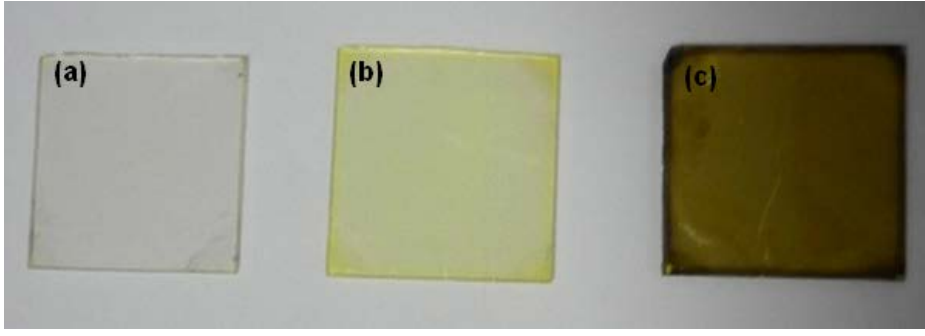
Şekil 5.10 : MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalarından oluşan ve 60°C de 10 dakika kurutulan, 300°C de 15 dakika , 350°C de 15 dakika ve 550°C de 18 saat ısıtılma işlemi görmüş filmlerin absorbanlarının dalgaboyuna bağlı değişimi.



Şekil 5.11 : 300°C de 15 dakika, 350°C de 15 dakika ve 550°C de 18 saat ısıtıl işlem görmüş MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan filmlerin x-ışını kırınım desenleri.

Çizelge 5.2 : 550°C de 18 saat ısıtıl işlem görmüş MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan filmin XRD piklerinin analiz sonuçları.

2θ (derece)	Yükseklik (şiddet)	FWHM (derece)	Düzlemler arası uzaklık (Å)	Bağıl şiddet (%)
24.6996	93.69	2.3384	3.60156	81.41
26.4970	69.71	2.0979	3.36118	60.57
28.3520	115.09	1.8326	3.14535	100.00
36.6808	37.39	0.0659	2.44802	32.49
43.7621	61.12	0.2915	2.06692	53.11
47.8914	33.91	0.3165	1.89789	29.46
51.8929	36.48	0.3685	1.76056	31.70

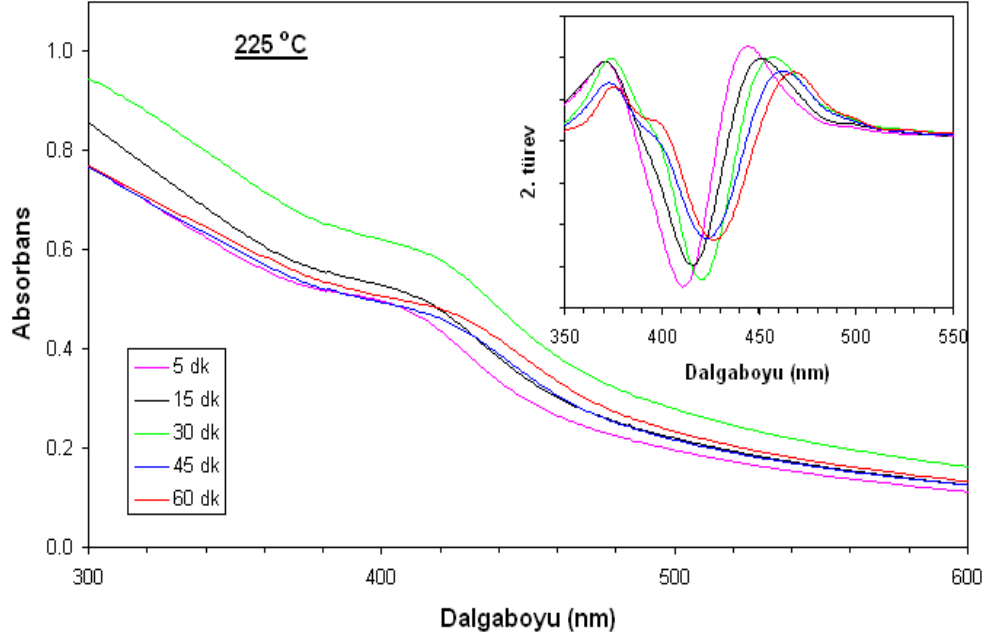


Şekil 5.12 : (a) 60°C de 10 dakika kurutulmuş, (b) 300°C de 15 dakika ve (c) 550°C de 18 saat ısıtım işlem görmüş MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan filmlerin resimleri.

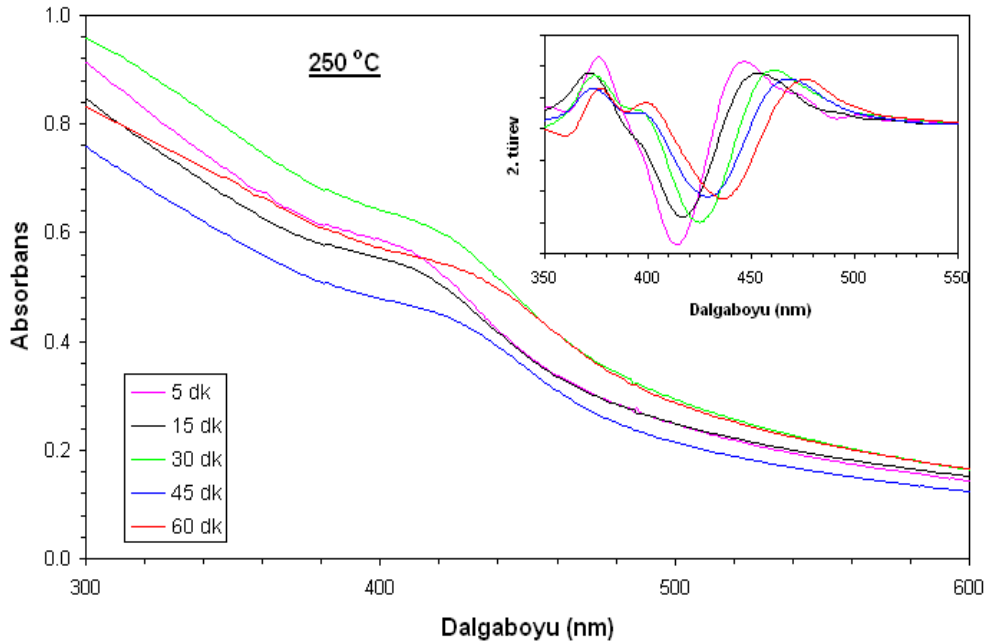
5.1.4.1 MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan filmlerin içerdikleri kuantum noktaların ısıtım işlem ile büyüme kinematiği

Filmlerin içerdikleri kuantum noktaları ısıtım işlemle kontrolü büyütebilmek için aynı şartlarda hazırlanan filmlere 225, 250, 275, 300 ve 325°C sıcaklıklarda, 5 ile 60 dakika arasında değişen sürelerle ısıtım işlem uygulanmıştır. Bu sıcaklık ve süre değerleri yapılan öncü deneysel çalışmalar sonucunda tespit edilmiştir. Yapılan öncü deneysel çalışmalarda 225°C den düşük sıcaklıklarda kuantum noktaların büyütülebilmesi için gerekli süre çok uzarken 325°C'den büyük sıcaklıklarda parçacık boyutlarında kısa sürede hızlı bir büyüme meydana geldiği görülmüştür. Bu büyüme ortamdaki küçük parçacıkların büyük parçacıklara dahil olması şeklinde gerçekleştiği için (Ostwald olgunlaşma süreci) kısa sürede ortamdaki parçacık sayısında ciddi bir düşüş meydana gelir. Bunun sonucu olarak da bu hızlı büyümenin ardından büyüme hızı oldukça yavaşlamaktadır. Örneğin Şekil 5.10'da verilen absorban sonuçlarından da görüldüğü gibi 350°C de 15 dakika ısıtım işlem gören filmin sahip olduğu kuantum noktaların ortalama boyutları 15 dakika gibi kısa bir sürede 1.46 nm artarken (2.96 nm den 4.42 nm ye çıkmıştır), 550°C de 18 saat ısıtım işlem gören filmin sahip olduğu kuantum noktaların ortalama boyutları ise 18 saate 2.9 nm (2.96 nm den 5.86 nm ye çıkmıştır) artabilmiştir. Bu deneysel sonuçlar bize kuantum noktaların kontrollü büyütülebilmesi için uygun sıcaklık aralığının 225°C ile 325°C arasında olduğunu göstermiştir. Isıtım işlemle kuantum noktaların büyüme kinematiğini incelemek için literatürde bu konuda en yaygın yöntem olan absorban ölçümlerinden yararlanılmıştır [43,44,47,49]. Şekil 5.13, Şekil 5.14, Şekil 5.15, Şekil 5.16 ve Şekil 5.17'de sırasıyla 225, 250, 275, 300 ve 325°C sıcaklıklarda, 5 ile 60 dakika arasında değişik sürelerle ısıtım işlem uygulanmış filmlerin absorbanlarının dalga boyuna bağlı değişimi verilmiştir. Absorban ölçümlerinin ikinci türevi aynı

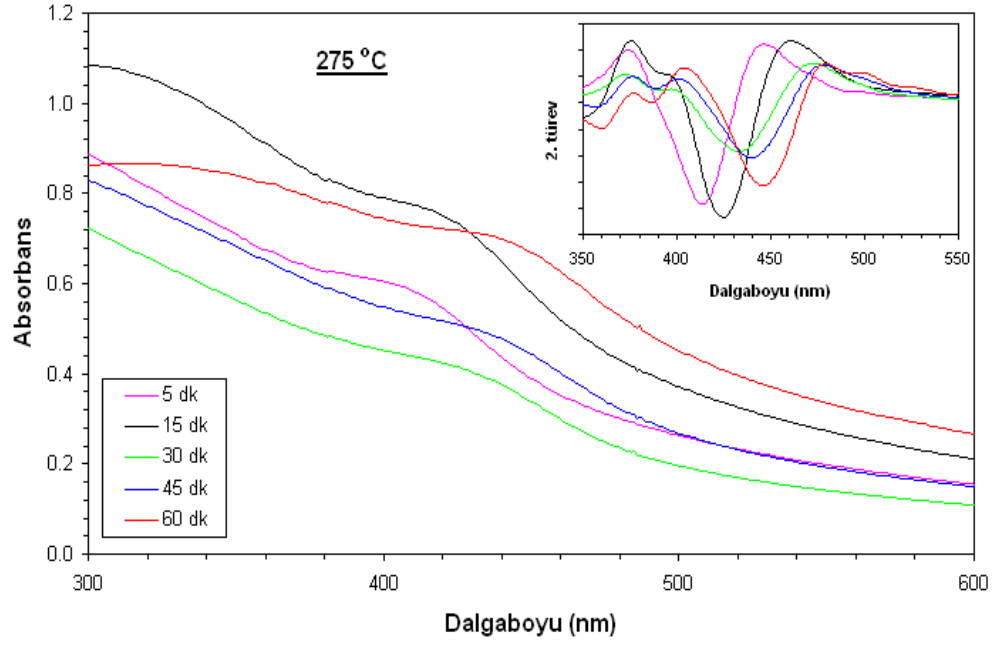
grafiklerin üzerinde gösterilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi kuantum sınırlama etkisinin sonucu olarak absorbans omuzları ve ikinci türevlerin ilk minimum değerleri ısıtılma süresi ve sıcaklığı arttıkça büyük dalgaboyuna (düşük enerjiye) kaymıştır.



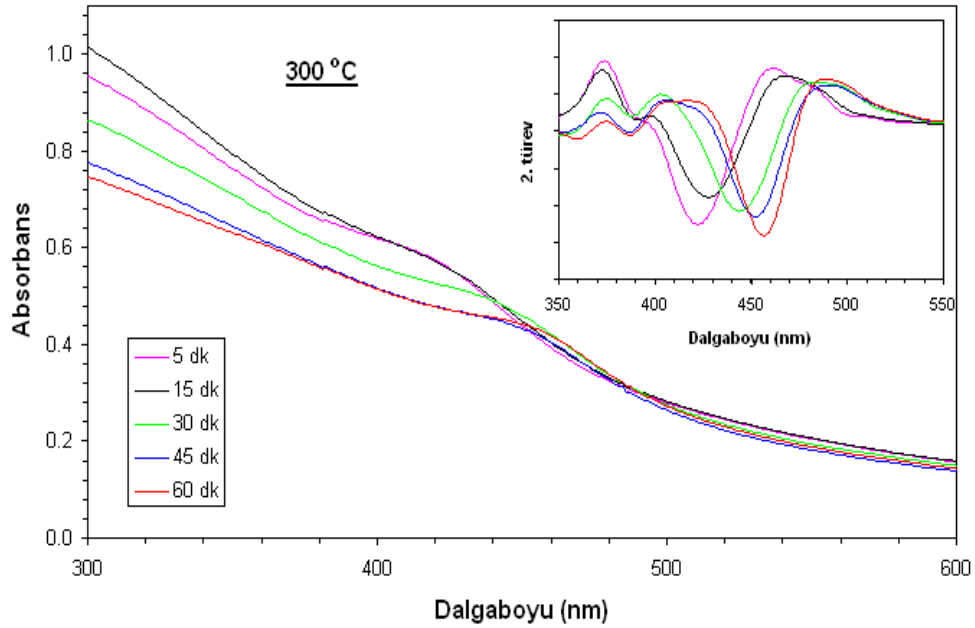
Şekil 5.13 : 225°C sıcaklıkta değişik sürelerle ısıtılma uygulanmış MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan filmlerin absorbanslarının dalgaboyuna bağlı değişimi.



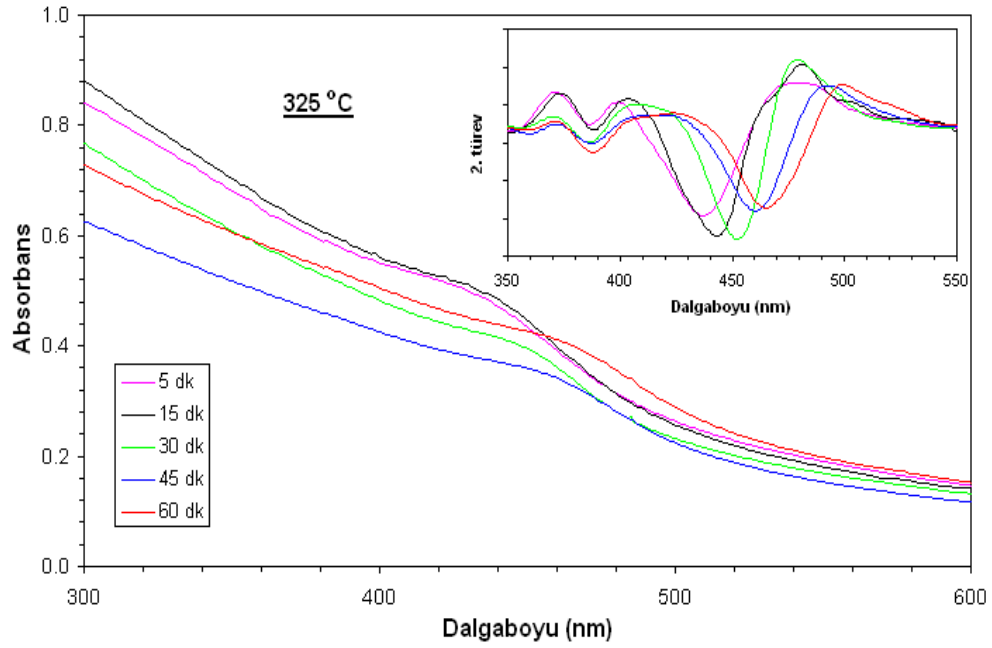
Şekil 5.14 : 250°C sıcaklıkta değişik sürelerle ısıtılma uygulanmış MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan filmlerin absorbanslarının dalgaboyuna bağlı değişimi.



Şekil 5.15 : 275°C sıcaklıkta değişik sürelerle ısıtıl işlem uygulanmış MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan filmlerin absorbanlarının dalgaboyuna bağlı değişimi.



Şekil 5.16 : 300°C sıcaklıkta değişik sürelerle ısıtıl işlem uygulanmış MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan filmlerin absorbanlarının dalgaboyuna bağlı değişimi.



Şekil 5.17 : 325°C sıcaklıkta değişik sürelerle ısıtılmış MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan filmlerin absorpsanlarının dalgaboyuna bağılı değışimi.

Şekil 5.18’de 225, 250, 275, 300 ve 325°C sıcaklıklarda, 5 ile 60 dakika arasında değışen sürelerle ısıtılmış filmlerin E_{1s1s} enerji değıerlerinin ısıtılmış süresi ile değışimi verilmiştir. Şekil 5.18’de verilen değıerler; Şekil 5.13, Şekil 5.14, Şekil 5.15, Şekil 5.16 ve Şekil 5.17’de verilen absorpsan ölçümlülerinin ikinci türevi grafiklerinin ilk minimum değıerlerinden hesaplanmıştır. Grafiklerden görüldüğü gibi filmlerin sahip olduğı kuantum noktaların E_{1s1s} enerji değıerleri ısıtılmış süresi ve sıcaklığı arttıkça kuantum sınırlama etkisinin sonucu olarak düşük enerji değıerlerine kaymıştır. E_{1s1s} enerji değıerleri 3.02 eV ile 2.67 eV arasında değışmekte ve ısıtılmış süresi ve sıcaklığı arttıkça bulk CdS’nin enerji band değıeri olan 2.42 eV değıerine yaklaşmaktadır. Ayrıca grafiklerden ısıtılmış süresi arttıkça E_{1s1s} enerji değıerlerindeki zamanla kayma miktarlarının gittikçe arttığı görülmektedir. 225°C ile 325°C de 5 dakika ısıtılmış görmüş filmler için E_{1s1s} enerji değıerleri arasındaki fark (kayma) 180 meV iken, 225°C ile 325°C de 60 dakika ısıtılmış görmüş filmler için E_{1s1s} enerji değıerleri arasındaki fark (kayma) 244 meV olmuştur.

Şekil 5.19’da 225, 250, 275, 300 ve 325°C sıcaklıklarda, 5 ile 60 dakika arasında değışen sürelerle ısıtılmış filmlerin sahip oldukları kuantum noktaların ortalama yarıçap değıerlerinin ısıtılmış süresi ile değışimi verilmiştir. Şekil 5.19’da verilen değıerler, Şekil 5.18’den verilen E_{1s1s} enerji değıerlerinin denklem (2.11) kullanılması ile hesaplanan sonuçlarıdır. Şekil 5.19’dan görüldüğü gibi filmlerin

içerdikleri kuantum noktaların ortalama yarıçap değerleri 1.66 nm ile 2.31 nm arasında değişmekte ve ısıtım işlem süresi ve sıcaklığı arttıkça kuantum noktaların ortalama yarıçap değerleri de artmaktadır.

Şekil 5.19’da görülen ısıtım işlem süresi ve sıcaklığı arttıkça kuantum noktaların ortalama yarıçap değerlerinin artması Ostwald olgunlaşma süreci sonunda oluşmaktadır. Ostwald olgunlaşma sürecinden Bölüm 2.2 de bahsedilmiş ve onu açıklayan LSW teorisine göre difüzyon kontrollü büyüme süreci için ortalama parçacık yarıçapının zamana bağlı ifadesi denklem (2.25) ile verilmişti. Şekil 5.20’de filmlerin içerdikleri ortalama kuantum noktaların yarıçaplarının küplerinin ısıtım işlem süresi ile değişimi verilmiştir. Şekil 5.20’deki grafiklerde ayrıca her sıcaklık değeri için doğrusal fitler verilmiştir. Şekil 5.20’deki sonuçlar incelendiğinde sonuçların denklem (2.25) de difüzyon kontrolü büyüme süreci için verilen LSW teorisine uyduğu görülür. Şekil 5.20’deki doğrusal fitlerin eğiminden her bir ısıtım işlem sıcaklığı için K (olgunlaşma oranı) değerleri elde edilmiştir. 225, 250, 275, 300 ve 325°C sıcaklıklar için K değerleri sırasıyla 0.023, 0.039, 0.060, 0.090 ve 0.106 (nm³/dak) olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar Ostwald olgunlaşma süreci için sıcaklık arttıkça olgunlaşma oranının arttığını dolayısı ile sıcaklık arttıkça filmlerin sahip oldukları kuantum noktaların ortalama boyutlarının daha hızlı büyüdüğünü göstermektedir.

Olgunlaşma katsayısını veren denklem (2.26) dan ve difüzyon katsayısını veren Arrhenius bağıntısı (2.27) den;

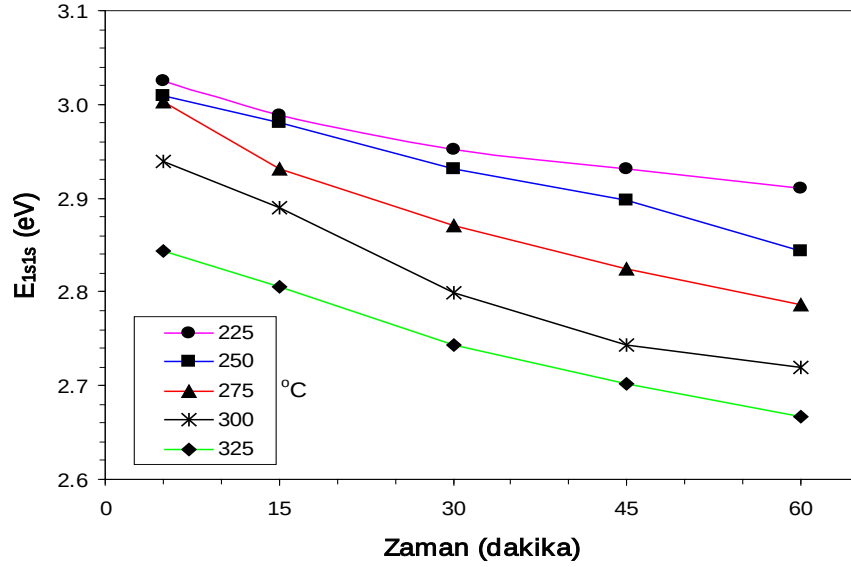
$$K = \frac{K_0}{T} \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \quad (5.1)$$

elde edilir. Bu eşitliğin her iki tarafının doğal logaritması alınırsa

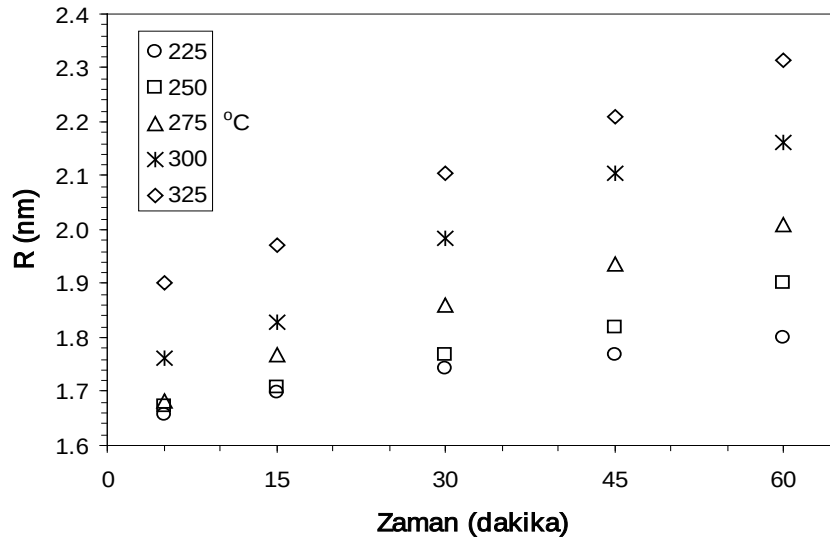
$$\ln(KT) = \ln(K_0) - \left(\frac{Q_d}{RT}\right) \quad (5.2)$$

eşitliği elde edilir. Elde edilen ifadenin sol kısmının 1000/T’ye göre grafiğinin çizilmesi ile Şekil 5.21’deki Arrhenius grafiği elde edilmiştir. Arrhenius grafiğindeki doğrusal fitin eğiminden (-5.3) Ostwald olgunlaşma süreci için aktivasyon enerjisi yaklaşık 44 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

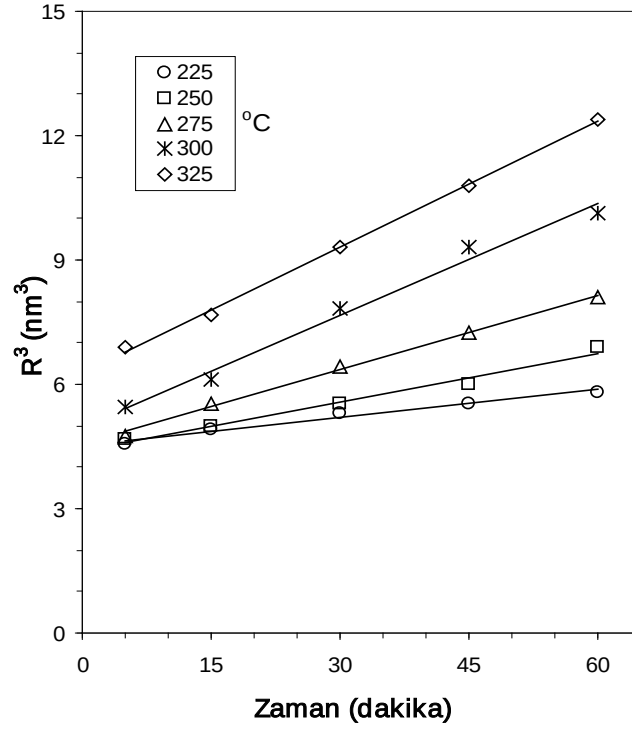
Yarıiletken kuantum noktaların ısıtılma işlemi kontrollü büyütülmesinde kullanılan en yaygın yöntem olan cam içinde difüzyon kontrollü büyüme tekniğinde kuantum noktaların büyütülebilmesi için aktivasyon enerjisi değerleri genelde 170 kJ/mol [107] ,329 kJ/mol [108] ve 500 kJ/mol [109] gibi yüksek değerlerde olmaktadır. Bu çalışmada ise cam içinde difüzyon kontrollü büyüme tekniğine göre daha düşük aktivasyon enerjisi değeri ile CdS kuantum noktalar kontrollü büyütülebilmiştir.



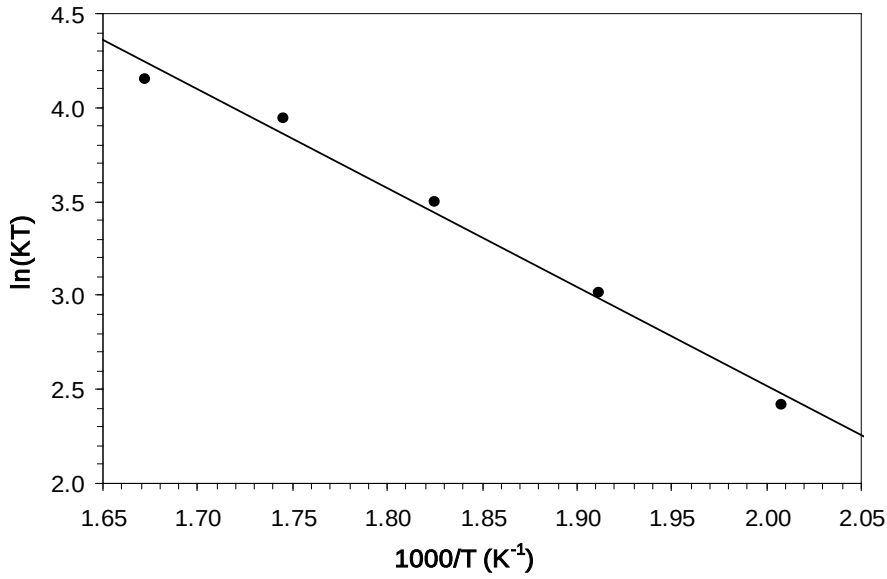
Şekil 5.18 : Farklı ısıtılma sıcaklıkları uygulanmış MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan filmlerin E_{1s1s} enerji değerlerinin ısıtılma süresine göre değişimleri.



Şekil 5.19 : Farklı ısıtılma sıcaklıkları uygulanmış MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan filmlerin, sahip oldukları kuantum noktaların ortalama yarıçap değerlerinin ısıtılma süresi ile değişimi.



Şekil 5.20 : Filmlerin içerdikleri ortalama kuantum noktaların yarıçaplarının küplerinin ısıtım süresi ile değişimi.



Şekil 5.21 : MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalara ait Arrhenius grafiği.

5.1.4.2 Isıl işlem sıcaklığının MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan filmlerin optik ve yapısal özelliklerine etkisi

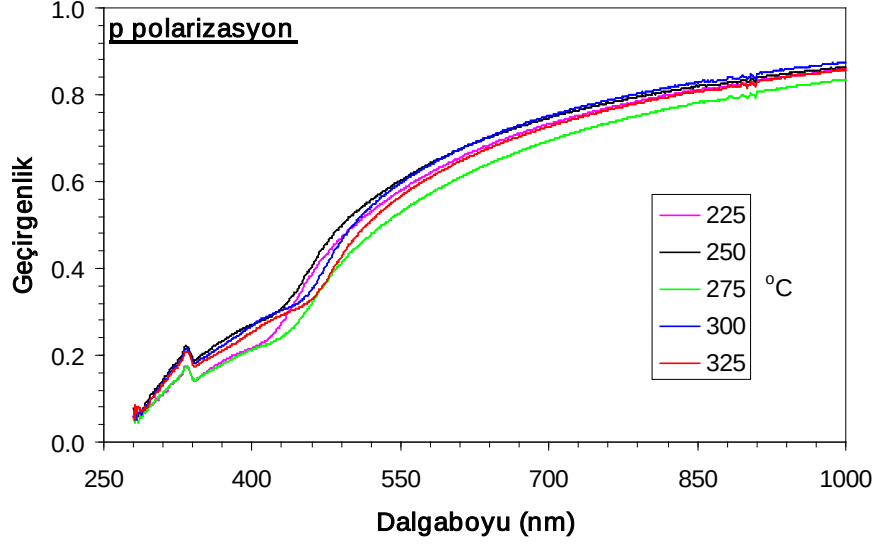
CdS kuantum noktalar içeren filmlerin optik özellikleri NKD optik spektrometresi ile incelenmiştir. Şekil 5.22’de p ve Şekil 5.23’te ise s polarizasyonda 225, 250, 275, 300 ve 325°C sıcaklıklarda 1 saat ısıtım uygulanmış filmlerin geçirgenlikleri

dalgaboyuna bağılı olarak verilmiştir. Şekil 5.22 ve Şekil 5.23'ten filmlerin geçirgenliğinin p polarizasyonda, s polarizasyona göre daha büyük olduğu görülür. 225, 250, 275, 300 ve 325°C sıcaklıklarda ısıtılma işlemi görmüş filmlerin p polarizasyonda geçirgenlik ölçümlerinin sonucundan 550 nm dalgaboyundaki geçirgenlik değerleri sırası ile 0.58, 0.60, 0.53, 0.60 ve 0.57 dir. 225, 250, 275, 300 ve 325°C sıcaklıklarda ısıtılma işlemi görmüş filmlerin s polarizasyonda geçirgenlik ölçümlerinin sonucundan 550 nm dalgaboyundaki geçirgenlik değerleri ise sırası ile 0.54, 0.56, 0.49, 0.55 ve 0.51 dir.

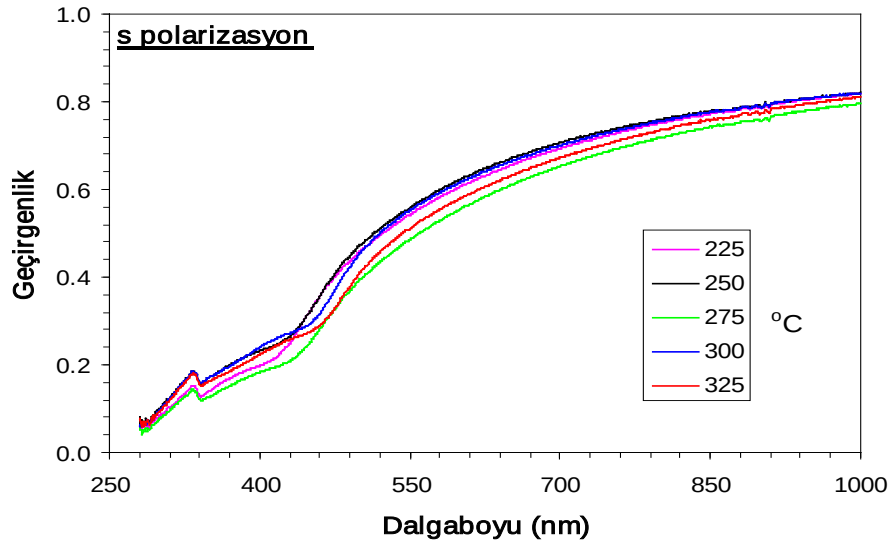
Geçirgenlik ölçümleri üzerine yapılan en iyi fit sonuçlarına göre 225, 250, 275, 300 ve 325°C sıcaklıklarda 1 saat ısıtılma işlemi uygulanmış filmlerin kalınlık (d), kırma indis (n) ve söndürme katsayısı (k) değerleri bulunmuştur.

Filmlerin kalınlık değerleri Çizelge 5.3'te verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde film kalınlıklarının 183 nm ile 165 nm arasında değiştiği ve ısıtılma işlemi sıcaklığı arttıkça film kalınlıklarının azaldığı görülür. Filmlerin kalınlık değerlerine profilometre kullanılarak da bakılmıştır. Profilometre ile ölçülen kalınlık değerleri Çizelge 5.3'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde profilometre ile ölçülen filmlerin kalınlık değerlerinin yaklaşık 200 nm civarında olduğu görülür. Şekil 5.24'de 60°C 10 dakika kurutulmuş filmin kesitinin 50.000 defa büyütülmüş SEM resmi verilmiştir. SEM resminden görüldüğü gibi film yaklaşık 220 nm kalınlıkta olmakla beraber yüzey pürüzlülüğü yüksektir (bu durum ısıtılma işlemi görmüş filmlerin Şekil 5.28'de verilen AFM resimlerinde de görülmektedir). SEM resminde görülen kalınlık değeri ısıtılma işleminin film kalınlıklarına etkisi de göz önüne bulundurularak ısıtılma işlemi uygulanmış örneklerin NKD cihazı ve profilometre ölçümleri ile bulunan kalınlık değerleriyle karşılaştırılırsa farklı yöntemlerle bulunan film kalınlık değerlerinin uyumlu olduğu görülür.

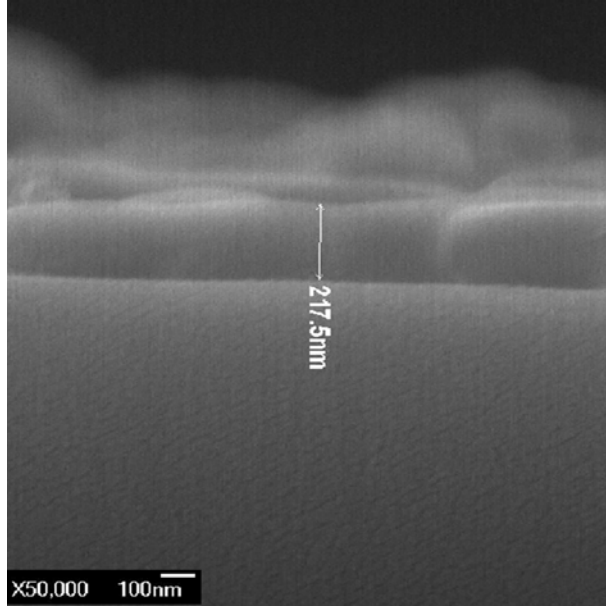
Şekil 5.25'de filmlerin söndürme katsayıları dalgaboyuna bağılı olarak verilmiştir. Şekil 5.25'te görüldüğü gibi kuantum sınırlama etkisinin sonucu olarak filmlerin söndürme katsayıları eğrilerinin omuzları ısıtılma işlemi sıcaklığı arttıkça büyük dalgaboyuna (düşük enerjiye) kaymıştır. Filmlerin 550 nm dalgaboyundaki söndürme katsayısı değerleri Çizelge 5.3'te verilmiştir. Çizelge 5.3'te görüldüğü gibi filmlerin 550 nm dalgaboyundaki söndürme katsayıları değerleri 0.10 ile 0.13 arasında değişmektedir.



Şekil 5.22 : p polarizasyonda farklı ısıtılma sıcaklıklarında 1 saat ısıtılma görmüş MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan filmlerin geçirgenliğinin dalgaboyuna bağlı değişimi.



Şekil 5.23 : s polarizasyonda farklı ısıtılma sıcaklıklarında 1 saat ısıtılma görmüş MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan filmlerin geçirgenliğinin dalgaboyuna bağlı değişimi.



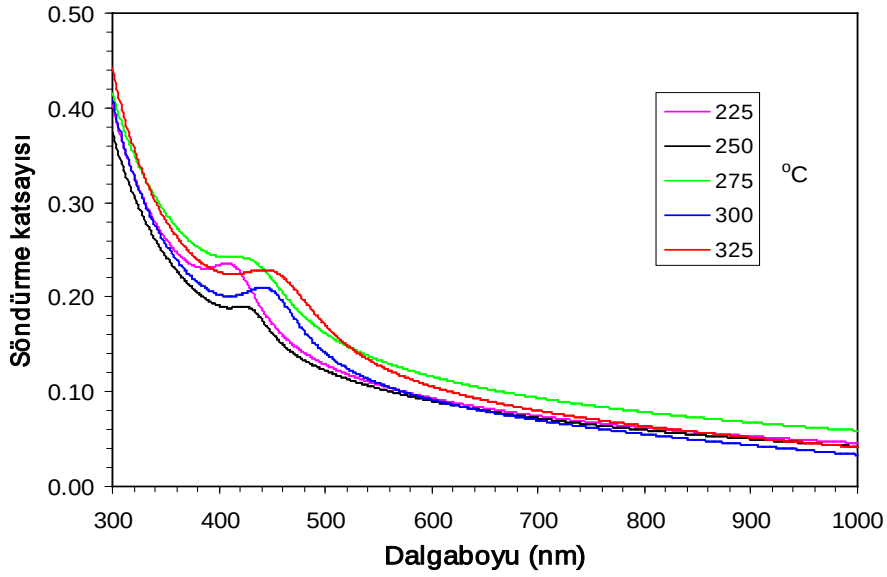
Şekil 5.24 : 60°C 10 dakika kurutulmuş MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan filmin kesitinin 50.000 defa büyütülmüş SEM resmi.

Bir malzeme de $k(\lambda)$, biliniyorsa; soğurma katsayısı α 'nın dalgaboyu ile değişimi,

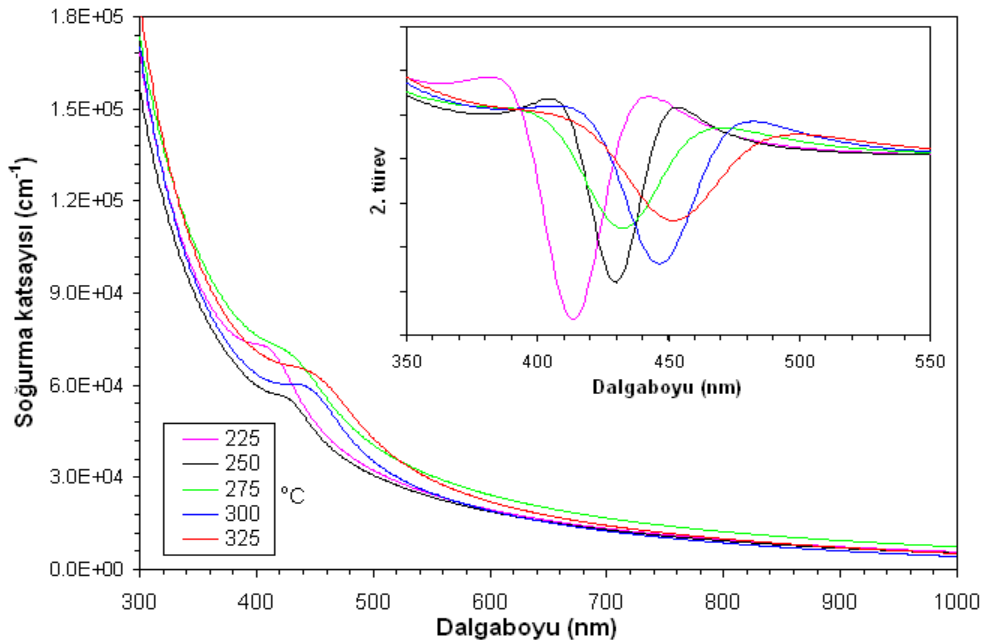
$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi k(\lambda)}{\lambda} \quad (5.3)$$

eşitliğinden hesaplanabilir. Bu hesaplamanın sonucunda Şekil 5.26'da filmlerin soğurma katsayıları dalgaboyuna bağlı olarak verilmiştir. Soğurma katsayısı sonuçlarının ikinci türevi aynı grafiklerin üzerinde gösterilmiştir. Bu ikinci türevlerin ilk minimum değerlerinden bulunan kuantum noktaların E_{1s1s} enerji seviyeleri 225, 250, 275, 300 ve 325°C sıcaklıklarda ısıtılmış filmler için sırasıyla 3.00, 2.89, 2.77, 2.86, 2.77 ve 2.74 eV olarak hesaplanmıştır.

E_{1s1s} enerji seviyelerinin ve (2.11) bağıntısında yerine konulması ile hesaplanan ortalama kuantum noktası yarıçapları 225, 250, 275, 300 ve 325°C sıcaklıklarda ısıtılmış filmler için sırasıyla 1.69, 1.83, 1.87, 2.04 ve 2.10 nm olarak hesaplanmıştır. NKD sonuçlarının analizinden yararlanarak hesaplanan kuantum noktası E_{1s1s} enerji değerleri ısıtılmış sıcaklığı artarken azalmış, kuantum noktaların ortalama yarıçap değerleri ise ısıtılmış sıcaklığındaki artışla artmıştır. NKD ile elde edilen sonuçlar UV ölçümü ile alınan absorban ölçümlerinden elde edilen sonuçlar ile uyumlu çıkmıştır (bakınız Şekil 18 ve Şekil 19).



Şekil 5.25 : Farklı sıcaklıklarda 1 saat ısıtılma uygulanmış MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan filmlerin söndürme katsayılarının dalgaboyu ile değişimi.



Şekil 5.26 : MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan filmlerin soğurma katsayılarının dalgaboyuna bağlı değişimi.

Şekil 5.27’de bu filmlerin kırma indisleri dalgaboyuna bağlı olarak verilmiştir. Filmlerin 550 nm’deki kırma indisi değerleri Çizelge 5.3’te verilmiştir. Filmlerin 550 nm’deki kırma indisi değerleri 1.55 ile 1.61 değerleri arasında değişmektedir. Kırma indisi sonuçlar beklendiği gibi CdS in kırma indisi değeri (2.52) [88] ile MPS nin film formundaki kırma indisi değerleri (1.45) [33,83] veya SiO₂ kırma indisi değeri (1.46) [32] arasında çıkmıştır. Bu değerler J.C. Plenet ve arkadaşlarının [110] SiO₂

içersine katılmış CdS nanoparçacıklardan oluşan ince filmlerin lineer özellikleri üzerine yaptıkları çalışmadaki sonuçlarla uyum içersindedir. J.C. Plenet ve arkadaşları filmlerin kırma indisi değerlerinin CdS oranı arttıkça, arttığını ve kırma indisi değerlerinin 632 nm dalgaboyunda 1.54 ile 1.68 arasında değiştiğini bulmuşlardır.

Şekil 5.27'deki grafik incelendiğinde 225°C ve 250°C ısıtılma işlem gören filmler için kırma indisi değerleri birbirine çok yakınken, 275°C de ısıtılma işlem gören filmde 225°C ve 250°C de ısıtılma işlem görenlere göre daha büyüktür. 300°C ve 325°C de ısıtılma işlem gören filmde ise kırma indisi değerleri bir birlerine çok yakın çıkmış ve diğer filmlere göre daha büyük değerleri almışlardır.

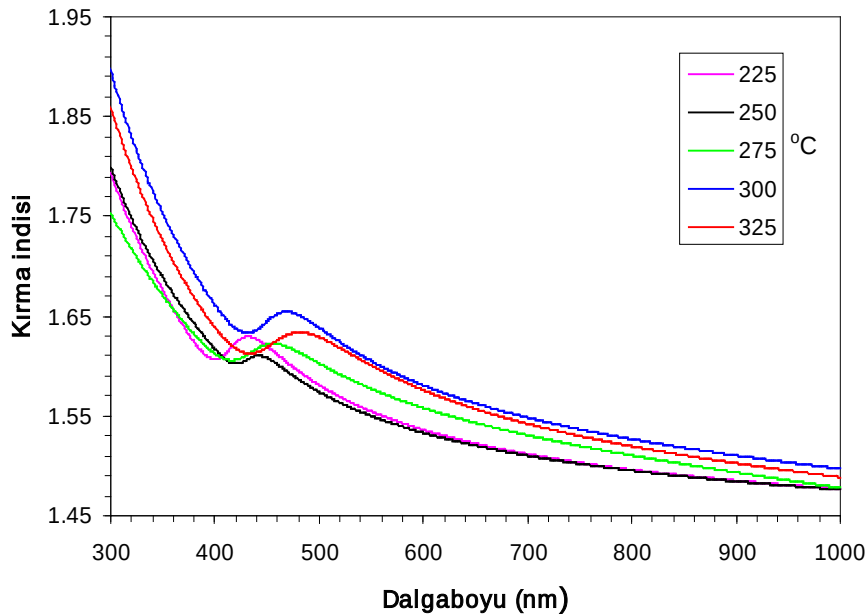
Şekil 5.28'de filmlerin AFM resimleri verilmiştir. AFM sonuçlarına göre filmlerin Rms değerleri Çizelge 5.3'te verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde ısıtılma işlem sıcaklığı arttıkça filmlerin Rms değerlerinin azaldığı görülür. 225°C de 1 saat ısıtılma işlem görmüş olan filmin Rms değeri 79.3 nm iken 325°C de 1 saat ısıtılma işlem görmüş olan filmin Rms değeri ise 54.1 nm olmuştur. Filmlerin AFM resimlerindeki tepeler kuantum noktaların toplanma (agglomeration) eğiliminde olduklarını ve bunun sonucu olarak kümeler (cluster) meydana getirdiklerini göstermektedir. Kuantum noktaların taşıyıcı üzerinde toplanma eğilimi, literatürde ince film içindeki kuantum noktalar üzerine yapılan AFM çalışmalarında da gözlenmiş bir durumdur [111,112].

Isıtılma işlem sıcaklığı artışı ile AFM resimlerinden tepe yüksekliklerin azaldığı ve Rms değerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Bu durum ısıtılma işlem sıcaklığı artışı ile kuantum noktaların toplanma eğiliminin sonucu olarak kümelerin birleşme sürecinde olduğu şeklinde yorumlanabilir. Isıtılma işlem artışı ile kuantum nokta kümelerindeki birleşme süreci Ostwald olgunlaşma sürecinin kuantum noktaların meydana getirdiği kümelerde de yaşandığının göstergesi olarak kabul edilebilir.

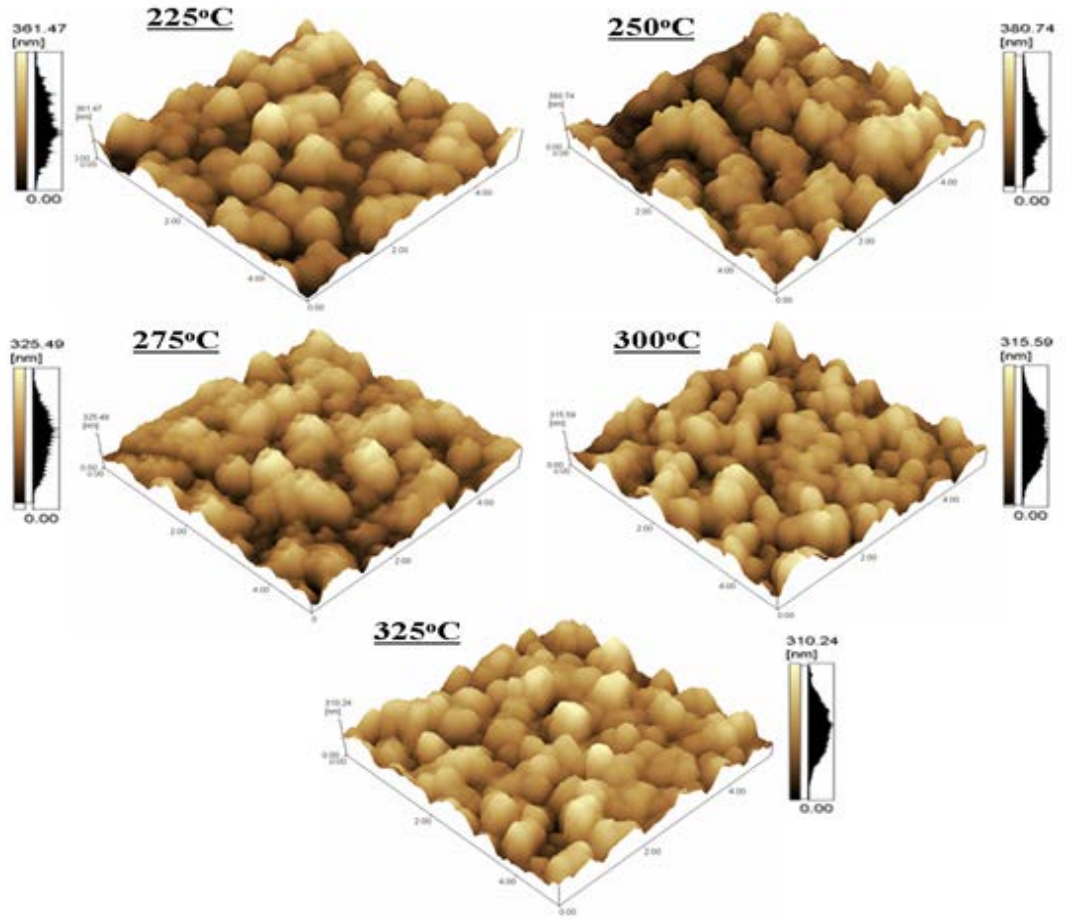
Filmlerin kırma indisi değerleri ile Rms değerleri karşılaştırıldığında Rms değeri küçük olan filmlerin kırma indisi değerlerinin büyük olduğu görülür. Bir filmin yüzey pürüzlülüğü o filmin gözenekli yapısının bir göstergesi kabul edilebilir [53,113]. Bu nedenle Rms değeri küçük olan filmler daha az gözenekli ve dolayısıyla paketlenme yoğunlukları daha yüksek olur ve (3.2) ve (3.3) bağıntılarına göre kırma indisi değerleri de daha yüksek olur. Yukarıda bahsedilen kümelerin ısıtılma işlemle birleşme eğilimi filmin içerdiği gözeneklerin ısıtılma işlem sıcaklığı arttıkça

azalmasına neden olmuştur. Bunun sonucu olarak filmlerin Rms değeri düşmüş kırma indisi değerleri ise artmıştır.

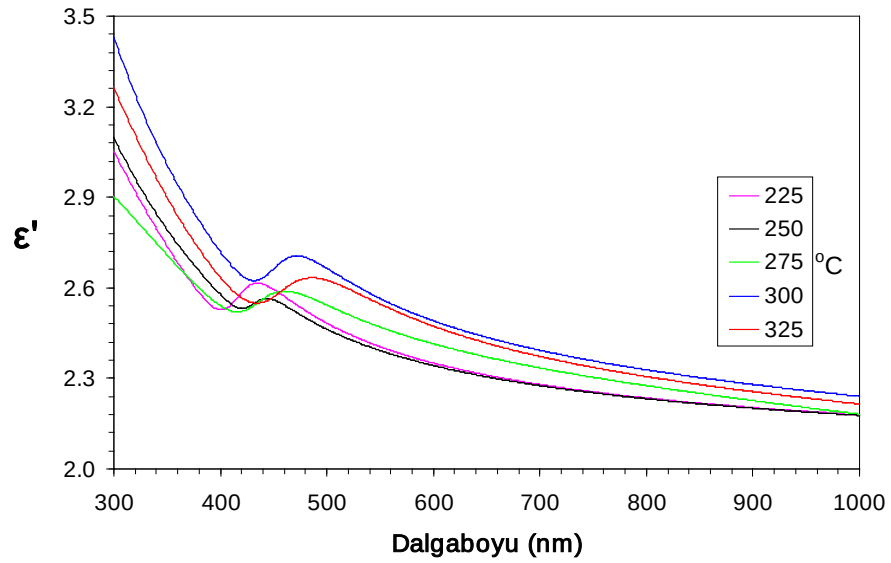
Şekil 5.29’da filmlerin dielektrik sabitlerinin gerçek kısımları, Şekil 5.30’da ise dielektrik sabitlerinin sanal kısımları dalgaboyuna bağlı olarak verilmiştir. Dielektrik sabitlerin gerçek ve sanal kısımları Şekil 5.25 ve Şekil 5.27’de verilen söndürme katsayısı ve kırma indisi değerlerinin denklem (2.41) ve denklem (2.42) kullanılmasıyla hesaplanmıştır. Şekil 5.29’dan ve Şekil 5.30’dan görüldüğü gibi dielektrik sabitlerinin gerçek kısımlarının grafikleri, filmlerin kırma indislerinin grafiklerinin, sanal kısımlarının ki ise filmlerin söndürme katsayılarının grafiklerinin karakteristiğini göstermiştir. Çizelge 5.3’te filmlerin dielektrik sabitlerinin gerçek ve sanal kısımlarının 550 nm dalgaboyundaki değerleri verilmiştir. Çizelge 5.3’ten filmlerin 550 nm dalgaboyunda dielektrik sabitlerin gerçek kısımlarının 2.39 ile 2.56 arasında değerler aldığı ve kırma indisi değerlerindeki artışa benzer bir şekilde ısıtıl işlem sıcaklığındaki artışla filmlerin dielektrik sabitlerinin gerçek kısımlarının arttığı görülmektedir. Çizelge 5.3’ten filmlerin 550 nm dalgaboyunda dielektrik sabitlerinin sanal kısımlarının ise 0.32 ile 0.42 arasında değerler aldığı görülmektedir.



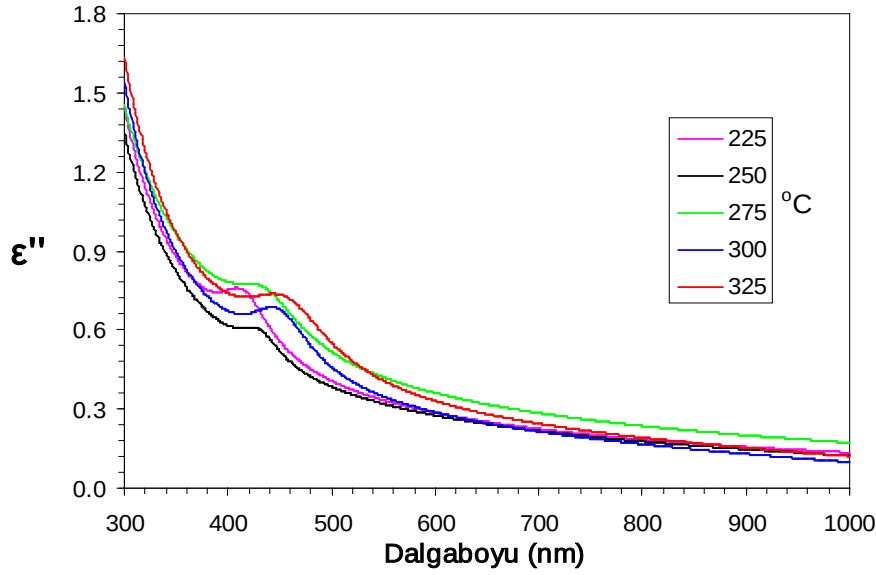
Şekil 5.27 : Farklı sıcaklıklarda 1 saat ısıtıl işlem uygulanmış MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan filmlerin kırma indislerinin dalgaboyu ile değişimi.



Şekil 5.28 : Farklı sıcaklıklarda 1 saat ısıtıl işlem uygulanmış MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan filmlerin $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ alanında alınmış AFM resimleri.



Şekil 5.29 : Farklı sıcaklıklarda 1 saat ısıtıl işlem uygulanmış MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan filmlerin dielektrik sabitlerinin gerçek kısımlarının dalgaboyu ile değişimi.



Şekil 5.30 : Farklı sıcaklıklarda 1 saat ısıtıl işlem uygulanmış MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan oluşan filmlerin dielektrik sabitlerinin sanal kısımlarının dalgaboyu ile değişimi.

Çizelge 5.3 : Farklı sıcaklıklarda 1 saat ısıtıl işlem uygulanmış CdS kuantum noktalar içeren filmlerin Rms, ortalama kalınlık ve $\lambda=550$ nm de kırma indisi, söndürme katsayısı, dielektrik sabitlerinin gerçekte ve sanal kısımları.

Isıl işlem Sıcaklığı (°C)	n	k	ϵ'	ϵ''	d (nm) (NKD)	d (nm) (profilometre)	Rms (nm)
225	1.56	0.11	2.41	0.33	188	203	79.3
250	1.55	0.10	2.39	0.32	184	187	79.0
275	1.58	0.13	2.47	0.42	181	214	63.8
300	1.61	0.11	2.56	0.35	174	222	58.7
325	1.60	0.13	2.55	0.41	166	172	54.1

5.2 MPS kuşatımlı ZnS Kuantum Noktalar için Deneysel Sonuçlar

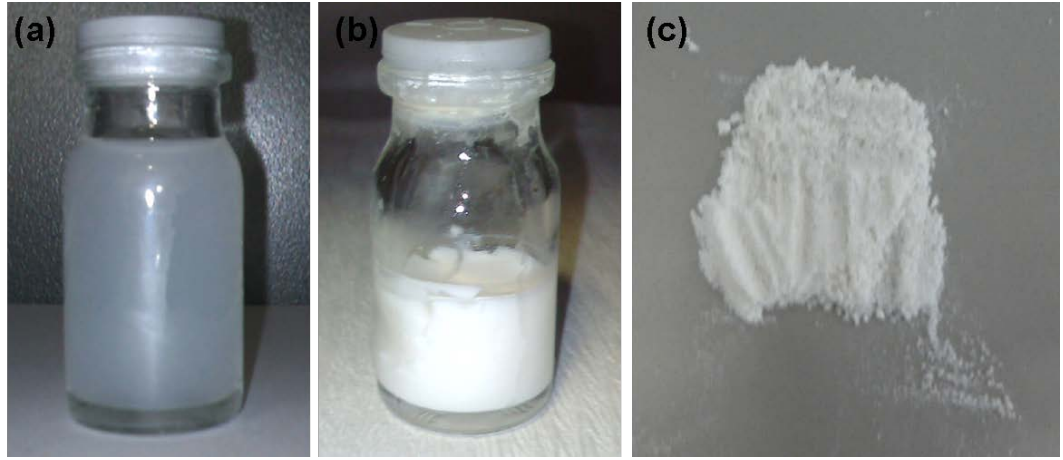
5.2.1 MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktaların koloidal ve toz halinde üretimi

MPS kuşatımlı koloidal ZnS Kuantum noktalar, MPS kuşatımlı koloidal CdS Kuantum noktaların üretimine benzer şekilde üretilmiştir. MPS kuşatımlı koloidal ZnS Kuantum noktaları içeren sol çinko asetat dihidrat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), thioaksimat (CH_3CSNH_2), metanol ve MPS kullanılarak hazırlanmıştır.

Çinko asetat dihidrat (ZnAc) ve thioaksimat (TAA) ayrı behrelerde ZnAc:metanol=0.02 ve TAA:metanol=0.02 molar oranları kullanılarak metanol içinde çözüldü. Çinko içeren çözeltiye MPS kuşatım ajanı olarak MPS:Zn=0.3 molar

oranında karıştırıldı. Daha sonra her iki çözelti birleştirilip (bu işlem $\text{ZnAc:TAA}=1$ molar oranı kullanılarak yapılmıştır) 60°C de 10 dakika azot gazı ortamında karıştırılmıştır. Şekil 5.31 (a)'da koloidal haldeki MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktaların resmi verilmiştir.

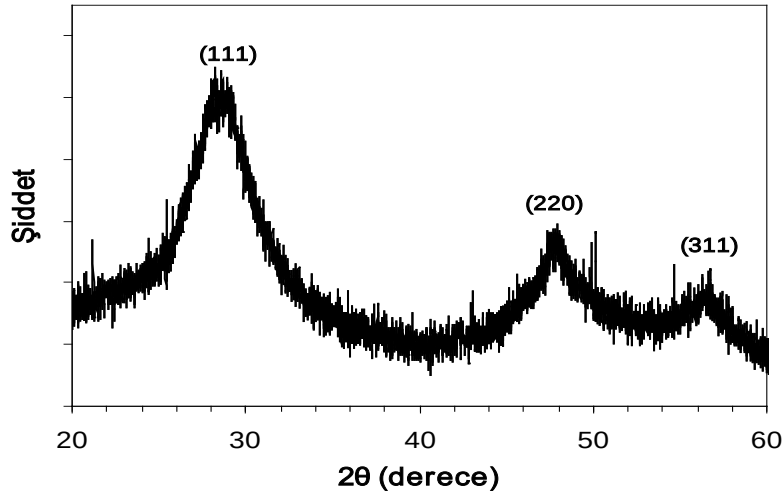
MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktaları içeren sol oda ortamında 2 hafta bekletilerek önce jelleşmesi daha sonra ise katılaşması sağlanmış ve buradan MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalar toz halinde elde edilmiştir. Şekil 5.31 (b)'de jel halindeki Şekil 5.31(c)'de ise toz haldeki MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktaların resimleri verilmiştir.



Şekil 5.31 : (a) Koloidal haldeki (b) jel ve (c) toz halindeki MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktaların resmi.

5.2.2 Kolloidal ve toz haldeki MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktaların karakterizasyonu

MPS kuşatımı ZnS noktalardan oluşan tozların XRD deseni Şekil 5.32'de verilmiştir. XRD deseni X'pert High Score Plus programı kullanılarak analiz edilmiş ve analiz sonuçları Çizelge 5.4' de verilmiştir. Bu sonuçlar sırasıyla (111), (220) ve (311) düzlemleri ile uyumludur ve kübik ZnS kristal yapısını göstermektedir (JCPDS No. 77-2100). Bölüm 4.2.5'de bahsedilen hesaplama yöntemi ile (101) düzlemine ait pikin üzerinden yapılan hesaplama sonucu ZnS kuantum noktalarının ortalama parçacık boyutu 2.73 nm olarak hesaplanmıştır. Bu değer MPS kuşatımı CdS noktalardan oluşan tozların XRD deseni ile elde edilen parçacık boyutuna eşittir. Benzer üretim şekliyle üretilen CdS ve ZnS kuantum noktaların ortalama olarak aynı parçacık boyutuna sahip olduğu görülmüştür.



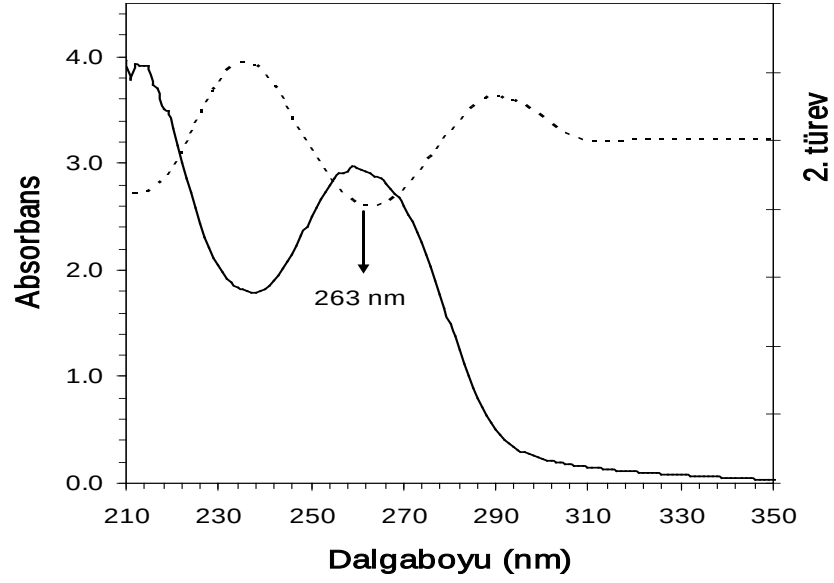
Şekil 5.32 : MPS kuşatımı ZnS noktalardan oluşan tozların x-ışını kırınım deseni.

Çizelge 5.4 : MPS kuşatımı ZnS noktalardan oluşan tozların XRD piklerinin analiz sonuçları.

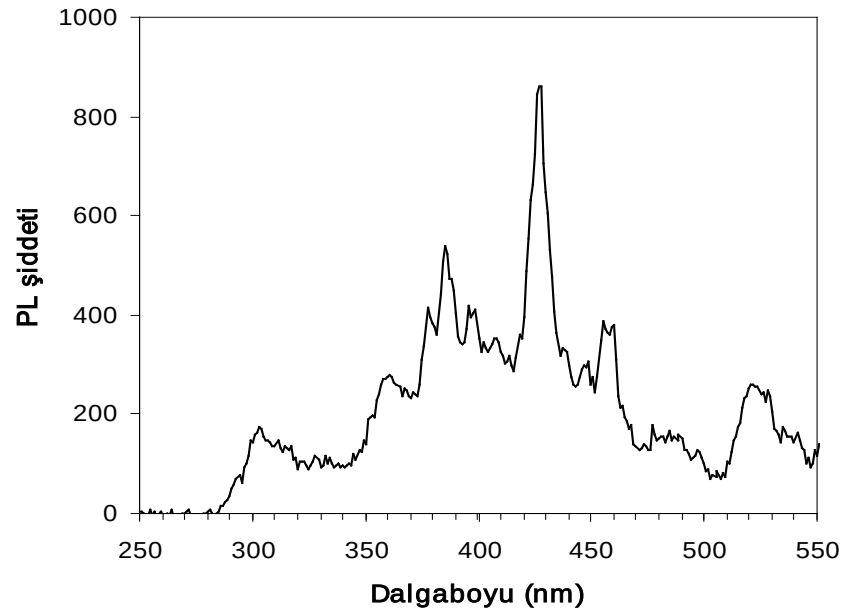
2θ (derece)	Yükseklik (şiddet)	FWHM (derece)	Düzlemler arası uzaklık (Å)	Bağıl şiddet (%)
28.5307	672.51	4.0000	3.12605	100.00
47.8230	275.87	1.6139	1.90045	41.02
56.3754	122.73	0.7021	1.63074	18.25

Şekil 5.33’de MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktaları içeren solün absorpsiyon dalgaboyuna bağlı olarak verilmiştir. Absorpsiyon ölçümünün ikinci türevi aynı grafik üzerinde gösterilmiştir. Absorpsiyon sonucunun ikinci türevin ilk minimum değerinden E_{1s1s} geçiş enerjisi 4.71 eV bulunmuştur. Bu değer kuvvetli kuşatım durumundaki bir parçacığın 1s-1s geçiş enerjisi veren denklem (2.11) de yerine konulması ve Çizelge 4.1’den hesaplama için gerekli olan diğer değerlerinin kullanılması ile koloidal haldeki ZnS kuantum noktalarının ortalama boyutları $2R=2.86$ nm hesaplanmıştır.

Şekil 5.34’de 200 nm dalgaboyunda uyarılan koloidal ZnS kuantum noktalarının fotoluminesans dalgaboyuna bağlı olarak verilmiştir. Fotoluminesans (PL) grafiği incelendiğinde 426 nm de emisyon maksimumu görülmüştür. Emisyon grafiğindeki pikler tuzak seviyelerinden kaynaklanmaktadır. Bu tuzak seviyeleri sıg tuzaklar, derin tuzaklar ve yüzey durumlarından oluşmaktadır [114].



Şekil 5.33 : MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktaları içeren solün absorbansının dalgaboyuna bağlı değişimi.



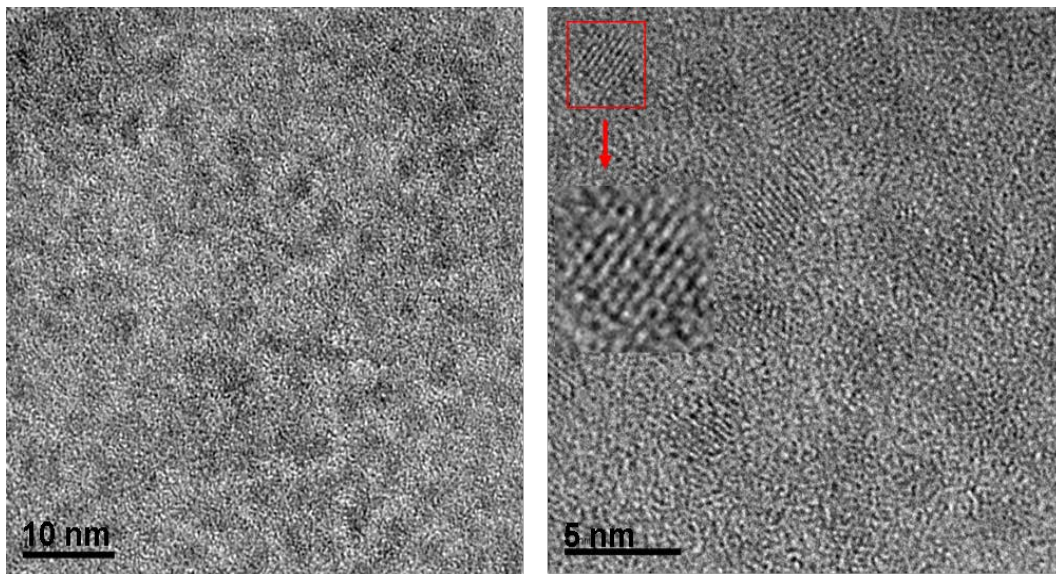
Şekil 5.34 : 200 nm dalgaboyunda ışıkla uyarılan koloidal ZnS kuantum noktaların PL şiddetinin dalgaboyuna bağlı değişimi.

Toz haldeki MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktaların HRTEM resimleri Şekil 5.35’de verilmiştir. HRTEM resimlerinden kuantum noktaların boyutlarının 2.5-3 *nm* arasında değiştiği görülmektedir. Bu sonuç absorbans ve XRD ölçümleriyle bulunan kuantum nokta boyutlarıyla uyum içersindedir.

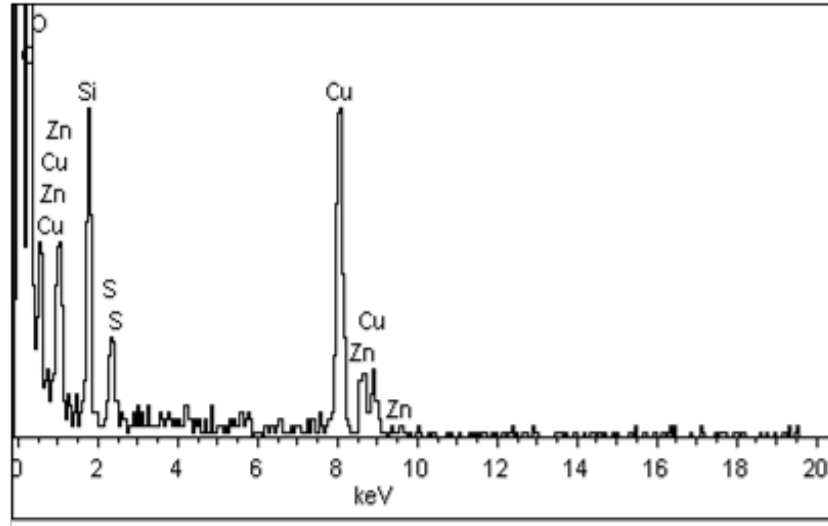
Absorbans, XRD ve HRTEM ölçümleri ZnS kuantum noktalarının ortalama yarıçaplarının (~ 1.4 nm), ZnS in eksiton Bohr yarıçapından (2.5 nm) küçük olduğu göstermiştir. Buda ZnS kuantum noktaların kuvvetli kuşatma durumunda bulunduğunu göstermektedir.

Şekil 5.36' da ise MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktaların EDS sonucu verilmiştir. EDS sonuçlarından Zn ve S varlığı açıkça görülmüş ve S:Zn atomik oranı 1.34:1 olarak hesaplanmıştır. EDS sonucunda görülen Silisyum ve oksijen piki ise MPS kuşatım ajanına aittir.

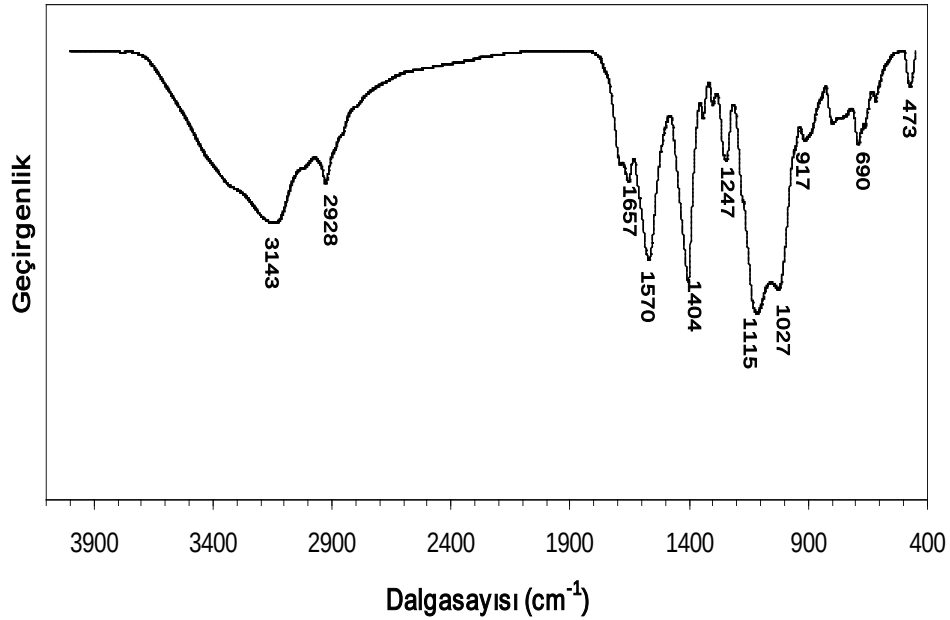
MPS kuşatımlı ZnS kuantum noklardan oluşan tozlar ile KBr karıştırılarak oluşturulmuş diskin FT-IR grafiği Şekil 5.37' de verilmiştir. FT-IR sonuçları incelediğinde 473 cm^{-1} deki pik Si-O-Si bağına [103] ait olduğu görülür. 690 cm^{-1} ve 917 cm^{-1} deki pikleri ise sırası ile C-Si bağına ve Si-OH bağına aittir [83]. FT-IR grafiğinde MPS molekülüne ait olan en belirgin karakteristik pikler 1027 cm^{-1} ve 1115 cm^{-1} deki piklerdir. Bu piklerden 1027 cm^{-1} deki pik Si-O-C bağının ve 1115 cm^{-1} deki pik ise Si-O-Si bağının asimetrik gerilmesine aittir [83,101,102]. 1247 cm^{-1} deki pik Si-CH₂-S gerilmesine aittir [101]. 1404 cm^{-1} deki pik ise CH₃ deki C-H bağının asimetrik deformasyonundan dolayıdır [104]. 1570 cm^{-1} ait pik S-S bağına ait olabilir [83]. 1657 cm^{-1} deki pik ise C=C bağına aittir [105]. 2928 cm^{-1} ve 3143 cm^{-1} pikler ise sırası ile C-H ve O-H bağlarına aittir [83,101]. FT-IR grafiği sonuçları MPS molekülerinin varlığını kanıtlamış ve MPS molekülerinin kendi aralarında Si-O-Si bağları yaparak SiO₂ ağı oluşturduklarını göstermiştir.



Şekil 5.35 : MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktaların HRTEM resimleri.



Şekil 5.36 : MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktaların EDS spektrumu.



Şekil 5.37 : MPS kuşatımlı ZnS kuantum noklardan oluşan tozları KBr karıştırılarak oluşturulmuş diskin FT-IR grafiği.

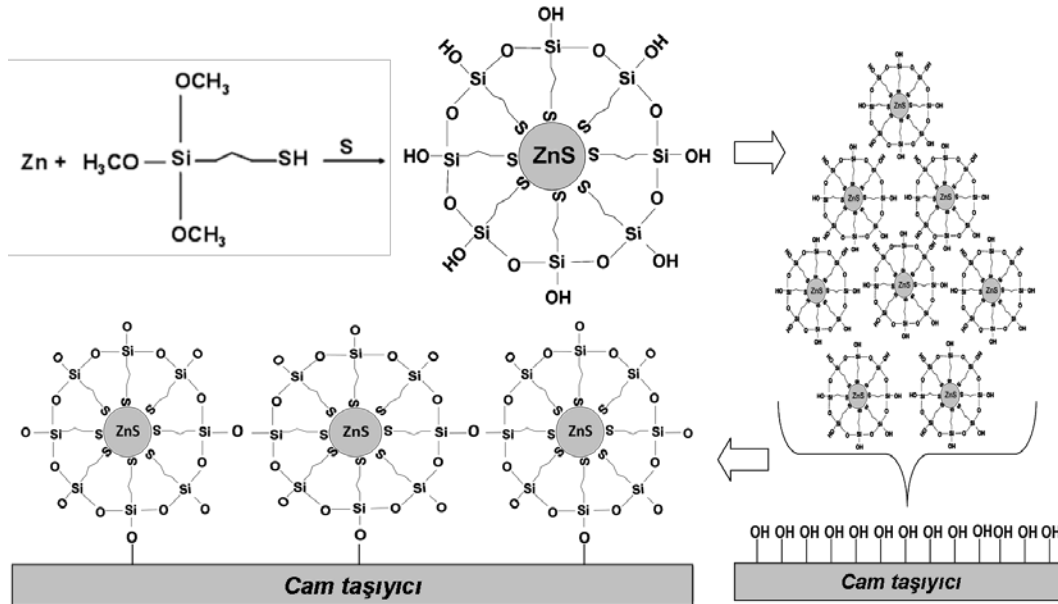
XRD, absorbands, lüminesans, HRTEM, EDS ve FT-IR sonuçları beraber değerlendirildiğinde SiO_2 ağı içinde MPS molekülleri ile kuşatılmış ZnS kuantum noktalardan oluşan kompozit yapının varlığı net olarak görülebilir.

5.2.3 MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalardan oluşan ince filmlerin hazırlanması

Kolloidal MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalar başka bir matris içine katılmadan doğrudan Corning 2947 cam taşıyıcı üzerine kaplanmıştır. Kaplama yöntemi olarak döndürerek kaplama yöntemi kullanılmış ve 2000 dev/dak hızında 10 saniye kaplama

yapılmıştır. Kaplanan filmler 60°C’ de 10 dakika kurutulmuştur. Kurutulan filmlere farklı sıcaklık ve sürelerde ısıt işlemler uygulanmıştır.

Kendiliğinden cam yüzeye bağlanabilen ZnS kuantum noktalarından oluşan ince filmlerin üretilmesi işleminde MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalardan film üretme işlemindeki gibi cam yüzeyin sahip olduğu OH grupları ile MPS nin sahip olduğu Si-O bağlarından yararlanılmış ve cam yüzey ile kuantum noklar Si-O-Si bağları ile bağlanmıştır. Ayrıca MPS kuşatımlı kuantum noktalarda kendi aralarında yine Si-O-Si bağı ile bağlanmışlardır. Böylece doğrudan SiO₂ ağı içinde ZnS kuantum noktalardan kendiliğinden taşıyıcı cam yüzeyine bağlanabilen ince filmler elde edilmiştir. Şekil 5.38’ de koloidal ZnS kuantum noktaların üretilmesi ve kuantum noktaların cama kaplanması ile kendiliğinden monte olan ince filmlerin oluşturulması şematik olarak gösterilmiştir.

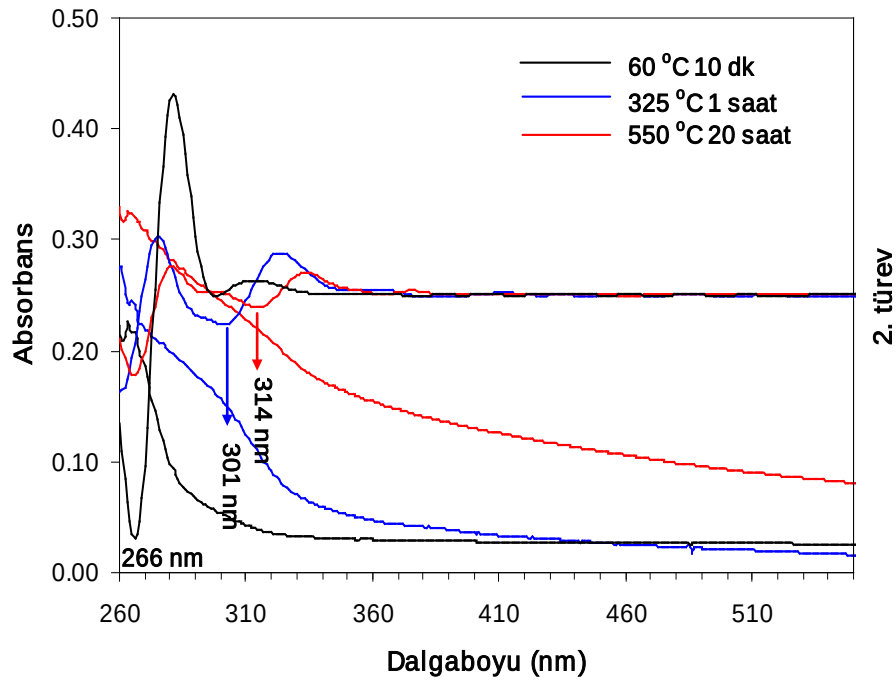


Şekil 5.38 : MPS kuşatımlı koloidal ZnS kuantum üretilmesi ve kuantum noktaların cama kaplanması ile kendiliğinden monte olan ince filmlerin oluşturulmasının şematik olarak gösterilimi.

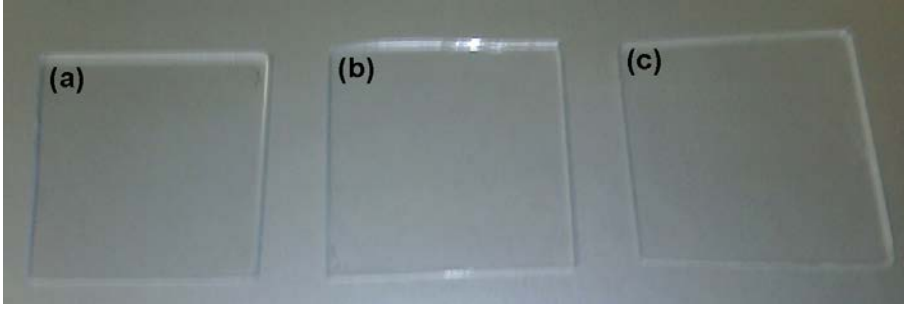
5.2.4 MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalardan oluşan ince filmlerin karakterizasyonu

Şekil 5.39’da MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalarından oluşan ve farklı sıcaklıklarda ısıt işlem görmüş filmlerin absorbanlarının dalgaboyuna göre değişimleri verilmiştir. Absorbans ölçümünün ikinci türevi aynı grafik üzerinde gösterilmiştir. Grafikden görüldüğü gibi absorban omuzları ve ikinci türevlerin ilk minimum değerleri ısıt işlem süresi ve sıcaklığı arttıkça düşük enerjiye kaymıştır.

Bunun nedeni kuantum sınırlama etkisidir. İkinci türevin ilk minimum değerinden E_{1s1s} geçiş enerjileri bulunmuştur. E_{1s1s} enerji değerleri 60°C de 10 dakika kurutulan film için 4.66 eV, 325°C de 1 saat ısıtıl işlem gören film için 4.12 eV iken 550°C de 20 saat ısıtıl işlem gören film için ise 3.95 eV dir. Bu değerlerin eşitlik (2.11) de yerine yazılması ve Çizelge 4.1'den hesaplama için gerekli değerlerin kullanılması ile filmlerin sahip oldukları kuantum noktaların ortalama boyutları 60°C de 10 dakika kurutulan film için 2.94 nm, 325°C de ısıtıl 1 saat ısıtıl işlem gören filmler için 4.04 nm ve 550°C de 20 saat ısıtıl işlem gören film için ise 5.91 nm olarak bulunmuştur. Şekil 5.40'da ise 60°C de 10 dakika kurutulmuş, 325°C de 1 saat ve 550°C de 20 saat ısıtıl işlem görmüş filmlerin resimleri verilmiştir. Resimlerden görüldüğü filmler transparandır. Isıl işlem sıcaklığı ve süresi artışı filmlerin taransparanlığını değiştirmemiştir.



Şekil 5.39 : MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalarından oluşan ve 325°C de 1 saat ve 550°C de 20 saat ısıtıl işlem görmüş filmlerin absorbanlarının dalgaboyuna bağlı değişimi.



Şekil 5.40 : (a) 60°C de 10 dakika kurutulmuş, (b) 325°C de 1 saat ve (c) 550°C de 20 saat ısıtıl işlem görmüş MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalardan oluşan filmlerin resimleri.

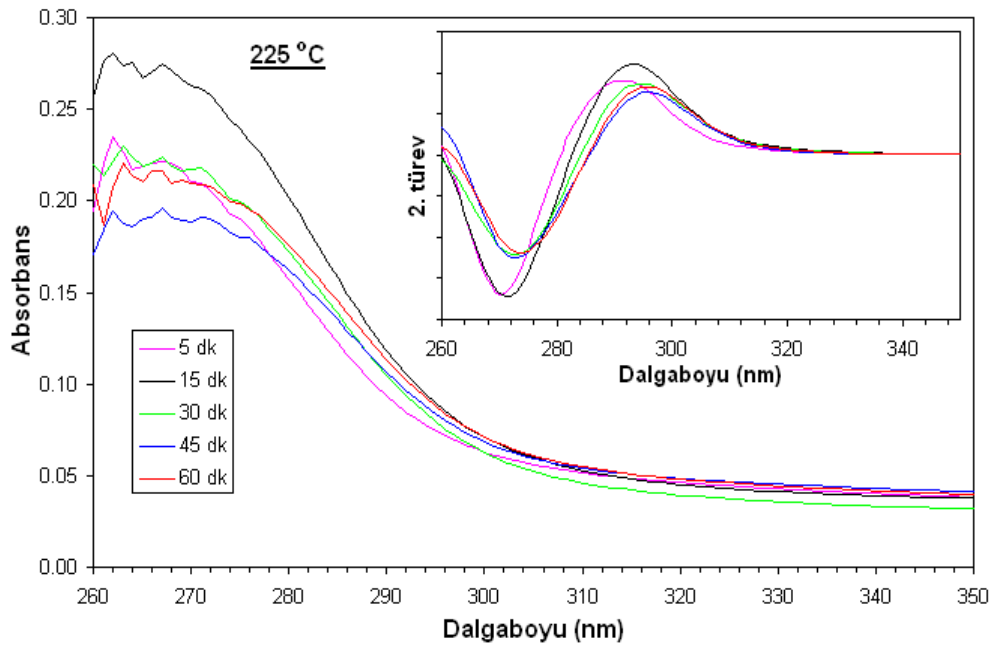
5.2.4.1 MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalardan oluşan filmlerin içerdikleri kuantum noktaların ısıtıl işlem ile büyüme kinematığı

Filmlerin içerdikleri ZnS kuantum noktaları ısıtıl işlemle kontrollü büyütebilmek için aynı şartlarda hazırlanan filmlere 225, 250, 275, 300 ve 325°C sıcaklıklarda, 5 ile 60 dakika arasında değişik sürelerle ısıtıl işlem uygulanmıştır. Bu sıcaklık değerleri yapılan öncü çalışmalar sonucunda ve daha önce Bölüm 5.1.4.1’de CdS kuantum noktalar içeren filmler için bahsedilen nedenlerden ötürü seçilmiştir. Şekil 5.41, Şekil 5.42, Şekil 5.43, Şekil 5.44 ve Şekil 5.45’de sırasıyla 225, 250, 275, 300 ve 325°C sıcaklıklarda, 5 ile 60 dakika arasında değişik sürelerle ısıtıl işlem uygulanmış filmlerin absorbanlarının dalgaboyuna göre değişimleri verilmiştir. Absorbans ölçümlerinin ikinci türevi aynı grafiklerin üzerinde gösterilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi kuantum sınırlama etkisinin sonucu olarak absorbans omuzları ve ikinci türevlerin ilk minimum değerleri ısıtıl işlem süresi ve sıcaklığı arttıkça büyük dalgaboyuna (düşük enerjiye) kaymıştır.

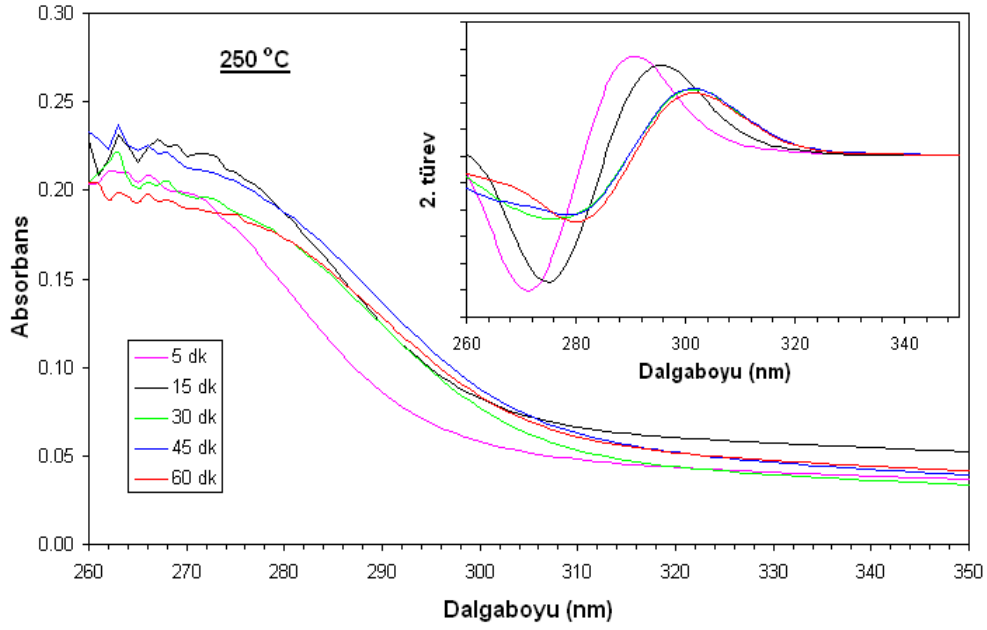
Şekil 5.46’da 225, 250, 275, 300 ve 325°C sıcaklıklarda, 5 ile 60 dakika arasında değişik sürelerle ısıtıl işlem uygulanmış filmlerin E_{1s1s} enerji değerlerinin ısıtıl işlem süresi ile değişimi verilmiştir. Şekil 5.46’da verilen değerler; Şekil 5.41, Şekil 5.42, Şekil 5.43, Şekil 5.44 ve Şekil 5.45’de verilen absorbans ölçümlerinin ikinci türevini içeren grafiklerin ilk minimum değerlerinden hesaplanmıştır. Grafiklerden görüldüğü gibi filmlerin sahip olduğu kuantum noktaların E_{1s1s} enerji değerleri ısıtıl işlem süresi ve sıcaklığı arttıkça düşük enerji değerlerine kaymıştır. E_{1s1s} enerji değerleri 4.59 eV ile 4.12 eV arasında değişmekte ve ısıtıl işlem süresi ve sıcaklığı arttıkça bulk ZnS ün enerji band değeri olan 3.6 eV değerine yaklaşmaktadır. Ayrıca grafiklerden CdS kuantum noktalardaki gibi ısıtıl işlem süresi arttıkça ZnS kuantum noktaların E_{1s1s} enerji değerlerindeki zamanla kayma miktarlarının gittikçe arttığı görülmektedir.

225°C ile 325°C de 5 dakika ısıtıl işlem görmüş filmler için E_{1s1s} enerji değerleri arasındaki fark (kayma) 226 meV iken, 225°C ile 325°C de 60 dakika ısıtıl işlem görmüş filmler için E_{1s1s} enerji değerleri arasındaki fark (kayma) 406 meV olmuştur. CdS ve ZnS kuantum noktaların ısıtıl işlem süresi ve sıcaklığına bağlı olarak E_{1s1s} enerji değerlerinde meydana gelen kayma miktarları arasındaki fark Şekil 5.18 ve Şekil 5.46 karşılaştırılarak görülebilir. Bu karşılaştırmaya göre ısıtıl işlem sıcaklığı ve süresine bağlı olarak ZnS kuantum noktaların E_{1s1s} enerji seviyelerinde meydana gelen kayma miktarı CdS kuantum noktaların E_{1s1s} enerji seviyelerinde meydana gelen kayma miktarından daha yüksektir.

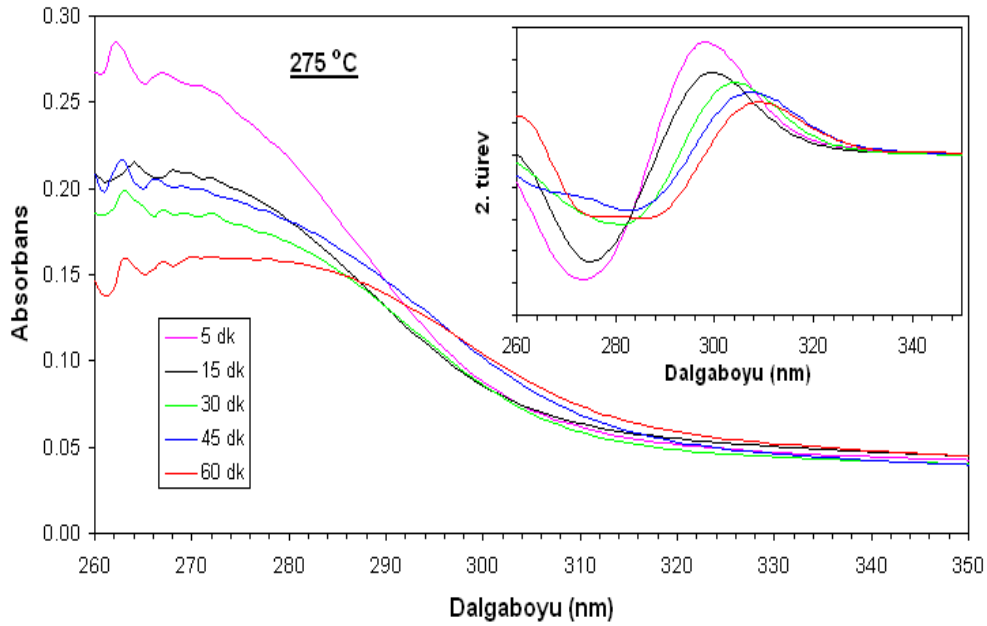
Şekil 5.47’de 225, 250, 275, 300 ve 325°C sıcaklıklarda, 5 ile 60 dakika arasında değişik sürelerle ısıtıl işlem uygulanmış ZnS kuantum noktalar içeren filmlerin sahip oldukları kuantum noktaların ortalama yarıçap değerlerinin ısıtıl işlem süresi ile değişimi verilmiştir. Şekil 5.47’de verilen değerler, Şekil 5.46’da verilen E_{1s1s} enerji değerlerinin denklem (2.11) de kullanılması ile hesaplanan sonuçlardır. Şekil 5.47’de görüldüğü gibi filmlerin içerdikleri kuantum noktaların ortalama yarıçap değerleri 1.52 nm ile 2.02 nm arasında değişmekte ve ısıtıl işlem süresi ve sıcaklığı arttıkça kuantum noktaların ortalama yarıçap değerleri de artmaktadır.



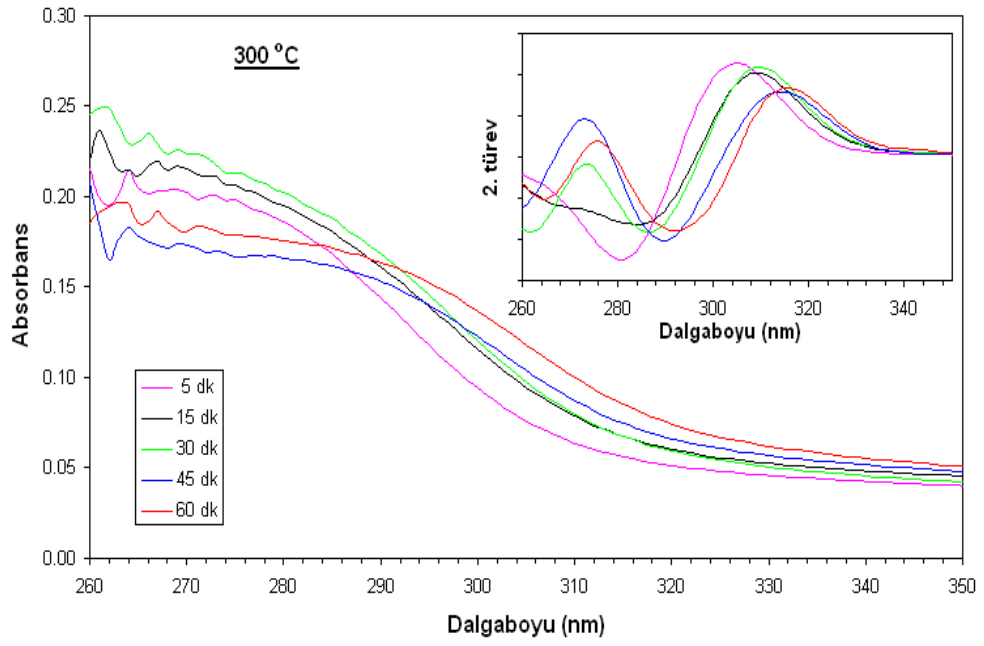
Şekil 5.41 : 225°C sıcaklıkta değişik sürelerle ısıtıl işlem uygulanmış MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalardan oluşan filmlerin absorbanstalarının dalgaboyuna bağlı değişimi.



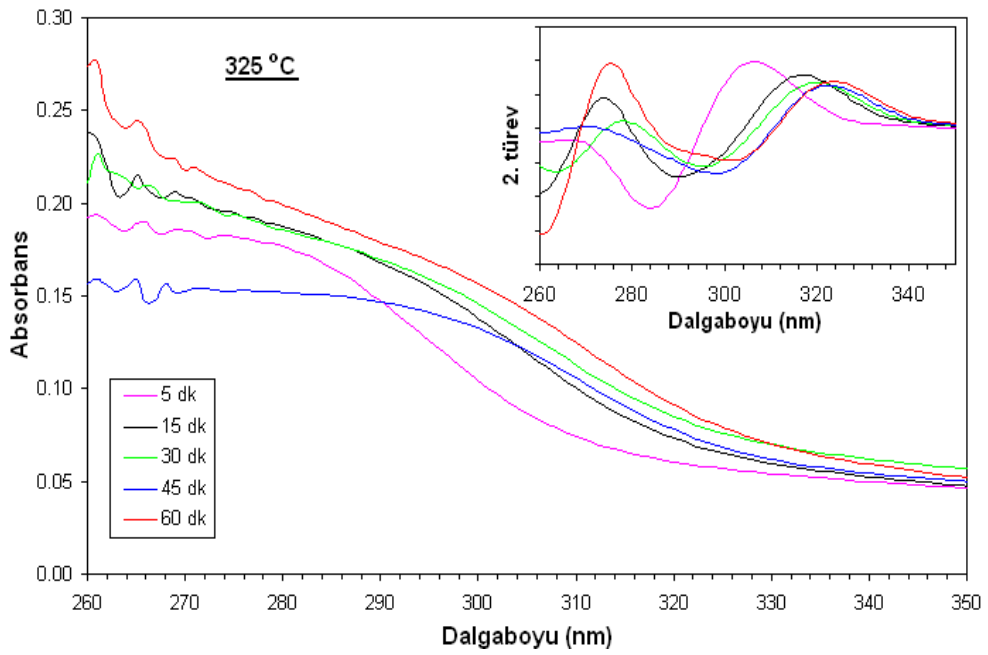
Şekil 5.42 : 250°C sıcaklıkta değişik sürelerle ısıtıl işlem uygulanmış MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalardan oluşan filmlerin absorbanlarının dalgaboyuna bağlı değişimi.



Şekil 5.43 : 275°C sıcaklıkta değişik sürelerle ısıtıl işlem uygulanmış MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalardan oluşan filmlerin absorbanlarının dalgaboyuna bağlı değişimi.



Şekil 5.44 : 300°C sıcaklıkta değişik sürelerle ısıtılmış MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalardan oluşan filmlerin absorbanlarının dalgaboyuna bağlı değişimi.

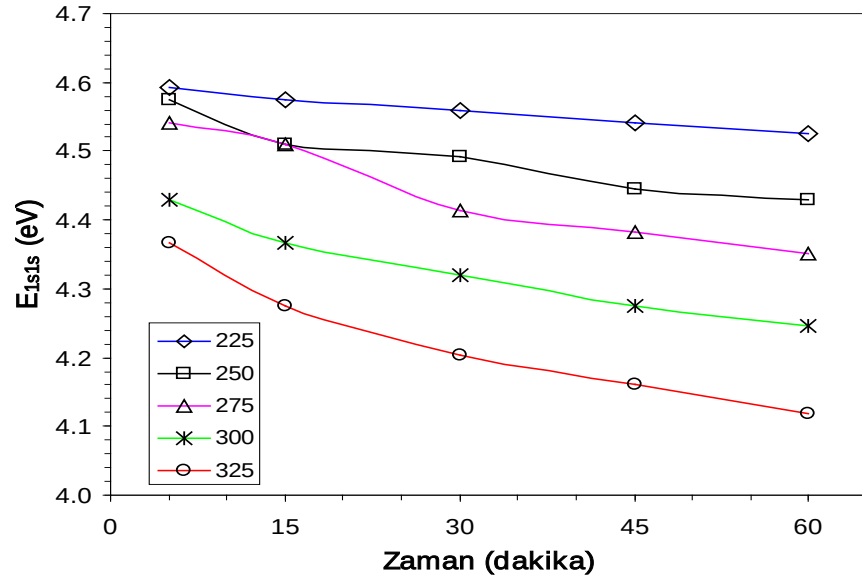


Şekil 5.45 : 325°C sıcaklıkta değişik sürelerle ısıtılmış MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalardan oluşan filmlerin absorbanlarının dalgaboyuna bağlı değişimi.

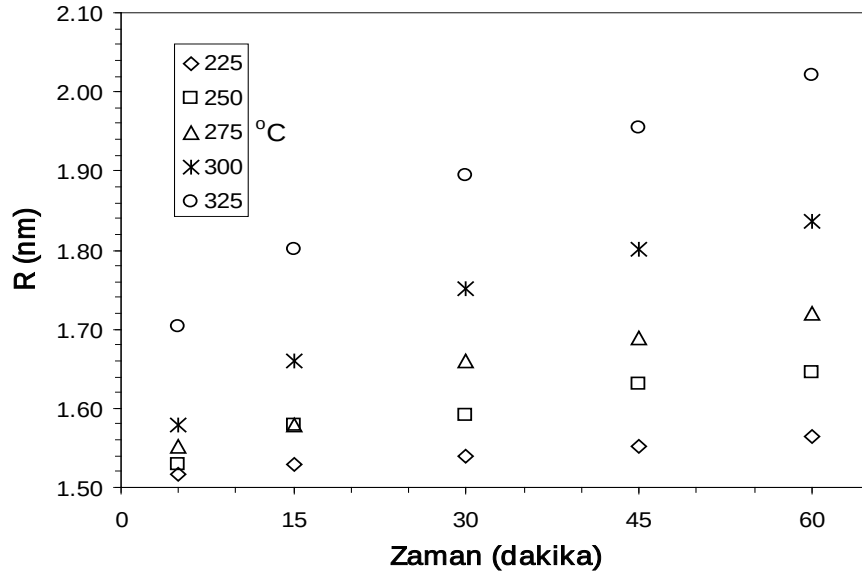
CdS ve ZnS kuantum noktaların ısıtma işlemiyle büyüme süreci neticesinde boyutları arasındaki fark Şekil 5.19 ve Şekil 5.47 karşılaştırılarak görülebilir. Bu karşılaştırmaya göre başlangıçta yaklaşık olarak aynı boyutlarda üretilen CdS ve ZnS kuantum noktalardan CdS kuantum noktaların ZnS kuantum noktalara göre daha büyük boyutlara ulaştığı görülür.

Şekil 5.47’de görülen ısıtma işlem süresi ve sıcaklığı arttıkça ZnS kuantum noktaların ortalama yarıçap değerlerinin artması daha önce Bölüm 2.2’de ve CdS kuantum noktaların büyüme süreci içinde bahsedilen Ostwald olgunlaşma süreci sonunda oluşmaktadır. Şekil 5.48’de filmlerin içerdikleri ortalama ZnS kuantum noktaların yarıçaplarının küplerinin ısıtma işlem süresi ile değişimi verilmiştir. Şekil 5.48’deki grafiklerde ayrıca her sıcaklık değeri için doğrusal fitler verilmiştir. Şekil 5.48’deki sonuçlar incelendiğinde sonuçların denklem (2.25) ile verilen difüzyon kontrollü büyüme süreci için LSW teorisine uyduğu görülür. Şekil 5.48’deki doğrusal fitlerin eğiminden her bir ısıtma işlem sıcaklığı için K (olgunlaşma oranı) değerleri elde edilmiştir. 225, 250, 275, 300 ve 325°C sıcaklıklar için K değerleri sırasıyla 0.0062, 0.0153, 0.0254, 0.0411 ve 0.0586 (nm³/dak) olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar CdS kuantum noktalardaki gibi Ostwald olgunlaşma süreci için sıcaklık arttıkça olgunlaşma oranının arttığını dolayısı ile sıcaklık arttıkça filmlerin sahip oldukları kuantum noktaların ortalama boyutlarının daha hızlı büyüdüğünü göstermektedir. ZnS kuantum noktaların ısıtma işlem sıcaklıklarına göre olgunlaşma oranları ile aynı ısıtma işlem sıcaklıklarına göre CdS kuantum noktaların olgunlaşma oranları karşılaştırılırsa, CdS kuantum noktalarının olgunlaşma oranlarının daha büyük olduğu görülür. Bu durum CdS kuantum noktaların ZnS kuantum noktalara göre daha hızlı büyüdüğünü göstermektedir. Denklem (5.2) den elde edilen ifadenin sol kısmının 1000/T’ye göre grafiğinin çizilmesi ile Şekil 5.49’deki Arrhenius grafiği elde edilmiştir. Arrhenius grafiğindeki lineer fitin eğiminden (-7.1) Ostwald olgunlaşma süreci için aktivasyon enerjisi yaklaşık 59 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

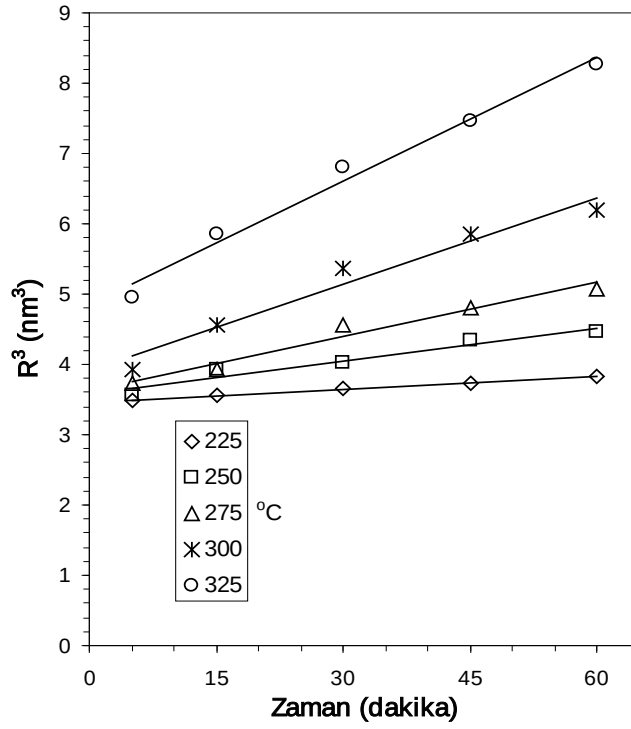
CdS kuantum noktalardaki gibi ZnS kuantum noktalara da cam içinde difüzyon kontrollü büyüme tekniğine göre daha düşük aktivasyon enerjisi ile büyütülebilmektedir.



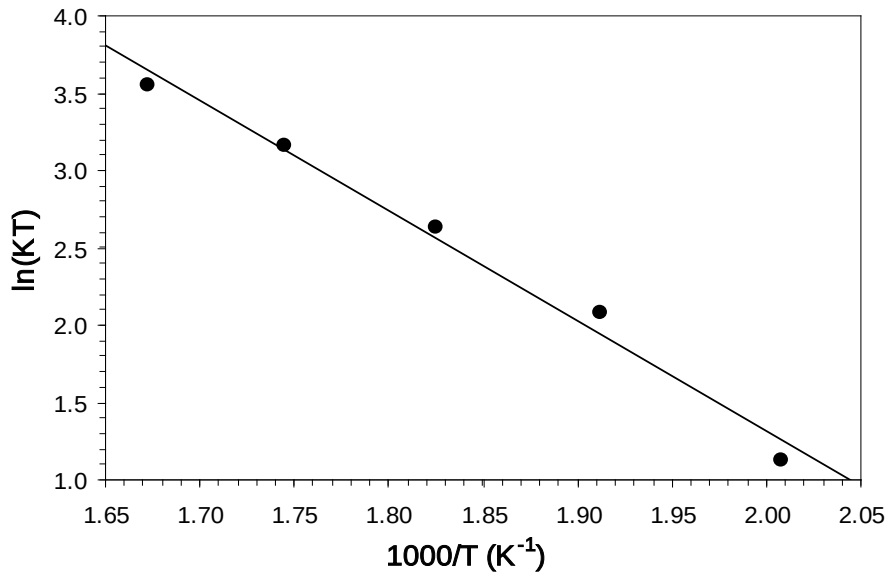
Şekil 5.46 : Farklı ısıtım sıcaklıkları uygulanmış MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalardan oluşan filmlerin E_{1s1s} enerji değerlerinin ısıtım süresine göre değişimleri.



Şekil 5.47 : Farklı ısıtım sıcaklıkları uygulanmış film içerisindeki MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalarının ortalama yarıçaplarının ısıtım süresine göre değişimi.



Şekil 5.48 : Filmlerin içerdikleri ortalama kuantum noktaların yarıçaplarının küplerinin ısıtım süresi ile değişimi.



Şekil 5.49 : MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalar ait Arrhenius grafiği.

5.2.4.2 MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalardan oluşan filmlerin optik ve yapısal özellikleri

Filmlerin optik özellikleri NKD optik spektrometresi ile incelenmiştir. Şekil 5.50’de p şekil 5.51’de ise s polarizasyonda 225, 250, 275, 300 ve 325°C sıcaklıklarda 1 saat ısıtım uygulanmış filmlerin geçirgenlikleri dalgaboyuna bağlı olarak verilmiştir.

Şekil 5.50 ve Şekil 5.51’den filmlerin geçirgenliğinin p polarizasyonda s polarizasyona göre daha büyük olduğu görülür. 225, 250, 275, 300 ve 325°C sıcaklıklarda ısıtıl işlem görmüş filmlerin p polarizasyonda geçirgenlik ölçümlerinin sonucundan 550 nm dalgaboyundaki geçirgenlik değerleri sırası ile 0.90, 0.89, 0.88, 0.87 ve 0.89 dir. 225, 250, 275, 300 ve 325°C sıcaklıklarda ısıtıl işlem görmüş filmlerin s polarizasyonda geçirgenlik ölçümlerinin sonucundan, 550 nm dalgaboyundaki geçirgenlik değerleri ise sırası ile 0.80, 0.82, 0.79, 0.80 ve 0.81 dir. Geçirgenlik ölçümleri üzerine yapılan en iyi fit sonuçlarına göre 225, 250, 275, 300 ve 325°C sıcaklıklarda sıcaklıklarda 1 saat ısıtıl işlem uygulanmış ve oda ortamında 2 hafta bekletilmiş filmlerin kalınlık (d), kırma indis (n) ve söndürme katsayısı (k) değerleri bulunmuştur.

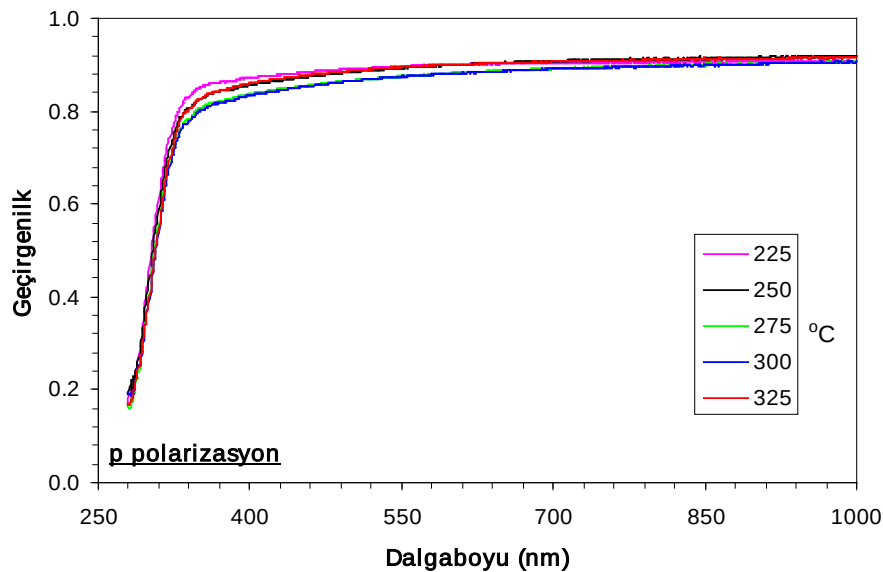
Filmlerin kalınlık değerleri Çizelge 5.5’de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde film kalınlıklarının 65 nm ile 83 nm arasında değiştiği görülür. Filmlerin kalınlık değerlerine profilometre kullanılarak da bakılmıştır. Profilometre ile ölçülen kalınlık değerleri de Çizelge 5.5’de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde profilometre ile ölçülen filmlerin kalınlık değerlerinin 69 nm ile 81 nm arasında değiştiği ve geçirgenlik ölçümleri üzerinden yapılan fitlerle hesaplanan kalınlık değerleri ile uyum içerisinde olduğu görülür. Şekil 5.52’de 60°C 10 dakika kurutulmuş filmin kesitinin 50.000 defa büyütülmüş SEM resmi verilmiştir. SEM resminden görüldüğü gibi film yaklaşık 90 nm kalınlıktadır. SEM resminde görülen kalınlık değeri ısıtıl işlemin film kalınlıklarına etkisine göz önüne bulundurularak ısıtıl işlem uygulanmış örneklerin NKD cihazı ve profilometre ölçümleri bulunan kalınlık değerleri ile karşılaştırılırsa uyum içerisinde olduğu görülür.

Şekil 5.53’de filmlerin söndürme katsayıları dalgaboyuna bağlı olarak verilmiştir. Filmlerin 550 nm deki söndürme katsayısı değerleri Çizelge 5.5’de verilmiştir. Şekil 5.53’de görüldüğü gibi genel olarak söndürme katsayıları ısıtıl işlem sıcaklığı ile artmakla beraber birbirlerine yakın değerler çıkmıştır. ZnS kuantum noktaların E_{1s1s} enerji değerlerinin NKD optik spektrometresinin etkin ölçüm aralığı dışında olması ısıtıl işlem sonucu, CdS kuantum noktalarda görülen ve kuantum sınırlama etkisinin sonucu olan söndürme katsayılarının omuzlarının ısıtıl işlem sıcaklığı artışı ile düşük dalga boylarına kayma durumunun gözlenmesini mümkün kılmamıştır.

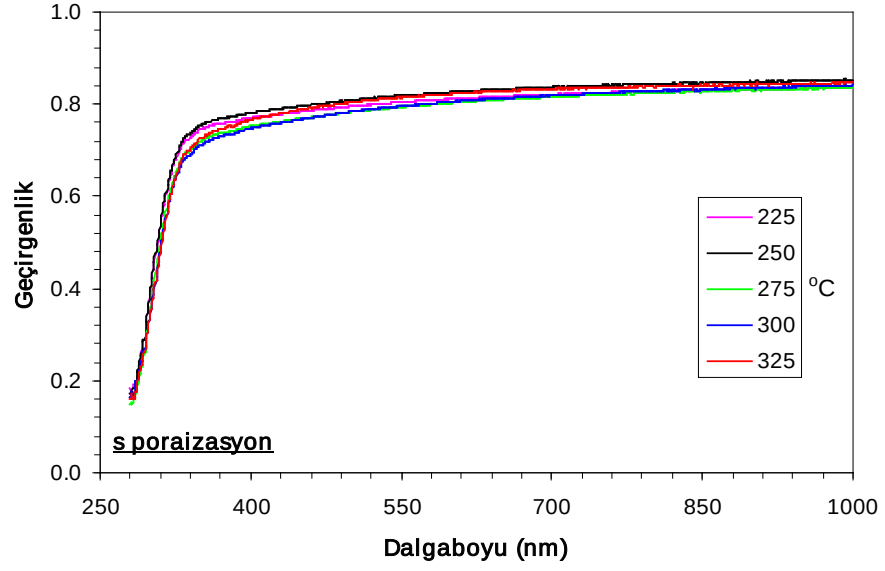
Şekil 5.54’de bu filmlerin kırma indisleri dalgaboyuna bağlı olarak verilmiştir. Filmlerin 550 nm deki kırma indisi değerleri Çizelge 5.5’de verilmiştir. Filmlerin

550 nm daki kırma indisi değerleri 1.62 ile 1.77 değerleri arasında değişmektedir. Kırma indisi sonuçları beklendiği gibi, ZnS'nin kırma indisi değeri (2.36) [89] ile MPS nin film formundaki kırma indisi değerleri (1.45) [33,88] veya SiO₂ kırma indisi değeri (1.46) [110] arasında çıkmıştır. Litaratürde SiO₂ içine katılmış ZnS nanoparçacıklardan oluşan kompozit malzemeler ve ZnS nanoparçacıklardan oluşan ince filmlerin kırma indisi değerleri için yapılan sınırlı sayıdaki çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

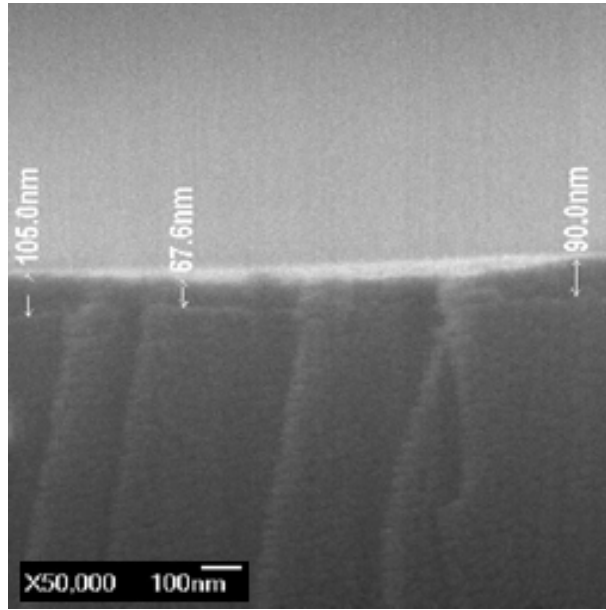
Taghavinia ve T. Yao [85] SiO₂ diskin içine gömdükleri ZnS nanoparçacıklardan oluşan kompozit malzemenin kırma indisini 1.49 olarak hesapladılar. B. Bhattacharjee ve arkadaşları [42] sol jel yöntemi ile üretilmiş SiO₂ içine kattıkları ZnS kuantum noktalardan oluşan filimlerin kırma indislerini sıcaklıkla arttığını ve 1.8 ile 2.2 arasında değiştiğini bulmuşlardır. Fakat sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen bu değişimin nedenlerine bu çalışmada değinilmemiştir. Wu ve arkadaşları [53] ise nanaoyapılı ZnS ince filmlerin optik sabitlerinin sıcaklıkla değişimini inceledikleri çalışmalarında kırma indislerinin sıcaklıkla azaldığını, soğurma katsayılarının ise ısı işlem sıcaklığı ile arttığını gösterdiler. Wu ve arkadaşları bu değişimin nedenini yüzey pürüzlülüğü ve film içindeki boşlukların artmasına bağlamışlardır. S H Mohamed ve arkadaşları [89] ise nanoyapılı ZnS filmlerin kırma indisi değerlerinin film paketlenme yoğunluğuna bağlı olarak değiştiğini göstermişlerdir.



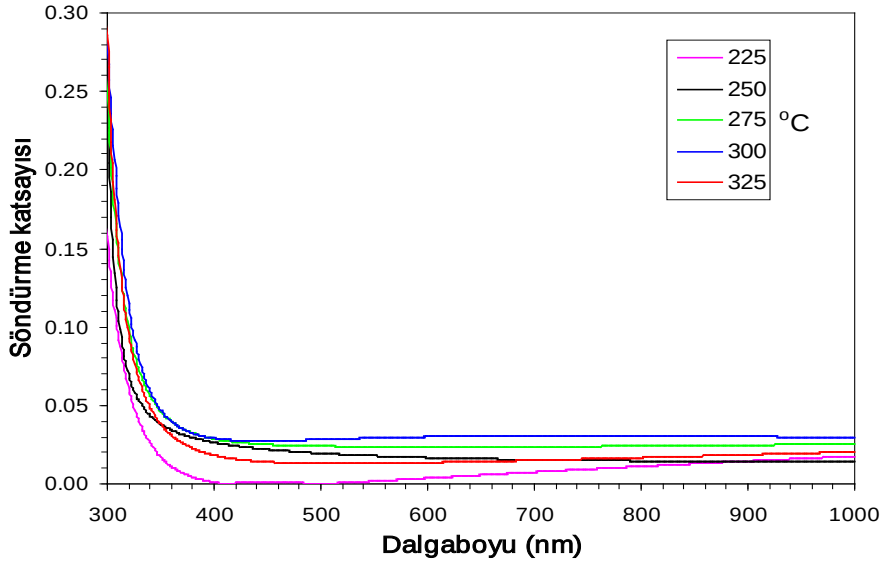
Şekil 5.50 : p polarizasyonda farklı ısı işlem sıcaklıklarında 1 saat ısı işlem görmüş MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalardan oluşan filmlerin geçirgenliğinin dalgaboyuna bağlı değişimi.



Şekil 5.51 : s polarizasyonda farklı ısıtıl işlem sıcaklıklarında 1 saat ısıtıl işlem görmüş MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalardan oluşan filmlerin geçirgenliğinin dalgaboyuna bağlı değişimi.



Şekil 5.52 : 60°C 10 dakika kurutulmuş MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalardan oluşan filmin kesitinin 50.000 defa büyütülmüş SEM resmi.

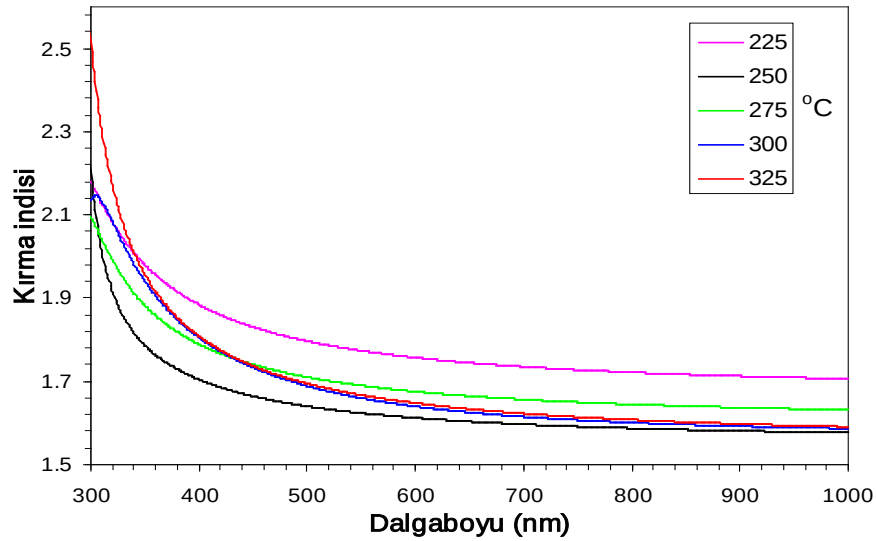


Şekil 5.53 : Farklı sıcaklıklarda 1 saat ısıtılmış MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalardan oluşan filmlerin söndürme katsayılarının dalga boyu ile değişimi.

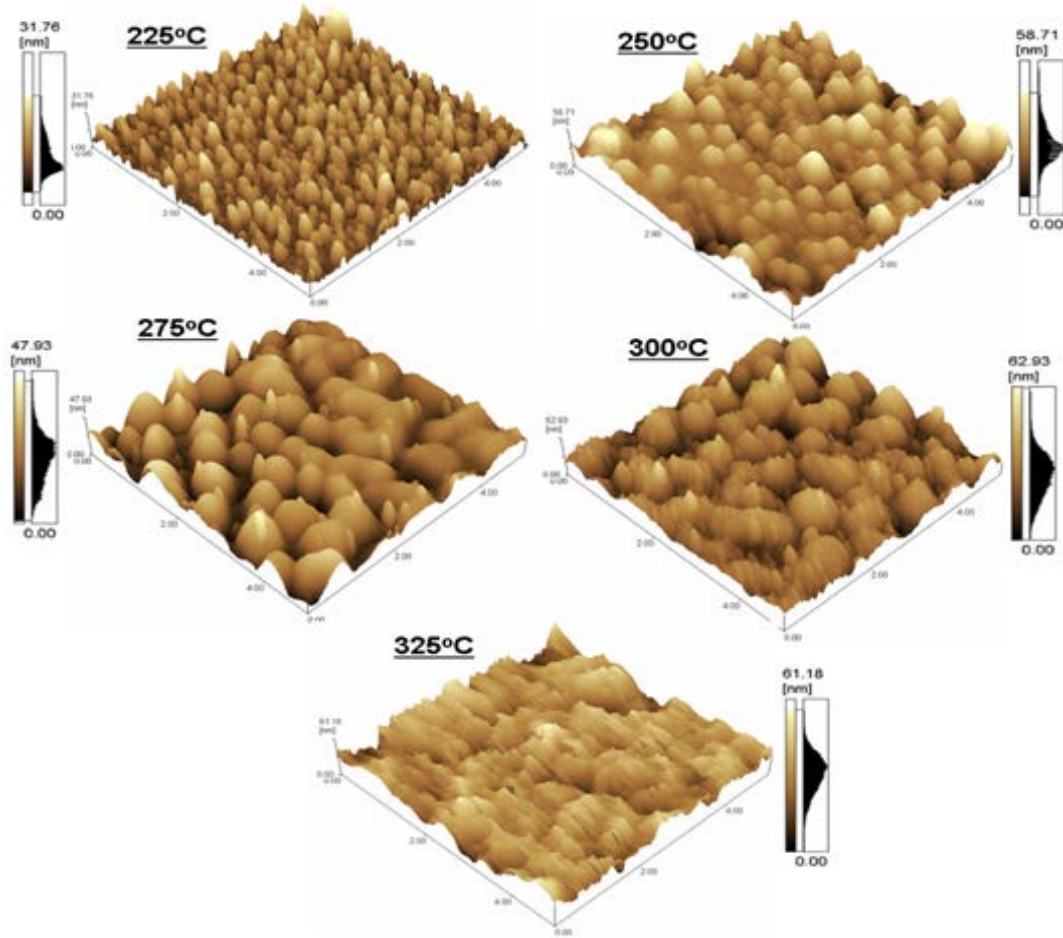
Şekil 5.55’de filmlerin AFM resimleri verilmiştir. AFM sonuçlarına göre filmlerin Rms değerleri Çizelge 5.5’de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde filmlerin Rms değerlerinin 5.2 nm ile 9.6 nm arasında değiştiği görülür. Filmlerin kırma indisi değerleri ile Rms değerleri karşılaştırıldığında CdS kuantum noktalar içeren filmlerdeki gibi Rms değeri küçük olan filmlerin kırma indisi değerlerinin büyük olduğu görülür. Bunun nedeni daha önce CdS kuantum noktalar içeren filmlerde bahsedilmiş olan, Rms değeri küçük olan filmlerin daha az gözenekli olması ve dolayısıyla paketlenme yoğunluklarının yüksek olmasıdır.

Şekil 5.55’deki AFM resimleri incelendiğinde 225°C’de ısıtılmış filmin yüzeyi ince ve sık tepecikler halinde iken ısıtılmış sıcaklığının yüksek olduğu filmlerde bu tepeciklerin birleşme halinde olduğu görülmektedir. Bu birleşme sürecinin sonucu olarak 325°C’de ısıtılmış filmde belirgin tepecikler yerine dalgalı bir yüzey yapısı görülmektedir. Bu durum CdS kuantum noktalarda olduğu gibi ZnS kuantum noktaların da toplanma eğiliminde olduklarını göstermektedir. ZnS kuantum noktaların toplanma eğiliminin sonucu olarak 225°C’de ısıtılmış filmde sık ince tepecikler halinde meydana getirdikleri kümeler film içindeki gözenek miktarının nispeten düşük, film paketlenme yoğunluğunun ise yüksek olmasını sağlamıştır. Isıtılmış sıcaklığı artışı ile kümeler birleşme eğilimine girmiş ve 250°C’de ısıtılmış filmde sayısı daha az ama boyutları daha büyük olan kümeler meydana gelmiştir. Bu nedenle 250°C’de

ısıtıl işlem görmüş olan film içindeki gözenek miktarı nispeten büyük film paketlenme yoğunluğu ise düşük olmuştur. Bu kümelerin ısıtıl işlem sıcaklığı artışı ile birleşme eğilimi 275°C de ısıtıl işlem görmüş olan filmde ise daha büyük kümeler oluşturma sürecinin ara durumu olarak görünmektedir. Bu durumu AFM resmindeki tepe yüksekliklerinden ve küme sınırlarının tam oluşmamasından tesbit edebiliriz. Kümelerin birleşme sürecinin ara durumunda olması 275°C de ısıtıl işlem görmüş olan film içindeki gözenek miktarının, 250°C deki filme göre az olmasına, buna bağlı olarak filmin paketlenme yoğunluğunun daha yükselmesine neden olmuştur. Kuantum nokta kümelerinin ısıtıl işlem ile birleşme eğilimi 300°C de ısıtıl işlem görmüş olan filmde kümelerin tekrar tepe yüksekliklerin artmasına ve gözenek miktarının tekrar yükselip film paketlenme yoğunluğunun tekrar azalmasına neden olmuştur. Bu toplanma eğilimi 325°C de ısıtıl işlem görmüş olan filmde ise belirgin kümeler yerine dalgalı bir film yüzeyi yapısı oluşmasına neden olmuştur. Isıtıl işlem sıcaklığının artışına bağlı olarak görünen bu durum yukarıda bahsedilen film paketlenme yoğunluğuna bağlı olarak filmlerin kırma indisi değerlerini etkilemiştir.



Şekil 5.54 : Farklı sıcaklıklarda 1 saat ısıtıl işlem uygulanmış MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalardan oluşan filmlerin kırma indislerinin dalgaboyu ile değişimi.



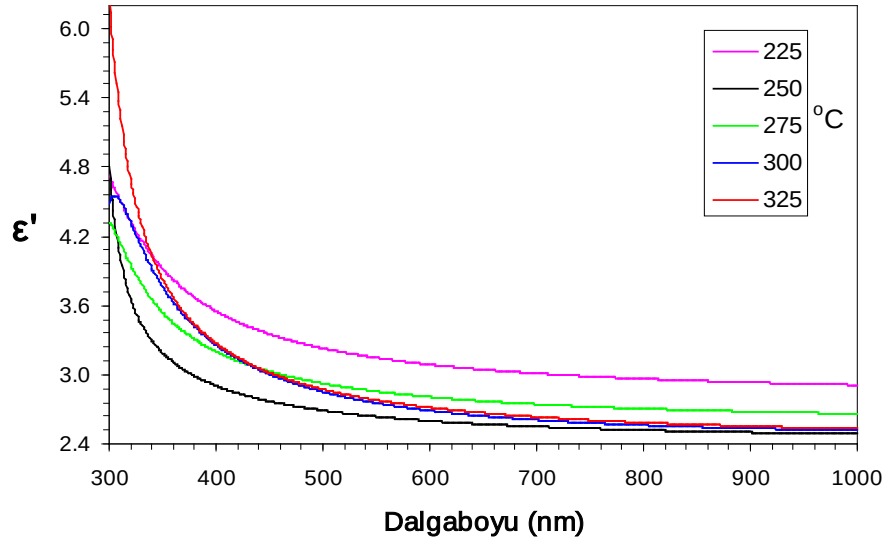
Şekil 5.55 : Farklı sıcaklıklarda 1 saat ısıtıl işlem uygulanmış MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalardan oluşan filmlerin $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ alanında alınmış AFM resimleri.

CdS kuantum noktalardaki gibi ısıtıl işlem artışı ile kuantum nokta kümlelerindeki birleşme süreci Ostwald olgunlaşma sürecinin kuantum noktaların meydana getirdiği kümelerde de yaşandığının göstergesi olarak kabul edilebilir.

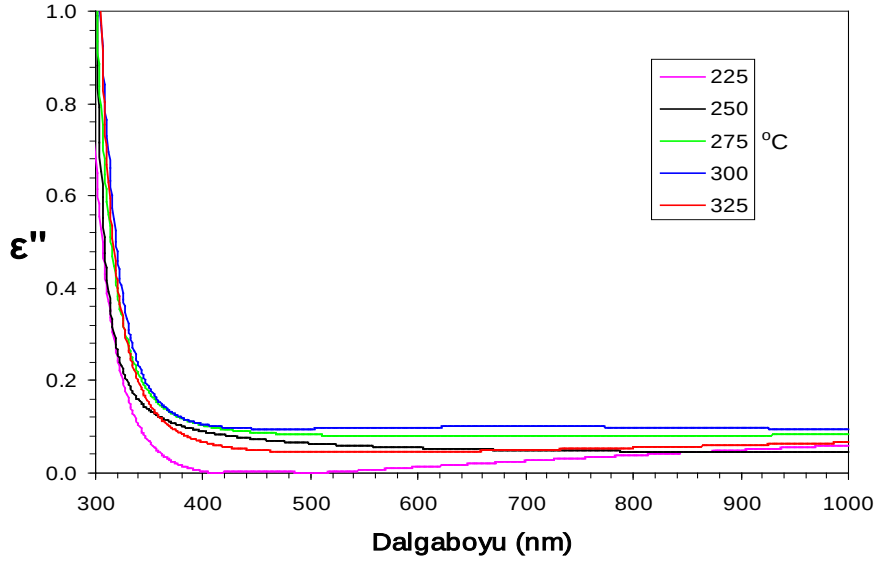
ZnS kuantum noktalar içeren filmlerin Rms değerleri ve kırma indisleri ile CdS kuantum noktalar içeren filmlerin Rms değerleri ve kırma indisleri karşılaştırılırsa. ZnS kuantum noktalar içeren filmlerin, CdS kuantum noktalar içeren filmlere göre Rms değerlerin düşük kırma indislerinin ise yüksek olduğu görülür. Bu sonuç CdS kuantum noktalar içeren filmlerin kalınlık değerlerin daha yüksek olmasına rağmen paketlenme yoğunlukların ZnS kuantum noktalar içeren filmlere göre daha düşük olduğunu göstermektedir.

Şekil 5.56'da filmlerin dielektrik sabitlerinin gerçek kısımları, Şekil 5.57'de ise dielektrik sabitlerinin sanal kısımları dalgaboyuna bağlı olarak verilmiştir. Dielektrik sabitlerin gerçek ve sanal kısımları Şekil 5.53 ve Şekil 5.54'de verilen

söndürme katsayısı ve kırma indisi değerlerinin denklem (2.41) ve denklem (2.42) kullanılması ile hesaplanmıştır. Şekil 5.56'dan ve Şekil 5.57'den görüldüğü gibi dielektrik sabitlerinin gerçek kısımlarının grafikleri filmlerin kırma indislerinin grafiklerinin, sanal kısımlarının ise filmlerin söndürme katsayılarının grafiklerinin karakteristiğini göstermiştir. Çizelge 5.5'de filmlerin dielektrik sabitlerinin gerçek ve sanal kısımlarının 550 nm dalgaboyundaki değerleri verilmiştir. Çizelge 5.5'de görüldüğü gibi filmlerin 550 nm dalgaboyunda dielektrik sabitlerin gerçek kısımlarının 2.64 ile 3.15 arasında değerler almıştır. Çizelge 5.5'de filmlerin 550 nm dalgaboyunda dielektrik sabitlerin sanal kısımlarının ise 0.006 ile 0.097 arasında değerler aldığı görülmektedir.



Şekil 5.56 : Farklı sıcaklıklarda 1 saat ısıtılma işlemi uygulanmış MPS kaplı ZnS kuantum noktalardan oluşan filmlerin dielektrik sabitlerinin gerçek kısımlarının dalgaboyu ile değişimi.



Şekil 5.57 : Farklı sıcaklıklarda 1 saat ısıt işlem uygulanmış MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalardan oluşan filmlerin dielektrik sabitlerinin sanal kısımlarının dalgaboyu ile değişimi.

Çizelge 5.5 : Farklı sıcaklıklarda 1 saat ısıt işlem uygulanmış ZnS kuantum noktalar içeren filmlerin Rms, ortalama kalınlık ve $\lambda=550$ nm de kırma indisi, söndürme katsayısı, dielektrik sabitlerinin gerçekte ve sanal kısımları.

Isıl işlem Sıcaklığı (°C)	n	k	ϵ'	ϵ''	d (nm) (profilometre)	d (nm) (NKD)	Rms (nm)
225	1.77	0.002	3.15	0.006	74	65	5.2
250	1.62	0.018	2.64	0.058	79	83	9.6
275	1.69	0.024	2.86	0.080	69	73	7.9
300	1.66	0.029	2.75	0.097	78	72	8.8
325	1.67	0.013	2.78	0.044	81	74	8.3

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında tezin giriş kısmında bahsedildiği gibi kolloidal yarı iletken kuantum noktası üretimi ve sol-jel yöntemini bir arada kullanmak ve bu sayede kolloidal halde üretilen kuantum noktalardan toz halde ve kendiliğinden taşıyıcı yüzeyine bağlanabilen ince film halinde olmak üzere farklı formlarda malzemeler üretmek amaçlanmıştır. Ayrıca üretilen bu malzemelerin literatüre önemli ölçüde katkı yapabilecek şekilde karakterizasyonun yapılması da amaçlar arasındadır.

Giriş kısmında belirtilen amaçlara ulaşmak için yapılan denysel çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde sunulmuştur.

- MPS kuşatımlı CdS kuantum noktalar literatürdeki kaynaklardan [21,26] alınan bilgiler doğrultusunda koloidal halde üretilmiştir. MPS kuşatımlı ZnS kuantum noktalar ise CdS kuantum noktaların üretim yöntemine benzetim yapılarak bu tezde sunulan üretim yöntemi ile ilk kez üretilmiştir. Bu sayede ZnS kuantum noktası üretimine yeni ve basit bir yöntem kazandırılmıştır. Üretilen kolloidal kuantum noktaların boyutları absorbans ölçümlerinden yaklaşık 3 nm olarak hesaplanmıştır.
- MPS kuşatımlı CdS ve ZnS kuantum noktaları içeren soler oda ortamında 2 hafta bekletilerek önce jelleşmeleri daha sonra ise katılaşmaları sağlanarak toz halinde üretilmişlerdir. Toz halinde üretilen kuantum noktaların XRD ölçümlerinden CdS kuantum noktaların hegzagonal, ZnS kuantum noktaların ise kübik kristal yapısında olduğu anlaşılmış boyutları ise 2.73 nm olarak hesaplanmıştır. HRTEM ölçümleri ile toz haldeki kuantum noktaların boyutlarının XRD sonuçları ile uyumlu olarak 2.5 nm ile 3 nm arasında olduğu görülmüştür.
- Toz haldeki CdS ve ZnS kuantum noktaların FT-IR ve EDS ölçümleri sonucunda MPS kuşatım ajanı molekülünün ve bu molekülün meydana getirdiği Si-O-Si bağlarının varlığı görülmüş ve kuantum noktaların SiO₂ ağı içinde olduğu kanıtlanmıştır.

- Koloidal MPS kuşatımlı CdS ve ZnS kuantum noktalar başka bir matris içine katılmadan dönürerek kaplama yöntemi ile doğrudan cam yüzey kaplanmıştır. Kaplama işleminde cam yüzeyin sahip olduğu OH grupları ile MPS molekülünün sahip olduğu Si-O bağlarından yararlanılmıştır. Sol-jel yönetemindeki hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları sonucu cam yüzey ile MPS kuşatımlı kuantum noktalar Si-O-Si bağları ile bağlanmıştır. MPS molekülleri yine hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları ile kendi aralarında Si-O-Si bağları ile bağlanmış bu sayede SiO₂ ağı içinde kendiliğinden taşıyıcı yüzeyine bağlanabilen yarıiletken nanoyapılı kompozit ince filmler üretilmiştir.
- CdS ve ZnS kuantum noktalardan oluşan filmlerin içerdikleri kuantum noktaların ısıtma işlemi ile kontrollü büyütülmesi çalışmalarında öncü deneysel çalışmalarla en uygun ısıtma işlem sıcaklık dereceleri ve süreleri olduğu tespit edilen 225°C ile 325°C arasında değişen ısıtma işlem sıcaklıkları ve 5 ile 60 dakika arasında değişen ısıtma işlem süreleri kullanılmıştır. Isıtma işlemiyle kuantum noktaların büyüme kinematiklerini incelemek için literatürde bu konuda en yaygın yöntem olan absorptans ölçümlerinden yararlanılmıştır.
- Yukarıda belirtilen ısıtma işlem sıcaklık ve süre aralığında ısıtma işlemi uygulanan CdS kuantum noktalar içeren filmlerin, sahip olduğu kuantum noktaların E_{1s1s} enerji değerlerinin filmlere uygulanan ısıtma işlem süresi ve sıcaklığı arttıkça, kuantum sınırlama etkisi sonucu düşük enerji değerlerine kaydığı görülmüştür. Filmlerin içerdikleri CdS kuantum noktaların E_{1s1s} enerji değerlerinin 3.02 eV ile 2.67 eV arasında değiştiği hesaplanmıştır. Aynı ısıtma işlem sıcaklık ve süre aralığında filmlerin içerdikleri CdS kuantum noktaların ortamla yarıçap değerlerinin ise 1.66 nm ile 2.31 nm arasında değiştiği, ısıtma işlem süresi ve sıcaklığı arttıkça kuantum noktaların ortalama yarıçap değerlerinin de arttığı hesaplanmıştır.
- Ostwald olgunlaşma süreci sonunda oluşan, ısıtma işlem süresi ve sıcaklığı arttıkça CdS kuantum noktaların ortalama yarıçap değerlerinin artması, bu süreci açıklayan LSW teorisine göre ele alınmış ve filmlerin içindeki CdS kuantum noktaların ısıtma işlemi ile büyüme sürecinin, difüzyon kontrolü büyüme sürecine uyduğu görülmüştür. 225, 250, 275, 300 ve 325°C ısıtma işlem sıcaklıkları için K (olgunlaşma oranı) değerleri sırasıyla 0.023, 0.039, 0.060, 0.090 ve 0.106 (nm³/dak) olarak hesaplanmıştır. Filmlerin içerdikleri CdS

kuantum noktaların Ostwald olgunlaşma süreci için aktivasyon enerjisi ise yaklaşık 44 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

- Yukarıda belirtilen ısıtım işlem sıcaklık ve süre aralığında ısıtım işlem uygulanan ZnS kuantum noktalar içeren filmlerin, sahip olduğu kuantum noktaların E_{1s1s} enerji değerleride filmlere uygulanan ısıtım işlem süresi ve sıcaklığı arttıkça, kuantum sınırlama etkisi sonucu düşük enerji değerlerine kaymıştır. Filmlerin içerdiği ZnS kuantum noktaların E_{1s1s} enerji değerlerinin 4.59 eV ile 4.12 eV arasında değiştiği hesaplanmıştır. Aynı ısıtım işlem sıcaklık ve süre aralığında filmlerin içerdikleri ZnS kuantum noktaların ortamları yarıçap değerlerinin ise 1.52 nm ile 2.02 nm arasında değiştiği, ısıtım işlem süresi ve sıcaklığı arttıkça kuantum noktaların ortalama yarıçap değerlerinin de arttığı hesaplanmıştır.
- Ostwald olgunlaşma süreci sonunda oluşan, ısıtım işlem süresi ve sıcaklığı arttıkça ZnS kuantum noktaların ortalama yarıçap değerlerinin artması, CdS kuantum noktalarındaki gibi bu süreci açıklayan LSW teorisine göre ele alınmış ve filmlerin içindeki ZnS kuantum noktaların ısıtım işlem ile büyüme sürecinin, difüzyon kontrollü büyüme sürecine uyduğu görülmüştür. 225, 250, 275, 300 ve 325°C ısıtım işlem sıcaklıkları için K (olgunlaşma oranı) değerleri sırasıyla 0.0062, 0.0153, 0.0254, 0.0411 ve 0.0586 (nm^3/dak) olarak hesaplanmıştır. Filmlerin içerdikleri ZnS kuantum noktaların Ostwald olgunlaşma süreci için aktivasyon enerjisi ise yaklaşık 59 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.
- Kuantum noktaların ısıtım işlemle kontrolü büyütülmesinde kullanılan en yaygın yöntem olan cam içinde difüzyon kontrollü büyüme tekniğinde kuantum noktaların büyütülebilmesi için aktivasyon enerjisi değerleri genelde 170 kJ/mol [107], 329 kJ/mol [108] ve 500 kJ/mol [109] gibi yüksek değerlerde olmaktadır. Bu çalışmada ise cam içinde difüzyon kontrolü büyüme tekniğine göre genel olarak daha düşük aktivasyon enerjisi değeri ile CdS ve ZnS kuantum noktalar kontrollü büyütülebilmıştır.
- Literatür taramalarında SiO_2 ağı içinde CdS ve ZnS nanoparçacıklar içeren kompozit ince filmlerin içerdikleri nanoparçacıkların ısıtım işlem ile büyütülmesi ile ilgili çalışmalar olmakla beraber [21,42] bu büyüme sürecinin kinematığına değinen çalışma sayısının çok az olduğu görülmüştür. Ayrıca bu çok az sayıdaki çalışmada büyüme sürecini bu tez çalışmasında sunulan

ölçüde ele alan ve bu süreç için gerekli olan aktivasyon enerjisi hesabının yapıldığı çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle SiO_2 ağı içinde CdS ve ZnS kuantum noktalar içeren kompozit ince filmlerin içerdikleri kuantum noktaların ısıtılma işlemiyle büyüme kinematiği konusunda bu tez çalışmasında sunulan verilerin literatüre katkı yapacağı düşünülmektedir.

- 225, 250, 275, 300 ve 325°C sıcaklıklarda sıcaklıklarda 1 saat ısıtılma işlemi uygulanmış CdS ve ZnS kuantum noktalar içeren filmlerin optik özellikleri NKD spektrometresi ile yapısal özellikleri ise SEM, profilometre ve AFM ile incelenmiştir.
- CdS kuantum noktalar içeren filmlerin NKD, SEM ve profilometre ölçümleri birbirleri ile uyumlu çıkmış ve filmlerin kalınlıkları yaklaşık 200 nm civarında değişen değerlerde tespit edilmiştir.
- Kuantum sınırlama etkisinin sonucu olarak CdS kuantum noktalar içeren filmlerin söndürme katsayıları grafiklerin omuzlarının ısıtılma işlem sıcaklığı arttıkça büyük dalga boyuna (düşük enerjiye) kaydığı görülmüş ve filmlerin 550 nm dalga boyundaki söndürme katsayıları değerleri 0.10 ile 0.13 arasında değiştiği bulunmuştur. Söndürme katsayısı sonuçlarından filmlerin soğurma katsayıları hesaplanarak grafikleri çizilmiştir. Bu grafikler üzerinden yapılan hesapla filmlerin içerdikleri kuantum noktaların E_{1s1s} enerji değerleri ve ortamla yarıçapları bulunmuştur. Bu sonuçların absorban ölçümleri ile bulunan sonuçlarla uyumlu olduğu görülmüştür.
- Filmlerin 550 nm daki kırma indisi değerlerinin beklenildiği gibi bulk CdS' in kırma indisi değeri ile SiO_2 ' nin kırma indisi değerleri arasında değerler olarak 1.55 ile 1.61 arasında değiştiği bulunmuştur. Ayrıca filmlerin kırma indisi değerlerinin ısıtılma işlem sıcaklığı ile az miktarda da olsa arttığı ve bu değişimin filmlerin AFM ölçümü ile bulunan Rms değerlerine bağlı değiştiği görülmüştür. Filmlerin kırma indisi değerleri ile Rms değerleri karşılaştırıldığında Rms değeri küçük olan filmlerin kırma indisi değerlerinin büyük olduğu görülür. Bunun nedeni literatürde bu konudaki yorumlardan da görülebileceği [53,113] gibi Rms değeri küçük olan filmlerin daha az gözenekli olması ve dolayısıyla paketlenme yoğunluklarının yüksek olmasıdır.

- CdS kuantum noktalar içeren filmlerin AFM resimlerindeki tepelerden CdS kuantum noktaların toplanma (agglomeration) eğiliminde oldukları ve bunun sonucu olarak kümeler (cluster) meydana getirdikleri görülmüştür. Isıl işlem sıcaklığı artışı ile AFM resimlerinden tepe yüksekliklerin azaldığı ve Rms değerinin düştüğü görülmüştür. Bu durum ısı işlem sıcaklığı artışı ile kuantum noktaların toplanma eğiliminin sonucu olarak kümelerin birleşme sürecinde olduğunu göstermiştir. Isıl işlem artışı ile kuantum nokta kümelerindeki birleşme süreci Ostwald olgunlaşma sürecinin kuantum noktaların meydana getirdiği kümelerde de yaşandığının göstergesi olarak yorumlanmıştır.
- CdS kuantum noktalar içeren filmlerin dielektirik sabitlerin gerçek ve sanal kısımları filmlerin söndürme katsayısı ve kırma indisi değerlerinden hesaplanmıştır. Filmlerin 550 nm dalgaboyunda dielektirik sabitlerin gerçek kısımlarının 2.39 ile 2.56 arasında, sanal kısımlarının ise 0.32 ile 0.42 arasında değerler aldığı hesaplanmıştır.
- ZnS kuantum noktalar içeren filmlerin NKD, SEM ve profilometre ölçümleri birbirleri ile uyumlu çıkmış ve filmlerin kalınlıkları yaklaşık 75 nm civarında değişen değerlerde tespit edilmiştir.
- ZnS kuantum noktalar içeren filmlerin 550 nm' deki kırma indisi değerlerinin beklenildiği gibi bulk ZnS' nin kırma indisi değeri ile SiO₂ in kırma indisi arasında değerler alarak 1.62 ile 1.77 arasında değiştiği bulunmuştur. Filmlerin kırma indisi değerlerinin ısı işlem sıcaklığı ile az miktarda da olsa değişimi, filmlerin AFM ölçümü ile bulunan Rms değerlerindeki değişime bağlı olduğu görülmüştür. CdS kuantum noktalar içeren filmlerdeki gibi ZnS kuantum noktalar içeren filmlerin kırma indisi değerleri ile Rms değerleri karşılaştırıldığında Rms değeri küçük olan filmlerin kırma indisi değerlerinin büyük olduğu görülür. Bunun nedeni CdS kuantum noktalar içeren filmlerde bahsedildiği gibi Rms değeri küçük olan filmlerin daha az gözenekli olması ve dolayısı ile paketlenme yoğunluklarının yüksek olmasıdır.
- AFM resimlerinden ZnS kuantum noktalar içeren 225°C de ısı işlem görmüş filmin yüzeyi ince ve sık tepecikler halinde iken ısı işlem sıcaklığının yüksek olduğu filmlerde bu tepeciklerin birleşme halinde olduğu görülmüştür. Bu

birleşme sürecinin sonucu olarak 325°C de ısıtıl işlem görmüş olan filmde belirgin tepcikler yerine dalgalı bir yüzey yapısı görülmektedir. AFM resimlerinden görülen bu durum ZnS kuantum noktaların toplanma eğiliminde olduklarını ve bunun sonucu olarak kümeler meydana getirdiklerinin göstergesidir ve ısıtıl işlem sıcaklığı ile bu kümelerin birleşme eğiliminde olduğu resimlerden net bir şekilde görülebilmektedir. CdS kuantum noktalardaki gibi ısıtıl işlem artışı ile kuantum nokta kümelerindeki birleşme süreci Ostwald olgunlaşma sürecinin ZnS kuantum noktaların meydana getirdiği kümelerde de yaşandığının göstergesi olarak yorumlanmıştır.

- ZnS kuantum noktalar içeren filmlerin dielektirik sabitlerin gerçek ve sanal kısımları filmlerin söndürme katsayısı ve kırma indisi değerlerinden hesaplanmıştır. Filmlerin 550 nm dalgaboyunda dielektirik sabitlerin gerçek kısımlarının 2.64 ile 3.15 arasında, sanal kısımlarının ise 0.006 ile 0.044 arasında değerler aldığı hesaplanmıştır.
- SiO₂ ağı içindeki yarıiletken kuantum noktaların optik ve yapısal özelliklerin ısıtıl işlem sıcaklığı ile değişimi konularında bu tezde sunulan deneysel veriler ve çıkarımların, bu konuda henüz yeterince çalışma olmadığından, bir çok farklı kullanım alanı olan bu tür malzemelerin karakterizasyonu konusunda literatüre katkı yapacağı düşünülmektedir.

Sonuç olarak bu tez çalışmasında SiO₂ ağı içindeki CdS ve ZnS yarıiletken kuantum noktalardan oluşan kompozit ince filmlerin üretimi için yeni ve basit bir yöntem sunulmuştur. Optoelektronik sahasında sıklıkla kullanılan SiO₂ ağı içindeki II-VI grubu yarıiletken nanoparçacıklardan oluşan kompozit malzemelerin optik sabitlerinin belirlenmesi, istenen amaca uygun malzeme yapımı için en önemli aşamalardan biridir. Bu nedenle optik sabitlerinin karakterizasyonu konusunda bu tezde sunulan çalışmaların bu türden malzemelerin kullanım alanları ile ilgili ileride yapılacak çalışmalara katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Örneğin SiO₂ içinde ZnS kuantum noktalardan oluşan ince filmler, ana sorunu, uygun kırma indisi ve kalınlık değerli transparan ince film oluşturmak olan optik filtre uygulamalarında, yüksek ve düşük kırma indisli ince filmlerle birlikte olması gereken ara değerdeki kırma indisli ince filmler için bir çözüm olabilir [40]. SiO₂ içindeki CdS kuantum noktalardan oluşan ince filmlerin ise, kırma indisleri taşıyıcı camın kırma indisine yakındır ve

kırma indisleri kullanılan MPS oranı arttırılarak camın kırma indisine daha da yaklaştırılabilir. Bu özelliği sayesinde güneş pili uygulamalarında kullanılan ve taşıyıcı camın kırma indisine yakın kırma indisine sahip SiO_2 içindeki yarıiletken nanoparçacıklar içeren kompozit kaplama malzemelerinden oluşturulan güneş yoğunlaştırıcı (solar concentrator) kaplamalar için çözüm olabilir [41]. Ayrıca filmlerin içerdikleri nanoparçacıkların tanecik boyutlarının küçülmesi ile yüzey alanları büyümektedir. Bu da güneş pillerinde kullanılacak olan kuantum nokta boyutlarındaki CdS nanoparçacıklar içeren filmler için önemli bir avantajdır.

KAYNAKLAR

- [1] **Masumoto, Y. and Takagahara, T.**, 2002. Semiconductor Quantum Dots: Physics, Spectroscopy and Applications, Springer, Berlin.
- [2] **Raffaella, R.P., Castro, S.L., Hepp, A.F. and Bailey, S.G.**, 2002. Quantum dot solar cells, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **10**, 433-439.
- [3] **Woggon, U.**, 1997. Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots, Springer, Berlin.
- [4] **Efros, A.L., Lockwood, D.J. and Tsybeskov, L.**, 2003. Semiconductor Nanocrystals, Kluwer Academic-Palenum Publishers, New York.
- [5] **Gaponenko, S. V.**, 1999. Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals, Cambridge University Press, Cambridge.
- [6] **Allahverdi, Ç.**, 2008. Kontrollü ve açık atmosferde ısıtım işlem uygulanması ile cam içinde CdTe nanoyapılarının büyütülmesi ve elektronik, doğrusal ve doğrusal olmayan optik özelliklerinin araştırılması. *Doktora tezi*, Y.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [7] **Rao, C.N.R., Müller, A. and Cheetham, A.K.**, 2007. Growth of Nanocrystals in Solution, in Nanomaterials chemistry: recent developments and new directions, Wiley-Vch Verlag GmbH & Co., Weinheim.
- [8] **Ekimov, A.I. and Onushchenko, A.A.**, 1982. Quantum-size effect in optical spectra of semiconductor microcrystals, *Semiconductors*, **16**, 1215-1219.
- [9] **Ekimov, A.I., Efros, A.L. and Onushchenko, A.A.**, 1985. Quantum-size effect in semiconductor microcrystals, *Solid State Communications*, **56**, 921-924.
- [10] **Yükselici, H., Persans, P.D. and Hayes, T.M.**, 1995. Optical studies of the growth of Cd_{1-x}Zn_xS nanocrystals in borosilicate glass, *Physical Review B*, **52**, 11763-11772.
- [11] **Herron, N., Wang, Y. and Eckert, H.**, 1990. Synthesis and characterization of surface- capped, size-quantized CdS clusters. Chemical control of cluster size, *Journal of American Chemical Society*, **112**, 1322-1326.
- [12] **Vossmeier, T., Katsikas, L., Giersig, M., Popovic, I.G., Diesner, K., Chemseddine, A., Eychemüller, A. and Weller, H.**, 1994. CdS nanoclusters: synthesis, characterization, size dependent oscillator strength, temperature shift of the excitonic transition energy, and reversible absorbance shift, *The Journal of Physical Chemistry*, **98**, 7665-7673.

- [13] **Wanga, C.L., Gou, L., Zaleski, J.M. and Friesel, D.L.,** 2010. ZnS quantum dot based nanocomposite scintillators for thermal neutron detection, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **622**,186–190.
- [14] **Steffen, R., Oshinowo, J., Koch, T. and Forchel, A.,** 1995. InGaAs/GaAs quantum wires and dots defined by low-voltage electron-beam lithography, *Journal of Vacuum Science and Technology B*, **13**, 2888-2891.
- [15] **Suraprapapich, S., Kanjanachuchai, S., Thainoi, S. and Panyakeow, S.,** 2005. ordered quantum dots formation on engineered template by molecular beam epitaxy, *Microelectronic Engineering*, **78**, 349-352.
- [16] **Moseley, A.J., Thompson, J., Kightley, P., Wallis, R.H. and Stirland, D.J.,** 1991. CODE:a novel single step MOVPE technique for the fabrication of low-dimensional devices, quantum wires and quantum dots, *Journal of Crystal Growth*, **108**, 203-218.
- [17] **Potter, B.G. and Simmons, J.H.,** 1990. Quantum-confinement effects in cdte-glass composite thin films produced using Rf magnetron sputtering, *Journal of Applied Physics*, **68**, 1218-1224.
- [18] **Selvan, S.T., Bullen, C., Ashokkumar, M. and Mulvaney, P.,** 2001. synthesis of tunable, highly luminescent qd-glasses through sol-gel processing, *Advanced Materials*, **13**, 985-988.
- [19] **Kobayashi, J.T., Kobayashi, N.P., Zhang, X., Dapkus, P.D. and Rich, D.H.,** 1998. Structural and optical emission characteristics of InGaN thin layers and the implications for growing high-quality quantum wells by MOCVD, *Journal of Crystal Growth*, **195**, 252- 257.
- [20] **Wang, Q., Iancu, N. and Seo, D.-K.,** 2005. Preparation of large transparent silica monoliths with embedded photoluminescent CdSe@ZnS core/shell quantum dots, *Chem. Mater.*, **17**, 4762-4764.
- [21] **Guglielmi, M., Martucci, A., Menegazzo, E., Righini, G.C., Pelli, S., Fick, J. and Vitrant, G.,** 1997. Control of semiconductor particle size in sol-gel thin films, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **8**, 1017-1021.
- [22] **Wuister, S.F. and Meijerink, A.,** 2003. Synthesis and luminescence of CdS quantum dots capped with a silica precursor, *Journal of Luminescence*, **105**, 35–43.
- [23] **Wang, Y.-l., Lu, J.-p., Huang, X.-f., Long, J.-x. and Tong, Z.-f.,** 2008. One step synthesis of silica-coated nanoparticles at room temperature and their luminescence properties, *Materials Letters*, **62**, 3413–3415.
- [24] **Li, H., Shih, W. Y. and Shih, W.-H.,** 2007. Stable aqueous ZnS quantum dots obtained using (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane as a capping molecule, *Nanotechnology*, **18**, 495605 (7pp).
- [25] **Li, H., Shih, W.-H., Shih, W Y, Chen, L, Tseng S.-J. and Tang, S.-C.,** 2008. Transfection of aqueous CdS quantum dots using polyethylenimine, *Nanotechnology*, **19**, 475101 (8pp).

- [26] Lam, V.Q., Turrell, S., Martucci, A., Bouazaoui, M. and Capoen, B., 2006. Synthesis and optical properties of MPTMS-capped CdS quantum dots embedded in TiO₂ thin films for photonic applications, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **352**, 3315-3319.
- [27] Grabar, K. C., Smith, P. C., Musick, M. D., Davis, J. A., Walter, D. G., Jackson, M. A., Guthrie, A. P. and Natan, M. J., 1996. Kinetic control of interparticle spacing in Au colloid-based surfaces: rational nanometer-scale architecture, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1148-1153.
- [28] Lee, K.-H., Huang, K.-M., Tseng, W.-L., Chiu, T.-C., Lin, Y.-W. and Chang, H.-T., 2007. Manipulation of the growth of gold and silver nanomaterials on glass by seeding approach, *Langmuir*, **23**, 1435-1442.
- [29] Shen, Y.-J. and Lee, Y.-L., 2008. Assembly of CdS quantum dots onto mesoscopic TiO₂ films for quantum dot-sensitized solar cell applications, *Nanotechnology*, **19**, 045602 (7pp).
- [30] Brust, M., Bethell, D., Kiely, C. J. and Schiffrin, D. J., 1998. Self-assembled gold nanoparticle thin films with nonmetallic optical and electronic properties, *Langmuir*, **14**, pp 5425–5429.
- [31] Singh, J. and Whitten, J. E., 2008. Adsorption of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane on silicon oxide surfaces and adsorbate interaction with thermally deposited gold, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 19088–19096.
- [32] Scott, A., and Gray-Munro, J.E., 2009. The surface chemistry of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane films deposited on magnesium alloy AZ91, *Thin Solid Films* **517**, 6809.
- [33] Thompson, W. R., Cai, M., Ho, M. and Pemberton, J. E., 1997. Hydrolysis and condensation of self-assembled monolayers of (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane on ag and au surfaces, *Langmuir*, **13**, 2291-2302.
- [34] Yang, D., Paul, B., Xu, W., Yuan, Y., Liu, E., Ke, X., Wellard, R. M., Guo, C., Xu, Y., Sun, Y. and Zhu, H., 2010. Alumina nanofibers grafted with functional groups: A new design in efficient sorbents for removal of toxic contaminants from water, *Water Research*, **44**, 741–750.
- [35] Tremont, R., Jesuás-Cardona, H. D., Garciáa-Orozco, J., Castro, R. J. and Cabrera, C. R., 2000. 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane as a Cu corrosion inhibitor in KCl solution, *Journal of Applied Electrochemistry*, **30**, 737-743.
- [36] Mu, J. and Zhang, Y., 2006. ZnS thin film prepared through a self-assembled thin film precursor route, *Applied Surface Science*, **252**, 7826–7829.
- [37] Desai, R. C. and Kapral, R., 2009. Dynamics of Self-Organized and Self-Assembled Structures, Cambridge University Press, New York.
- [38] Fendler, J. H., 1996. Self-Assembled nanostructured materials, *Chem. Mater*, **8**, 1616-162 .
- [39] Luther, J. M., Law, M., Song, Q., Perkins, C. L., Beard, M. C. and Nozik, A. J., 2008. Structural optical, and electrical properties of self-

assembled films of pbse nanocrystals treated with 1,2-ethanedithiol, *ACS Nano*, **2**, 271–280.

- [40] **Koc, K., Tepehan, F. Z. and Tepehan, G. G.**, 2005. Antireflecting coating from Ta₂O₅ and SiO₂ multilayer films. *Journal of Materials Science*, **40**, 1363 – 1366.
- [41] **Schüler, A., Python, M., Valle del Olmo, M., and De Chambrier E.**, 2007. Quantum dot containing nanocomposite thin films for photoluminescent solar concentrators, *Solar Energy*, **81**, 1159–1165.
- [42] **Bhattacharjee, B., Gangul, D., Chaudhuri, i. S., Pal, A. K.** 2002. Synthesis and optical characterization of sol–gel derived zinc sulphide nanoparticles confined in amorphous silica thin films, *Materials Chemistry and Physics*, **78**, 372–379.
- [43] **Sung, Y.-M. Park, K.-S., Lee, Y.-J. and Kim, T.-G.**, 2007. Ripening kinetics of CdSe/ZnSe core/shell nanocrystals, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 1239-1242.
- [44] **Zhang, Z. H., Chin, W. S. and Vittal, J. J.**, 2004. Water-soluble cds quantum dots prepared from a refluxing single precursor in aqueous solution, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 18569-18574.
- [45] **Drucker, J.**, 2002. Self-assembling Ge(Si)/Si(100) quantum dots, *Journal of Quantum Electronics*, **38**, 975-987.
- [46] **Zhong, H., Zhou, Y., Ye, M., He, Y., Ye, J., He, C., Yang, C. and Li Y.**, 2008. Controlled synthesis and optical properties of colloidal ternary chalcogenide CuInS₂ nanocrystals., *Chem. Mater.*, **20**, 6434–6443.
- [47] **Wei, C.-M. and Hou, S.-S.**, 2007. Preparation and optical properties of blue-emitting colloidal CdS nanocrystallines by the solvothermal process using poly (ethylene oxide) as the stabilizer, *Colloid Polym Sci*, **285**, 1343–1349.
- [48] **Mekis, I., Talapin, D. V., Kornowski, A., Haase, M. and Weller H.**, 2003. One-pot synthesis of highly luminescent CdSe/CdS core-shell nanocrystals via organometallic and “greener” chemical approaches, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 7454-7462.
- [49] **Sung, Y.-M., Kwak, W.-C. and Kim, T. G.**, 2008. Coarsening kinetics of Mn-doped CdSe nanocrystals, *Crystal Growth & Design*, **8**, 1186-1190.
- [50] **Ruffino1, F., Grimaldi, M. G., Giannazzo, F., Roccaforte, F., Raineri, V., Bongiorno, C. and Spinella, C.**, 2009. Kinetic mechanisms of the *in situ* electron beam-induced self organization of gold nanoclusters in SiO₂, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**, 075304 (7pp).
- [51] **Jeong, S., Lee, J., Nam, J., Im, K., Hur, J., Park, J.-J., Kim, J.-M., Chon, B., Joo, T. and Kim, S.**, 2010. One-step preparation of strongly luminescent and highly loaded CdSe quantum dot–silica films., *J. Phys. Chem. C*, **114**, 14362–14367.
- [52] **Chen, J., Chen, X., Xu, R., Zhu, Y., Shi, Y. and Zhu, X.**, 2008. Refractive index of aqueous solution of CdTe quantum dots, *Optics Communications*, **281**, 3578–3580.

- [53] **Wu, X., Lai, F., Lin, Y., Huang, Z. and Chen, R.,** 2007. Effects of substrate temperature and annealing on the structure and optical properties of ZnS film, *Proc. SPIE*, **6722**, 67222L-1.
- [54] **Mohamed, S. H.,** 2010. Photocatalytic, optical and electrical properties of copper-doped zinc sulfide thin films, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **43**, 035406 (8pp).
- [55] **Lu, C., Cui, Z., Li, Z., Yang B. and Shen J.,** 2003. High refractive index thin films of ZnS/polythiourethane nanocomposites, *J. Mater. Chem.*, **13**, 526–530.
- [56] **Url** <<http://www.iupap.org/commissions/c17/reports/nano-05.pdf>>, alındığı tarih 03.07.2011.
- [57] **Brus, L.E.** 1983. A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites, *Journal of Chemical Physics*, **79**, 5566-5571.
- [58] **Brus, L.E.,** 1984. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: the size dependence of the lowest excited electronic state, *Journal of Chemical Physics*, **80**, 4403-4409.
- [59] **Brus, L.,** 1986. Zero-dimensional “excitons” in semiconductor clusters, *Journal of Quantum Electronics*, **22**, 1909-1914.
- [60] **Kayanuma, Y.,** 1986. Wannier exciton in microcrystals, *Solid State Communications*, **59**, 405-408.
- [61] **Kayanuma, Y.,** 1988. Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape, *Physical Review B*, **38**, 9797-9805.
- [62] **La Mer, V. K. and Denegar R. H.,** 1950. Theory production and mechanism of formation of mono dispersed hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4847-4854.
- [63] **Lifshitz, I.M. and Slyozov, V.V.,** 1961. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions., *J. Phys. Chem. Solids.*, **19**, 35-50.
- [64] **Wagner, C.,** 1961. Theory of precipitate change by redissolution. *J. Z. Elektrochem*, **65**, 581-591.
- [65] **Griffiths, D. J.,** 1991. Introduction to Electrodynamics, Prentice-Hall, New York.
- [66] **Eugene H.,** 1988. Hecht & Optics, Addison-Wesley, New York.
- [67] **Thelen, A.,** 1989. Desing of Optical İnterference Coatings, Mc Graw-Hill, New York.
- [68] **Tashiro, H.,** 2004. Time-resolved infrared studies of superconducting molybdenum-germanium thin films, *PhD Thesis*, University of Florida, Florida.
- [69] **Liu, R.,** 2004. Theoretical studies of coherent optic and acoustic phonons in GaN/InGaN heterostructures, *PhD Thesis*, University of Florida, Florida.

- [70] **Chen, Y.**, 2003. Luminescent semiconductor quantum dots (QDs) and their nanoassemblies as bioprobes, *PhD Thesis*, University of New Orleans, New Orleans.
- [71] **Murray, C.B., Norris, D.J. and Bawendi, M.G.**, 1993. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites, *Journal of American Chemical Society*, **115**, 8706-8715.
- [72] **Murray, C. B., Kagan, C. R. and Bawendi, M. G.**, 2000. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **30**, 545–610.
- [73] **Pileni, M. P.**, 2006. Reverse micelles used as templates: a new understanding in nanocrystal growth, *Journal of Experimental Nanoscience*, **1**, 13–27.
- [74] **Towey, T. F., Khan-Lodhi, A. and Robinson, B. H.**, 1990. Kinetics and mechanism of formation of quantum-sized cadmium sulphide particles in water–aerosol-OT–oil microemulsions, *J. Chem. Soc. Faraday trans.*, **86**, 3757-3762.
- [75] **Şam, E.D.**, 2006. Saf ve katkılı TiO₂ filmlerin optik, yapısal ve fotoaktivite özellikleri, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [76] **Şam, E. D.**, 2001. Camların Sol-jel yöntemiyle silika (SiO₂) kaplanması, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [77] **Brinker, C. J. and Scherer, G. W.**, 1990. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, New York.
- [78] **Dislich, H. and Hinz, P.**, 1982. History and principles of the sol-gel process and some new multicomponent oxide coatings, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **48**, 11-16.
- [79] **Yoldas, B.E.**, 1980. Investigations of porous oxides as an antireflective coating for glass surfaces, *Applied Optics*, **19**, 1425–1429.
- [80] **Ghodsi, F.E., Tepehan, F.Z. and Tepehan, G.G.**, 1999. Optical and electrochromic properties of sol-gel made CeO₂-TiO₂ thin films, *Electrochimica Acta*, **44**, 3127-3136.
- [81] **Aswal, D. K., Lenfant, S., Guerin, D., Yakhmi, J. V. and Vuillaume, D.**, 2005. A tunnel current in self-assembled monolayers of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane, *Small*, **1**, 725.
- [82] **Url** <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?D7=0&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&N4=63800|FLUKA&N25=0&QS=ON&F=SPEC>, alındığı tarih 13.06.2011.
- [83] **Thompson, W. R. and Pemberton, J. E.**, 1996. Thin sol-gel silica films on (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane-modified Ag and Au surfaces, *Chem. Mater.*, **7**, 130-136.
- [84] **Tiwary, C.S., Kumbhakar, P., Mitra, A.K. and Chattopadhyay, K.**, 2009. Synthesis of wurtzite-phase ZnS nanocrystal and its optical properties, *Journal of Luminescence*, **129**, 1366–1370.

- [85] Taghavinia, N. and Yao, T., 2004. ZnS nanocrystals embedded in SiO₂ matrix, *Physica E*, **21**, 96–102.
- [86] Geng, B. Y., Liu, X. W., Du, Q. B. and Wei, X. W., 2006. Structure and optical properties of periodically twinned ZnS nanowires, *Applied Physics Letters*, **88**, 163104-163106.
- [87] Martienssen, W. and Warlimont, H., 2005. Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data, Springer, Berlin.
- [88] Senthil, K., Mangalaraj, D., Narayandass and S. K., Adachi, S., 2000. Optical constants of vacuum-evaporated cadmium sulphide thin films measured by spectroscopic ellipsometry, *Materials Science and Engineering B*, **78**, 53–58.
- [89] Mohamed, S. H., El-Hagary, M. and Emam-Ismail, M., 2010. Thickness and annealing effects on the optoelectronic properties of ZnS films, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **43**, 075401 (7pp).
- [90] Bhattacharjee, B., Ganguli, D., Iakubovskii, K., Stesmans, A and Chaudhuri, S., 2002. Synthesis and characterization of sol–gel derived ZnS:Mn²⁺ nanocrystallites embedded in a silica matrix , *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 25, no. 3, pp. 175–180.
- [91] Zhou, Y., Campbell, A. J. and Heinz, D. L., 1991. Equations of state and optical properties of the high pressure phase of zinc sulfide, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **52**, 6821-825.
- [92] Ernits, K., Muska, K., Danilson, M., Raudoja, J., Varema, T., Volobujeva, O. and Altosaar, M., 2009. Anion effect of zinc source on chemically deposited ZnS(O,OH) films, *Advances in Materials Science and Engineering*, **Volume 2009**, Article ID 372708 (5 pages).
- [93] Sorar, İ., 2008. Katkılı ve Katkısız Çinko Oksit (ZnO) İnce filmlerin hazırlanması ve karakterizasyonu, *Doktora Tezi*. İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [94] Url <http://www.chem.agilent.com/en_US/Products/Instruments/molecularspectroscopy/uv-vis/pages/photodiode_array_benefits.aspx> alındığı tarih 24.06.2011.
- [95] Aquila Instruments Ltd., 2001. Pro-Optix User Manual, Cambridge.
- [96] Aksakal, B., 2007. Doğal poliamit fiberlerin mekanik özellikleri, konformasyon geçişleri ve sentetik poliamit fiberlerle karşılaştırılması, *Doktora Tezi*, Y.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [97] Nanda, J., Sapra, S. and Sarma, D. D., 2000. Size-selected zinc sulfide nanocrystallites: synthesis, structure, and optical studies, *Chem Mater*, **12**, 1018.
- [98] Caferov, T., 1998. Yarıiletken Fiziği-1, Yıldız Teknik Üniversitesi, Basım-Yayın Merkezi, İstanbul.
- [99] Url <<http://yunus.hacettepe.edu.tr/~dogan/41.html>>, alındığı tarih 12.07.2011.
- [100] Skoog D.A., Holler F.J. and Nieman T.A., 1998. Principles of Instrumental Analysis, Harcourt Brace&Company, Philadelphia.

- [101] **Stuart, B.**, 1996. Modern Infrared Spectroscopy; John Wiley & Sons: New York,
- [102] **Habsuda, J., Simon, G.P., Cheng, Y.B., Hewitt, D.G., Lewis, D.A. and Toh, H.**, 2002. Organic–inorganic hybrids derived from 2-hydroxyethylmethacrylate and (3-methacryloyloxypropyl)trimethoxysilane, *Polymer*, **43**, 4123-4136.
- [103] **Hebalkar, N., Kharrazi, S., Ethiraj, A., Urban, J., Finkc, R., Kulkarni, S. K.**, 2004. Structural and optical investigations of SiO₂–CdS core–shell particles, *Journal of Colloid and Interface Science*, **278**, 107–114.
- [104] **Hardie, A. G., Dynes, J. J., Kozak, L. M. and Huang, P. M.**, 2007. Influence of polyphenols on the integrated polyphenolmaillard reaction humification pathway as catalyzed by birnessite, *Annals of Environmental Science*, **1**, 91-110.
- [105] **Tang, E., Liu, H., Sun L., Zheng, E. and Cheng, G.**, 2007. Fabrication of zinc oxide/poly(styrene) grafted nanocomposite latex and its dispersion, *European Polymer Journal*, **43**, 4210–4218.
- [106] **Winkler, U., Eich, D., Chen, Z. H., Fink, R., Kulkarni, S. K. and Umbach, E.**, 1999. Thermal behaviour of CdS nanoparticles investigated by high resolution photoelectron spectroscopy, *phys. stat. sol. (a)*, **173**, 253-259.
- [107] **Yükselici, M. H. and Allahverdi, Ç.**, 2003. Solid-phase precipitation of CdTe nanoparticles in glass, *phys. stat. sol. (b)*, **236**, 694–701.
- [108] **Fuyu, Y. and Parker, J. M.**, 1988. Quantum size effects in heat treated, Cd(S, Se) doped glasse, *Materials Letters*, **6**, 233-237.
- [109] **Yükselici, M. H.**, 2002. Growth kinetics of CdSe nanoparticles in glass, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **14**, 1153-1162.
- [110] **Plenet, J.C., Othmani, A., Paille, F., Mugnier, J., Bernstein, E. and Dumas, J.**, 1997. Linear optical properties of high concentration silica CdS doped thin films elaborated by sol-gel route, *Optical Materials*, **7**, 129-134
- [111] **Chaure, S., Chaure, N. B., Pandey, R. K.**, 2005. Self-assembled nanocrystalline CdSe thin films, *Physica E*, **28**, 439–446.
- [112] **Joshi, S.**, 2004. Preparation and characterization of CdS nanoparticles, *PhD Thesis*, der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität, Würzburg.
- [113] **Koo, H. K., Jeong, S. M., Choi, S. H., Kim, W. J. and Baik, H. K.**, 2005. Effects of the Polarizability and Packing Density of Transparent Oxide Films on Water Vapor Permeation, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 11354-11360
- [114] **Steitz, B., Axmann, Y., Hofmann, H. and Petri-Fink, A.**, 2008. Optical properties of annealed Mn²⁺-doped ZnS nanoparticles, *Journal of Luminescence*, **128**, 92–98.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Kenan KOÇ

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul (07/07/1977)

Lisans: Yıldız Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü, 2000

Yüksek Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü, 2004

Tez Başlığı: Sol-gel Yöntemi ile Hazırlanan SiO₂-Ta₂O₅ Katmanlı Yansıtımayıcı Kaplamalar

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Galip G. TEPEHAN

Yayın Listesi:

Makaleler (SCI kapsamında):

- **Koç, K.**, Tepehan, F.Z. and Tepehan, G.G., 2011. Characterization of MPS Capped CdS Quantum Dots and Formation of Self-Assembled Quantum Dots Thin Films on a Glassy Substrate, *Chalcogenide Letters*, **8**, 239- 247
- Saygin-Hinczewski, D., **Koç, K.**, Sorar, I., Hinczewski, M., Tepehan, F.Z. and Tepehan, G.G., 2007. Optical and structural properties of Ta₂O₅-CeO₂ thin films, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **91**, 1726-1732
- **Koç, K.**, Tepehan, F.Z. and Tepehan, G.G. 2005. Antireflecting coating from Ta₂O₅ and SiO₂ multilayer, *Journal of Materials Science*, **40**, 1363-1366

Bilimsel Toplantılarda Sunulan Bildiriler:

- **Koç, K.**, Tepehan, F. Z. and Tepehan, G.G., 2011. Optical Properties of Self-Assembled MPS Capped ZnS Quantum Dots Thin Films, *NanoTRVII*, 27 June -1 , 2011 İstanbul, Turkey.
- **Koç, K.**, Tepehan F.Z. and Tepehan, G.G., 2009. Optical properties of MPTMS-capped CdS quantum dots, *International Conference on Nanomaterials and Nanosystems (NanoMats2009)*, Augustos 10-13, 2009 İstanbul, Turkey.
- **Koç, K.**, Tepehan, F. Z. and Tepehan, G. G., 2008. Nanostructured ZnS and SiO₂-ZnS Thin Films were Produced by Sol-Gel Spin Coating Techniques, *NanoTRIV*, June 09-13, 2008 İstanbul, Turkey.
- Sorar, I., Pehlivan, E., Saygin-Hinczewski, D., **Koç, K.**, Tepehan, F. Z. and Tepehan, G. G. 2006. Structural, Optical and Electrochromic Properties of Sol-Gel Made ZnO Thin Films for Various Heat Treatments, *7. International Meeting on Electrochromism*, September 3-7, 2006. İstanbul, Turkey.

- Pehlivan, E., **Koç, K.**, Tepehan, F. and Tepehan, G.G., 2006. Electrochromic Properties of Tantalum Pentoxide Doped Niobium Pentoxide Thin Films, *7.International Meeting on Electrochromism*, September 3-7, 2006 İstanbul, Turkey.
- Pehlivan, E., **Koç, K.**, Tepehan, F.Z. and Tepehan, G.G., 2006. Optical And Structural Properties of Sol-gel Made Nb_2O_5 – Ta_2O_5 Mixtures, *XXVII European Congress on Molecular Spectroscopy*, September 3-8, 2006 İstanbul, Turkey.
- **Koç, K.**, Saygin-Hinczewski, D., Sorar, I., Tepehan, F.Z. and Tepehan, G.G., 2006. Optical and Structural Properties of Ta_2O_5 - CeO_2 Thin Films, *XXVII European Congress on Molecular Spectroscopy*, September 3-8, 2006. İstanbul, Turkey.
- Koç, K.**, Tepehan, F.Z. and Tepehan, G.G. 2004. “Antireflecting coating from Ta_2O_5 and SiO_2 multilayers films, *SCELL 2004*, May 13-15, 2004, Spain.