

**Hidrotermal Yöntemle Üretilen Çinko Oksit
Nanoteller ile Işık Yayan Diyotların
Geliştirilmesi**

Proje No: 109M084

Yard. Doç. Dr. H. Emrah ÜNALAN
Prof. Dr. Raşit TURAN
Doç.Dr. Arcan F. DERİCİOĞLU
Elif Selen ATEŞ
Burcu AKSOY
Ayşegül AFAL
Mehmet Can AKGÜN

NİSAN 2012
ANKARA

Önsöz

“Hidrotermal Yöntemle Üretilen Çinko Oksit Nanoteller ile Işık Yayan Diyotların Geliştirilmesi” başlıklı proje çalışmaları Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nde, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) desteği ile (Proje No: 109M084) yürütülmüştür.

Işık yayan diyotlar (LED’ler), en az %50 oranında enerji tasarrufu sağlayan, çevre dostu aydınlatıcılardır. Çinko oksit (ZnO), ticari LED üretiminde en çok kullanılan malzeme olan galyum nitrit (GaN) ’e göre daha yüksek elektron-hol çifti bağlanma enerjisine sahip, bol miktarda bulunabilen, alternatif bir malzemedir. En önemlisi, basit hidrotermal yöntemlerle (gaz fazı yerine eriyik fazı) üretilmektedir. Ayrıca hidrotermal yöntemlerle, eriyik içinde ZnO nanotelleri de üretilmektedir. ZnO nanoteller, bir boyutlu yapılarından ötürü ince filmlere oranla LED gibi optoelektronik cihazlarda çeşitli avantajlar sağlamaktadır. Bu doğrultuda başlatılan araştırma projemizde ZnO nanotellerin hidrotermal yöntemle üretilmesi, üretim parametrelerinin belirlenmesi, üretim sırasında aşılması, çeşitli polimerler ile kompozit yapısının oluşturulması ve bu nanoteller ile LED ve fotodetektör üretilmesi konuları irdelenmiştir.

Bu projenin çıktıları 4 yüksek lisans tezine konu olmuş, 2 yayın kabul edilmiş, 5 uluslararası kongre bildirisi sunulmuştur. 2 yayın da gönderim aşamasındadır.

Projenin yürütülmesinde ve sonuçlandırılmasında katkılarından dolayı proje araştırma ekibini oluşturan Prof. Dr. Raşit Turan, Doç. Dr. Arcan F. Dericioğlu ve yüksek lisans öğrencileri Elif Selen Ateş, Burcu Aksoy, Ayşegül Afal ve Mehmet Can Akgün’ e teşekkürlerimi sunarım.

Saygılarımla,

Yard. Doç. Dr. H. Emrah Ünalan

Nisan 2012, Ankara

İÇİNDEKİLER LİSTESİ

ÖZET	12
ABSTRACT	13
1 GİRİŞ.....	14
2 GENEL BİLGİLER.....	15
2.1 Günümüzde Kullanılan Aydınlatma Sistemlerinin Sınıflandırılması.....	15
2.1.1 Tungsten Filamanlı Ampuller	15
2.1.2 Floresan Ampuller.....	15
2.1.3 Küçük Floresan Ampuller (CFL)	16
2.1.4 İnorganik LED' ler	16
2.1.5 Organik LED' ler	17
2.2 ZnO LED Sistemleri.....	18
3 GEREÇ VE YÖNTEM	20
3.1 Numune Hazırlama İşlemi Sırasında Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	20
3.2 ZnO Nanotel Karakterizasyonu ve LED Ölçümleri İçin Gereken Cihazlar	22
3.2.1 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM).....	22
3.2.2 Geçirimli Elektron Mikroskopu (TEM)	22
3.2.3 X-Işını Kırınımı (XRD) Ölçümleri	22
3.2.4 UV-VIS Spektrometresi.....	22
3.2.5 Fotolüminesans Ölçümleri	23
3.2.6 Termogravimetrik Analiz (TGA)	23
3.2.7 Elektrolüminesans Ölçümü	23
3.2.8 I-V Ölçümleri	23
3.2.9 X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS).....	23
3.2.10 X-Işını Floresans Spektroskopisi	23
4 BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....	24
4.1 Çinko Oksit Nanotellerin Hidrotermal Yöntemle Üretilmesi ve Üretim Parametrelerinin Belirlenmesi	24
4.1.1 ZnO Nanotellerin Üretilmesinde Çekirdek Yoğunluğunun Etkisi	24
4.1.2 ZnO Nanotellerin Üretilmesinde Çinko Tuzunun Etkisi	26
4.1.2.1 Çinko Asetat Dihidratın Çinko Kaynağı Olarak Kullanılması	27

4.1.2.2	Çinko Nitrat Heksahidratın Çinko Kaynağı Olarak Kullanılması	29
4.1.2.3	Çinko Kloritin Çinko Kaynağı Olarak Kullanılması	31
4.1.3	Farklı Çinko Tuzlarının Karşılaştırılması	34
4.1.4	ZnO Nanotellerin Üretilmesinde Zamanın Etkisi	37
4.1.5	ZnO Nanotellerin Üretilmesinde Çözelti Sıcaklığının Etkisi.....	39
4.1.6	ZnO Nanotellerin Üretilmesinde Çözelti Konsantrasyon Oranının Etkisi	41
4.1.7	ZnO Nanotellerin Üretilmesinde Çözelti Konsantrasyonunun Etkisi	43
4.1.8	Üretilen ZnO Nanotellerin Karakterizasyonu	45
4.2	ZnO Nanotellerle Kompozit Üretimi ve Karakterizasyonu.....	49
4.2.1	ZnO Nanotellerin Yalıtkan Polimer ile Doldurulması ve Polimer Harmanları ile Kompozit Oluşturulması	49
4.2.1.1	ZnO Nanotel Aralarının Yalıtkan Polimer ile Doldurulması	49
4.2.2	ZnO Nanotellerin p-tipi Polimer ile Kompozit Oluşturması	60
4.3	Çinko Oksit Nanotellerin Hidrotermal Yöntemde Aşılması	70
4.4	Hidrotermal Yöntemle Üretilen ZnO Nanotellerin UV Fotodedektör Olarak Kullanılması	91
4.4.1	Ag/ZnO Nanotel UV Fotodedektör.....	91
4.4.2	SWCNT/ZnO UV Fotodedektör	97
5	SONUÇLAR	102
	KAYNAKÇA	104

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 3-1 ZnO nanotelleri hidrotermal büyütme işlemi için kullanılan deney düzeneği.	21
Şekil 4-1 Çinko asetat dihidratın termal gravimetrik analizi sonucu.	25
Şekil 4-2 (a) 1, (b) 3 ve (c) 6 defa döndürmeli kaplamayla oluşturulan çekirdek kaplı altlıklar üzerinde üretilen ZnO nanotellerin üstten SEM görüntüsü. Büyütmeler 40000X.....	26
Şekil 4-3 Çinko asetat dihidrat tuzu kullanılarak üretilmiş ZnO nanotellerin XRD analizi sonucu (JCPDS Card No. 36-1451).....	27
Şekil 4-4 (a) 30, (b) 60, (d) 120, (e) 150 ve (f)180 dakikada üretilen ZnO nanotellerin kesit SEM görüntüleri. Bütün ölçekler eşit olup görüntüler 40000 büyütmeye alınmıştır.	28
Şekil 4-5 Çinko asetat kullanılarak üretilen ZnO nanotellerin boy ve çaplarının zamana göre değişimi. Çizgiler görsel amaçlı kullanılmıştır.	28
Şekil 4-6 Çinko nitrat heksahidrat tuzu kullanılarak üretilen ZnO nanotellerin XRD analizi sonucu (JCPDS Card No. 36-1451).....	29
Şekil 4-7 (a) 30, (b) 60, (d) 120, (e) 150 ve (f) d180 dakikada üretilen ZnO nanotellerin kesit SEM görüntüleri. Bütün ölçekler eşit olup görüntüler 40000 büyütmeye alınmıştır.	30
Şekil 4-8 Çinko nitrat kullanılarak üretilen ZnO nanotellerin boy ve çaplarının zamana göre değişimi. Çizgiler görsel amaçlı kullanılmıştır.	31
Şekil 4-9 Çinko klorit heksahidrat tuzu kullanılarak üretilen ZnO nanotellerin XRD analizi sonucu (JCPDS Card No. 36-1451).....	32
Şekil 4-10 (a) 30, (b) 60, (d) 120, (e) 150 ve (f) 180 dakikada üretilen ZnO nanotellerin kesit SEM görüntüleri. Bütün ölçekler eşit olup görüntüler 40000 büyütmeye alınmıştır.	33
Şekil 4-11 Çinko klorit kullanılarak üretilen ZnO nanotellerin boy ve çaplarının zamana göre değişimi.....	33
Şekil 4-12 Farklı tuzlarla hazırlanmış üretim çözeltilerinin sıcaklıklarının zamanla değişim grafiği.....	34
Şekil 4-13 Farklı tuzlarla hazırlanmış üretim çözeltilerinin pH değerlerinin zamanla değişim grafiği.....	35

Şekil 4-14 Farklı çinko tuzları içeren çözeltilerin geçirgenlik değerlerinin zamanla değişimi.....	36
Şekil 4-15 0.02M çinko asetat dihidrat ve 0.02M HMTA içeren çözeltide 90°C sıcaklıktaki yağ banyosunda (a) 40, (b) 80, (c) 160 ve (d) 180 dakikada üretilen nanotellerin kesit SEM görüntüleri. Büyütmeler 40000X.....	38
Şekil 4-16 ZnO nanotellerin boy ve çaplarının zamana bağlı değişim grafiği. Eklentideki küçük resim aynı örneğe ait en-boy oranının zamanla değişimini göstermektedir. Çizgiler görsel amaçlıdır.	38
Şekil 4-17 (a) 50, (b) 60, (c) 70, (d) 80, (e) 90 ve (f) 100°C' de üretilen ZnO nanotellerin kesit SEM görüntüleri. Büyütmeler 40000x.	40
Şekil 4-18 ZnO nanotellerin boy ve çaplarının sıcaklığa bağlı değişim grafiği. Eklentideki küçük resim aynı örneğe ait en-boy oranının sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Çizgiler görsel amaçlıdır.	40
Şekil 4-19 Farklı HMTA: Çinko Asetat Dihidrat konsantrasyon oranlarının ZnO nanotellerin boy ve çapları üzerine etkisini gösteren grafik. Çizgiler görsel amaçlıdır.	42
Şekil 4-20 (a) 3:1, (b) 2:1, (c) 1:1, (d) 1:2 ve (e) 1:3 [HMTA/ Çinko Asetat Dihidrat] konsantrasyon oranıyla hazırlanan çözeltiler içerisinde üretilen ZnO nanotellerin kesit SEM görüntüleri. Büyütmeler 40000x.....	42
Şekil 4-21 (a) 0.01M, (b) 0.02M, (c) 0.03M (d) 0.04M, (e) 0.05M ve (f) 0.1M HMTA ve çinko asetat dihidrat ile hazırlanmış çözeltide üretilen ZnO nanotellerin kesit SEM görüntüleri. Ekli küçük resimlerde ZnO nanotellerin yukarıdan görüntüleri yer almaktadır. Büyütmeler 40000x.....	44
Şekil 4-22 Eşit molaritedeki farklı konsantrasyondaki HMTA: çinko asetat dihidrat çözeltilerinin ZnO nanotel boyutlarına olan etkisi. Çizgiler görsel amaçlıdır.....	44
Şekil 4-23Çinko asetat dihidrat tuzu kullanılarak üretilmiş ZnO nanotellerin XRD analizi sonucu (JCPDS Card No. 36-1451).....	45
Şekil 4-24 Kuvars üzerinde üretilen ZnO nanotellerin UV-VIS grafiği. Ekteki küçük resimde Tauc eğrisi $(\alpha h\nu)^2$ 'in enerjiyle değişimini göstermektedir.....	46
Şekil 4-25 Silisyum altlıklar üzerinde üretilen ZnO nanotellerin fotoluminesans spektrumu.	46
Şekil 4-26 ZnO nanotellerin düşük büyütmeye TEM görüntüsü.	47

Şekil 4-27 Tek bir nanotelin düşük büyütmede TEM görüntüsü. Eklentideki küçük resim ise ona ait SAED deseni.	48
Şekil 4-28 Tek bir ZnO nanotelin [0001] büyüme yönündeki kafes sınırını gösteren yüksek çözünürlüklü TEM görüntüsü.....	48
Şekil 4-29 Polimerle kaplanmış ZnO nanotellerin (a), (c) üstten, (b), (d) kesit SEM görüntüleri. (a) ve (b) 3 kez spin kaplanmış ve aralarda tavlanmış PS görüntüsü, (c) ve (d) 6 kez spin kaplanmış ve aralarda tavlanmış ve ayrıca UV ışığına maruz bırakılmış PS görüntüsü. Büyütmeler (a) 100000X, (b), (c) 40000X ve (d) 80000X..	50
Şekil 4-30 600 cc/dk oksijen gazı akışı ve 100W güç altında (a) ve (b) 5 dakika, (c) ve (d) 10 dakika plazma işleme tabi tutulan PS kaplı ZnO nanoteller. Büyütmeler 40000x.	51
Şekil 4-31 Cam/ ITO/ ZnO/ PS kaplı numunelerin UV-Vis spektrası.	52
Şekil 4-32 p-tipi Si/ 2 µm ZnO nanoteller-PS/ Al yapısındaki numunelerin (a) lineer, (b) logaritmik akım-voltaj eğrisi. İçresimlerde ölçüm numunesinin dijital fotoğrafı verilmiştir.....	52
Şekil 4-33 ITO kaplı cam altlık üzerine kaplanan (a) PF ve (b) PEDOT:PSS üzerinde üretilen ZnO nanotellerin SEM görüntüleri. Büyütmeler 40000x.....	53
Şekil 4-34 a) Cam/ITO/PF/ZnO nanoteller-PS/Au ve b) cam/ITO/PEDOT:PSS/ZnO nanoteller-PS/Au yapısındaki numunelerin akım-voltaj eğrisi. İçresimde ölçüm numunesinin dijital fotoğrafı verilmiştir.	54
Şekil 4-35 PVP ile kaplanmış ZnO nanotellerin (a), (c) üstten, (b), (d) kesit SEM görüntüleri. (a) ve (b) oksijen plazma işleme tabi tutulmamış, (c) ve (d) 15 dakika oksijen plazma işleme tabi tutulmuş PVP kaplı ZnO nanoteller. Büyütmeler 40000X.	55
Şekil 4-36 AZ5214E fotorezist ile (a) 3000 rpm, (b) 5000 rpm hızda kaplanmış ve 10 dk oksijen plazma işleme tutulmuş, (c) 9999 rpm hızda kaplanmış ve 20 dk oksijen plazma işleme tabi tutulmuş ZnO nanotellerin kesit SEM görüntüleri. Büyütmeler (a) , (b) 30000X ve (c) 120000X.	56
Şekil 4-37 P-tipi yarıiletken polimer kullanılarak oluşturulan kompozit LED yapılarının şematik gösterimi.....	57
Şekil 4-38 P-tipi yarı iletken polimer harmanları kullanılarak oluşturulan kompozit LEDlerin enerji band diyagramları.	58

Şekil 4-39 (a) MEH-PPV ve PVK polimer harmanı, (b) P3HT ve PVK polimer harmanı, (c) CBP ve PFO harmanı üzerinde üretilen ZnO nanotellerin üstten SEM görüntüsü. Büyütmeler 40000x.....	59
Şekil 4-40 MEH-PPV ve PVK polimer harmanı (a), P3HT ve PVK polimer harmanı (b), CBP ve PFO harmanı (c) kullanılarak üretilmiş numunelerin akım voltaj eğrileri.	59
Şekil 4-41 P-tipi yarı iletken polimer kullanılarak oluşturulan kompozit LEDlerin enerji bant diyagramları.....	60
Şekil 4-42 ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al yapısına sahip LEDin I-V eğrisi.....	61
Şekil 4-43 ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al yapısına sahip LED' in EL ölçüm sonucu. Eklentide ışımının dijital fotoğrafı verilmiştir.	61
Şekil 4-44 ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/ZnO/Al yapısına sahip LED' in I-V eğrisi. Eklentide ışımının dijital fotoğrafı verilmiştir.	62
Şekil 4-45 P-tipi yarı iletken polimer veya polimer harmanı kullanılarak elde edilen yapıtlardan birinin kesitinin SEM görüntüsü. Büyütme 60000x.....	63
Şekil 4-46 PF kullanılarak oluşturulan kompozit LED' lerin enerji band diyagramları.	63
Şekil 4-47 ITO/PFO/ZnO/Al yapısına sahip LED' in I-V eğrisi. Eklentide cihazın dijital fotoğrafı verilmiştir.	64
Şekil 4-48 (a) ITO/ZnO/PFO/Al, (b) ITO/PFO/Al yapısına sahip LEDin I-V grafiği. Eklentide ışımının dijital fotoğrafı verilmiştir.	65
Şekil 4-49 ITO/ZnO/PFO/Al yapısına sahip LED' in elektrolüminesans ölçümü. Eklentide ışımının dijital fotoğrafı verilmiştir.	66
Şekil 4-50 ITO/ZnO/ PFO/Al yapısına sahip LED' in I-V grafiğinin ZnO nanotel boyuna göre değişimi.....	67
Şekil 4-51 30 dakikada üretilen ZnO nanoteller üzerine PF kaplanak elde edilen yapının (a) kesit , (b) üstten SEM görüntüsü. Büyütmeler 80000x	67
Şekil 4-52 (a) ZnO ve MEH-PPV kullanılarak oluşturulan kompozit LED' in, (b) sadece MEH-PPV ışık yayan polimer ile oluşturulan yapının enerji bant diyagramları.	67
Şekil 4-53 (a) ITO/ZnO/MEH-PPV/Al, (b) ITO/MEH-PPV/Al yapısına sahip cihazın I-V eğrisi.	68
Şekil 4-54 (a) ITO/ZnO/MEH-PPV/Al, (b) ITO/MEH-PPV/Al yapısına sahip cihazın EL ölçüm sonuçları. Eklentilerde ışımının dijital fotoğrafı verilmiştir.....	69

Şekil 4-55 ITO/ZnO/MEH-PPV/Al yapısına sahip LED' in I-V grafiğinin ZnO nanotel boyuna göre değişimi.....	70
Şekil 4-56 Üretim çözeltisine a) 1mM LiCl, b) 1mM FeCl ₃ ve c) 1mM AlCl ₃ eklenerek sentezlenmiş ZnO nanotellerin kesit SEM görüntüsü. Büyütmeler 40000X.	72
Şekil 4-57 Üretim çözeltisine a) 1mM LiCl, b) 10mM LiCl ve c) 20mM LiCl eklenerek sentezlenmiş ZnO nanotellerin kesit SEM görüntüsü. Büyütmeler 40000X.	73
Şekil 4-58 Aşılanmamış ve 1mM' lık AlCl ₃ , FeCl ₃ , LiCl ile aşılanmış nanotellerin XRD spektrası.	74
Şekil 4-59 Aşılanmamış ve 1mM, 10mM, 20mM LiCl ile aşılanmış nanotellerin XRD spektrası.	74
Şekil 4-60 Nanotel üretim çözeltisine (15mM Zn asetat+20mM HMTA) a) 5mM Cu asetat, b) 5mM Ag asetat ve c) 5mM Li asetat eklenerek üretilen ZnO nanotellerin üstten SEM görüntüsü. Büyütmeler 40000X.	76
Şekil 4-61 a) 1mM Ag asetat+19mM Zn asetat+20mM HMTA, b) 5mM Ag asetat+15mM Zn asetat+20mM HMTA çözeltisinde üretilen ZnO nanotellerin üstten SEM görüntüsü. Büyütmeler 40000X.	77
Şekil 4-62 Aşılanmamış ve 5mM' lık Ag asetat ile aşılanmış nanotellerin XRD spektrası (JCPDS Card No. 36-1451). İçresimde 002 büyüme eksenine ait pikteki kayma detaylı şekilde verilmiştir.	77
Şekil 4-63 a) 1mM ve b) 5mM Ag asetat kullanılarak hazırlanmış çözeltide üretilen ZnO nanotellerin EDX spektrası.	78
Şekil 4-64 Aşılanmamış, 1mM ve 5mM Ag asetat içeren çözeltilerde üretilen ZnO nanotellerin PL spektrası.	79
Şekil 4-65 ITO kaplı cam üzerinde üretilen a) ZnO, b) 5 mM Ag asetat içeren ZnO nanotellerin UV-VIS spektrası.	80
Şekil 4-66 a) Aşılanmamış ve b) 5mM Ag asetat ile aşılanan ZnO nanotellerin UV-VIS spektrasından elde edilen $(\alpha h\nu)^2$ nin enerjiyle değişimi eğrisi.	80
Şekil 4-67 Aşılanmamış ve 5mM ag asetat ile aşılanmış ZnO nanotellerin XPS spektrası.	81
Şekil 4-68 5mM Ag asetat ile aşılanmış ZnO nanotellerin XPS kısmi spektrası.	82
Şekil 4-69 5mM Ag asetat ile aşılanmış ZnO nanotellerin Mikro-XRF spektrası.	83

Şekil 4-70 (a) 1 mM Cu asetat+19 mM Zn asetat+20 mM HMTA, (b) 5 mM Cu asetat+15 mM Zn asetat + 20 mM HMTA çözeltisinde üretilmiş ZnO nanoyapıların üstten SEM görüntüsü. Büyütmeler 40000X.	84
Şekil 4-71 Aşılanmamış, Cu aşılanmış, Cu aşılanmış ve tavlanmış ZnO nanotellerin M-H grafiği. İç resim grafiğin orijin yakınlarında büyütülmüş halidir.	85
Şekil 4-72 (a) 1 mM Al asetat +19 mM Zn asetat + 20 mM HMTA çözeltisinde üretilmiş ZnO nanotellerin üstten SEM görüntüsü (Büyütme 40000X) ve (b) EDX spektrası.	86
Şekil 4-73 (a) ITO kaplı cam üzerinde üretilen aşılanmamış ZnO ve 1 mM Al asetat içeren çözeltide üretilmiş ZnO nanotellerin UV-VIS spektrası. (b) UV-VIS spektrasından elde edilen $(\alpha h\nu)^2$ nin enerjisiyle değişimi eğrisi.	87
Şekil 4-74 Araları yalıtkan polimer (PS) ile kaplanmış (a) aşılanmamış, (b) 1 mM Al asetat eklenerek üretilmiş ZnO nanoteller. Büyütmeler 40000X.	88
Şekil 4-75 Aşılanmamış ve Al aşılı ZnO nanotellerin I-V eğrisi.	88
Şekil 4-76 Monolitik p-n bağlantı yüzeyleri şeklinde üretilen ZnO nanotellerin I-V eğrileri.	90
Şekil 4-77 Gümüş nanotel kaplamanın SEM görüntüsü.	92
Şekil 4-78 a) Aralıkta büyüyen ZnO nanotellerin SEM görüntüsü. b) Yüzeyde kaplı olan Ag nanoteller üzerinde büyüyen ZnO nanoteller.	93
Şekil 4-79 Üretilen UV fotodedektörün dijital fotoğrafı.	93
Şekil 4-80 Ag nanotellerin ve UV dedektörlerin optik geçirgenlik grafiği.	94
Şekil 4-81 Ag/ZnO UV fotodedektörün I-V eğrisi.	95
Şekil 4-82 Katkısız ve Al katkılı Ag/ZnO UV dedektörlerin duyarlılığa karşılık dalgaboyu grafiği.	96
Şekil 4-83 Al katkılı Ag/ZnO UV dedektörlerin duyarlılık grafiği.	96
Şekil 4-84 (a) Üretilen UV fotodedektörün dijital fotoğrafı. (b) Açılan kanalın SEM görünümü. (c) Kanalın yanındaki boşlukta SWCNT ince filmin görünümü. (d) SWCNT ince film arasında açılan tünelde büyütülen ZnO nanotellerin SEM görüntüsü. (e) Kanal ve elektrot arasındaki boşluğun SEM görüntüsü.	97
Şekil 4-85 (a) SWCNT ince film üzerine değişik yoğunluklarda üretilen ZnO nanoteller ile elde edilen fotodedektörlerin UV-VIS grafiği. (b) Bu fotodedektörlerin dijital fotoğrafları.	98

Şekil 4-86 1,3,5 ve 10 sefer çekirdek kaplanmış SWCNT elektrot üzerinde üretilen ZnO nanotellerin UV ışınması altında zamana bağlı olarak akım değerlerinin değişimi.	99
Şekil 4-87 10 sefer çekirdek kaplanmış SWCNT elektrot üzerinde üretilen ZnO nanotellerin UV ışığı açılıp kapatıldıktan sonra zamana bağlı olarak akım değerlerinin değişimi.....	100
Şekil 4-88 10 sefer çekirdek kaplanmış SWCNT elektrot üzerinde üretilen ZnO nanotellerin karanlıkta ve UV ışığı altında akım-voltaj değişimi.....	100
Şekil 4-89 (a) 10 sefer çekirdek kaplanmış PET üstünde bulunan SWCNT elektrot üzerinde üretilen ZnO nanotellerin UV ışığı altında (b) açılıp kapatıldıktan sonra zamana bağlı olarak akım değerlerinin değişimi.	101

ÖZET

Bu çalışmanın amacı hidrotermal yöntemle üretilen ZnO nanotelleri, optik açıdan aktif bileşen olarak kullanan, ucuz, çevreye duyarlı ve de verimli LED' leri geliştirmektir. Çalışma genel olarak ZnO nanotellerin üretim parametrelerinin belirlenmesi, üretim aşamasında aşılması ve üretilen nanotellerin p-tipi yarıiletken polimerlerle kompozit oluşturularak makro boyutta LED üretiminde kullanılması üzerine yoğunlaşmıştır. Bu proje kapsamında ilk etapta nanotel üretimindeki hidrotermal büyüme parametrelerinin nanotel morfolojisine, boyutlarına ve dizilimlerine olan etkisi kontrollü bir şekilde belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, nanotel aşılması için değişik geçiş metalleri kullanılmış ve üretilen nanotellerin fiziksel özelliklerindeki değişim deneysel olarak ve analitik malzeme karakterizasyon teknikleri ile belirlenmiştir. Projenin ikinci aşamasında ise üretilen ZnO nanoteller ve değişik polimerler kullanılarak farklı bağlantı yüzeyleri (heterojunction) kompozit şeklinde oluşturulmuş ve test edilmiştir. Üretilen kompozit yapılarında kullanılan polimerlerin LED emisyon dalga boyu aralığına, şiddeti ve emisyon voltaj eşiğine olan etkisi incelenmiştir. LED üretiminin gerçekleştirilmesinin yanı sıra, gümüş nanotel ve karbon nanotüp ince filmler kullanılarak oluşturulan şeffaf elektrotlar üzerinde belirlenen parametrelerle çözelti esaslı üretilen ZnO nanotellerin şeffaf UV fotoalgılayıcı olarak kullanılması üzerine de detaylı bir çalışma yapılmıştır.

Anahtar kelimeler: çinko oksit, nanoteller, ışık yayan diyotlar, hidrotermal üretim, fotoalgılayıcılar.

ABSTRACT

The main objective of this work is the development of cheap, environmentally safe, and efficient LEDs utilizing hydrothermally grown ZnO nanowires as the optically active component. The study was mainly focused on the fabrication parameters of ZnO nanowires, doping of the ZnO nanowires and fabricating macro- sized LEDs by making composite structures with p-type semiconducting polymers and the synthesized nanowires. In the first phase of the study, hydrothermal growth parameters that enable the control of the morphology, dimensions and alignment of the ZnO nanowires were determined in a controllable manner. Transition metal dopants were introduced during solution growth and change in physical properties was determined using experimental methods and analytical material characterization techniques. In the second phase of the project, p-n heterojunctions using synthesized nanowires and different polymers in a composite form were tested. Effects of polymers on the emission wavelength window and brightness including emission voltage threshold were determined. Moreover, beside the fabrication of LEDs, all solution based transparent UV photodetectors were fabricated with the synthesized ZnO nanowires by using silver nanowire networks and single walled carbon nanotube networks as transparent electrodes.

Keywords: zinc oxide, nanowires, light emitting diodes, hydrothermal growth, fotodetectors.

1 GİRİŞ

Aydınlatma için harcanan enerji miktarı toplam enerji tüketimi içinde önemli bir yer tutmaktadır. Günümüzde, aydınlatmada kullanılan ampullerin verimi çok düşüktür. Örneğin tungsten filamanlı lambalar elektrik enerjisinin yalnızca %5' ini görülebilir ışığa çevirirler. Ortak yaşam alanlarında kullanılan birçok elektrikli cihazın verimliliği bu değerin üzerindedir. Bunun yanısıra aydınlatmanın küresel ısınmadaki rolü de önemlidir. Verimi düşük aydınlatma cihazlarının kullanılması, dolaylı olarak sera gazı emisyonlarının artmasına ve küresel ısınmaya neden olmaktadır. Halen gaz lambalarının kullanıldığı gelişmekte olan birçok ülkede ise aydınlatmanın çevre üzerindeki olumsuz etkileri daha da artmaktadır. Dünyadaki nüfus artışı da dikkate alındığında, önümüzdeki 20 yıl içinde aydınlatma için tüketilen enerjinin bugünküne oranla % 80 oranında artacağı hesaplanmaktadır. Dolayısıyla aydınlatmada verimliliği artırmak amacıyla yapılacak çalışmalar enerji tasarrufu ve çevre açısından büyük önem taşımaktadır.

2 GENEL BİLGİLER

2.1 Günümüzde Kullanılan Aydınlatma Sistemlerinin Sınıflandırılması

Günümüzde aydınlatmada 5 ayrı seçenek mevcuttur. Bu seçenekler, eskiden yeniye doğru aşağıdaki gibi sıralanabilir.

2.1.1 Tungsten Filamanlı Ampuller

İlk kullanılmaya başlayan ve en uzun süredir kullanılan tungsten filamanlı ampullerdir. Bu sistemde elektrik akımı kullanılarak vakum içindeki sarmal tungsten filamanı ısıtılmaktadır. Akkor halindeki filamanın sıcaklığı 3500K civarında olup, beyaz ışık yayar. Tungsten filamanlı ampullerin ömrü genellikle 1000 saat kadardır. Yayılan ışığın dalga boyu aralığı çok geniştir ve insan gözünün algılayabildiği bütün dalga boylarını kapsadığı için renkleri çok iyi gösterir (CRI indisi). Verimlilikleri daha önce de belirtildiği gibi %5 kadardır. Geri kalan %95'i insan gözünün algılayamadığı ve ısıya dönüşen kızılötesi ışınları oluşturur.

2.1.2 Floresan Ampuller

Aydınlatma sistemlerinin ikinci grubunda floresan ampuller bulunmaktadır. Floresan ampuller argon gazı ile az miktarda civa doldurulmuş cam tüplerdir. Tüpün iki ucundaki elektrotlardan akım geçirmek suretiyle ultraviyole (UV) ışınları üretilir. Akım civa buharındaki elektronları uyarır ve uyarılan elektronların eski durumlarına dönmeleri sırasında UV ışınları salınır. UV ışınlarıyla uyarılan cam tüpün iç yüzeyindeki fosfor kaplaması beyaz ışık yayar. Floresan lambaların ömürleri tungsten filamanlı lambalara oranla daha uzun olup, 7500-30000 saat arasındadır. Üretilen beyaz ışığın kalitesi fosfor kaplamaya bağlı olarak değişir. Bu lambalarda verimlilik

%25 civarındadır. Fiyatlarının makul olması nedeniyle iş yerlerinde tercih edilen lambalardır.

2.1.3 Küçük Floresan Ampuller (CFL)

Üçüncü grupta küçük floresan ampuller (CFL) yer almaktadır. İki, dört yada altı küçük düz veya sarmal floresan tüpten oluşurlar. %20 verimlilikleri olup, uzun süreli aydınlatmalara uygun lambalardır. Ömürleri 6000 ile 15000 saat arasında değişir, ancak bu kullanıma bağlıdır. Kısa süreli kullanımlar ömürlerini tungsten filamanlı lambalar seviyesine düşürür. Ayrıca çok sıcak ve soğuk ortamlarda parlaklıklarını kaybederler. Önümüzdeki 5 yıl içinde en çok kullanılan aydınlatma aracı olmaları beklenmektedir. Bunda tungsten filamanlı lambaların verimsiz olmaları ve dolaylı olarak çevreye zararlarından dolayı birçok ülkede yasaklanmakta olmalarının önemli rolü bulunmaktadır. Fakat fazla dikkate alınmayan bir gerçek vardır ki, her bir CFL içinde 5 mg civa bulunmaktadır. Civanın varlığı ampul paketlerinde belirtilmemiştir. Ayrıca kullanılmış CFL'ler için henüz atık tesisleri kurulmamıştır. Diğer atıklara karışan bu lambaların parçalanmasıyla bir süre sonunda çevreye yayılacak civa miktarı büyük boyutlara ulaşacaktır. Bu da, zaten yaygın olan civa zehirlenmelerinin artmasına neden olacaktır.

2.1.4 İnorganik LED' ler

Katı hal aydınlatmasına dayalı inorganik LED'ler dördüncü grubu oluştururlar. Geçtiğimiz 40 yıl içinde LED çalışmalarında önemli gelişmeler kaydedilmiştir. LED'ler p- ve n-tipi aşılınmış iki yarıiletken malzemenin bir araya getirilmesiyle oluşur. Bu diyota iletim yönünde akım uygulanması sonucu ayrı yarıiletkenlerden gelen elektron ve holler karşılaşır ve birleşir ve düşük enerji seviyesine inerler. Bu sırada salınan enerji foton şeklinde açığa çıkar (elektrolüminesans). Yayılan ışığın dalga boyu, dolayısıyla rengi, kullanılan yarıiletken malzemelerin enerji aralığı ile ilintilidir. Saçılan ışık kırmızı, yeşil yada mavi gibi tek renktir (monokromatik). LED'lerde beyaz ışık mavi

galyum nitrit (GaN) LED'lerin, CFL ve floresan ampullerde olduğu gibi, fosfor kaplanmasıyla elde edilir. Çok yakın bir geçmişte nanokristaller kullanılarak da mavi LED'lerden beyaz ışık elde edilmiştir [Nizamoglu et al., 2008]. LED'lerin ömürleri $>10^5$ saate kadar çıkabilir ve bu CFL'ler gibi kullanıma bağlı olarak değişmez. Beyaz LED'lerin verimlilikleri %30'lara kadar çıkabilir. İlk LED örneği kırmızı ışık için yapılmıştır. İlk üretildiğinde yalnızca karanlıkta görülebilen LED, kısa zamanda geliştirilerek bugünkü halini almıştır. Geliştirme yöntemleri arasında kuantum kuyularının (quantum wells) büyük önemi vardır. Kuantum kuyuları elektron ve hol çiftini hapsedip, bağlantı şansını artırmak için n ve p-tipi arasında ve birkaç nanometre kalınlığında iki ile dört elementin birleştirilmesiyle oluşturulan kristal yapıda katmanlardır. Kırmızı LED'ler bugün birçok ülkede trafik ışıklarında kullanılmakta, elektrik tasarrufu yanında, yağmurda, karanlıkta ve parlak güneş ışığında görüş kolaylığı sağlamaktadır. GaN'un LED malzemesi olarak kullanılmaya başlamasıyla, o zamana kadar üretilmeyen renkler de üretilmeye başlanmıştır. Bugün grup III nitritleri [indiyum nitrit (InN) ve alüminyum nitrit (AlN)] katkılı GaN kullanarak görülebilir spektrum ile infrared (IR) ve yakın ultraviyolete aralığında ışık yapan LED'ler üretmek mümkündür [Humphreys, 2008]. LED'lerin ev ve büro ortamlarında aydınlatma amaçlı henüz kullanılmama nedenlerinin başında yüksek fiyatları gelmektedir. LED'lerin filaman ampullere ve CFL'e göre pahalı olması bir vakum prosesi olan metal organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD) yönteminden kaynaklanır. Bunun yanısıra LED'ler epitaksiyel bağlantıdan ötürü safir ve silikon karbür (SiC) üzerinde üretilmektedir ki bu altlıklar oldukça pahalıdır.

2.1.5 Organik LED'ler

Beşinci ve son grupta ise aydınlatma sistemlerinin en genç üyesi olan organik LED'ler (OLED) yer almaktadır. OLED'lerin çalışma prensipleri LED'lerle aynıdır. Aradaki tek fark kullanılan yarıiletkenlerin organik bileşenlerden oluşmasıdır. Teorik olarak OLED'lerin kolay üretim, ucuzluk, bükülebilirlik gibi birçok çekici özelliği vardır. Renk fazlalığı, parlaklığı ve geniş izlenme açısı, kısa karşılık verme zamanından ötürü şu anda kullanımda olan likit kristal ekranlara (LCD) rakip olması planlanmaktadır. Bu da taşınabilir bilgisayar, cep telefonu, MP3 çalar ekranı gibi uygulamalarda kullanım

alanı bulacaktır. Ancak OLED'lerdeki gelişmeler LED'lerin çok gerisindedir. Yüksek parlaklığa sahip, verimli ve uzun ömürlü OLED üretim çalışmaları hızla devam etmektedir [Sirringhaus, 2007].

2.2 ZnO LED Sistemleri

Bu çalışmada kullanılan ZnO LED sistemleri, kullanılan malzemeler ve çalışma prensibi bakımından dördüncü gruba dahil edilebilir. ZnO, elektron-hol çifti kökenli optoelektronik cihazlar için umut verici bir malzemedir. En önemli özellikleri arasında geniş ve doğrudan bant aralığı (yaklaşık 3.37 eV) ve yüksek elektron-hol çifti bağlanma enerjisi (60 meV) yer alır. Elektron-hol çifti bağlanma enerjisi oda sıcaklığındaki termal enerjiden (25 meV) ve diğer geniş bant aralıklı yarıiletkenlerden, örnek olarak GaN (21-26 meV), oldukça fazladır. Dolayısıyla ZnO mavi ve UV LED'leri ile lazerleri için ideal bir malzeme olarak gösterilmektedir. ZnO doğal olarak n-tipinde aşılmalıdır. ZnO ince filmlerde genelde nitrojen gazı p-tipi aşılama kaynağı olarak kullanılmıştır. Ancak nitrojenin denge çözünürlüğü düşüktür [Park et al., 2002]. Nitrojen çözünürlüğünü artırmak için NO [Li et al., 2003], N₂O [Matsui et al., 2004] ve NH₃ [Ye et al., 2003] gibi alternatif kaynaklar denenmiştir. ZnO LED üretim çalışmaları arasında ise atmalı lazer biriktirme [Ryu et al., 2000], excimer lazer aşılama [Aoki et al., 2000], sıçratma [Zhuge et al., 2005], moleküler beam epitaksi [Tsukazaki et al., 2005] ve MOCVD [Xu et al., 2006] yöntemleri yer alır. Fakat burada sözü edilen yöntemlerle tekrarlanabilir ve öz direnci düşük p-tipi ince filmler yapmak mümkün olamamıştır [Ozgur et al., 2005]. Dolayısıyla ZnO ince filmler kullanılarak verimli LED üretme çalışmaları bir bakımdan yarım kalmıştır.

ZnO LED çalışmalarında yakın geçmişte ince filmleri nanotellerle değiştirme eğilimi görülmektedir. Nanoteller, ince filmlere oranla daha az hata yoğunluğuna ve yüksek kristal kalitesine sahiptir. Ayrıca daha az tane çepere içerirler. İç yansımalar en aza ineceğinden nanoteller yardımıyla yüksek verimlilikte LED üretimi mümkün olacağı öngörülmüştür. Nanotellerin son derece pürüzsüz uçları bir tür ayna görevi yaparlar. Dolayısıyla tek bir nanotel optik kavite (cavity) olarak kullanılmış ve nano UV lazeri optik pompalama (optical pumping) prensibiyle üretilmiştir [Huang et al., 2001]. LED

yapımında ise nanoteller daha çok bir başka p-tipi ince filmle bir arada kullanılmıştır. Kullanılan p-tipi inorganik ince filmler arasında p-GaN [Park et al., 2004] ve p-Si [Kim et al., 2007] yer almaktadır. Bu çalışmalardaki LED'ler yine MOCVD yöntemi ile üretilmiştir. Sözü edilen bu üretim tekniği bu projede gerçekleştirilen hidrotermal tekniğine oranla yüksek vakum ve de sıcaklık gerektiren daha karmaşık ve pahalı sistemlerdir. LED yapımında kullanılan p-tipi organik filmler ise güneş pillerinde de yaygın olarak kullanılan Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) [Nadarajah et al., 2008] ve N,N'-di(naphth-2-yl)-N,N'-diphenylbenzidine (NPB) dir [Sun et al., 2008]. Yayılan ışığın dalga boyu kontrol edilememiştir.

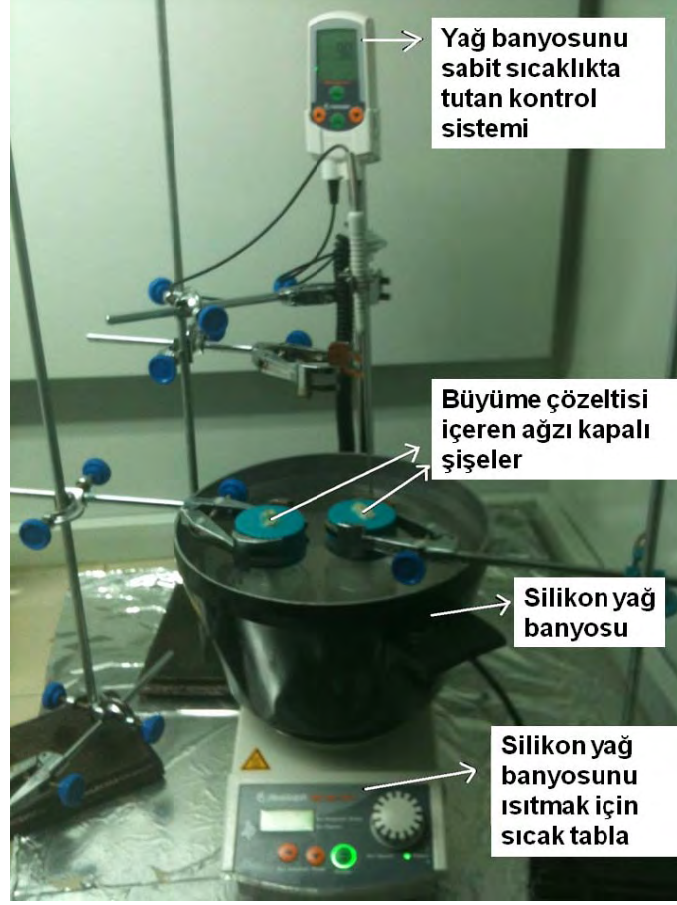
ZnO nanotelleri yakın zamana kadar yalnızca gaz fazı yöntemleriyle üretilmiştir [Park ve Wu et al., 2002]. Bu yöntemlerle kristal kalitesi yüksek, tek kristalli ve birkaç mikron uzunluğunda nanotel üretilmesi mümkündür. Çok ses getiren güncel bir çalışmada ise gaz fazı yöntemleriyle ilk defa p-tipi aşılınmış ZnO nanoteli üretilmiş [Xiang et al., 2007], ZnO nanotel optoelektronik çalışmalarının önü açılmıştır. Ancak gaz fazı prosesleri genelde yüksek sıcaklık içerdikleri için (450-900°C) sadece belli altlıklar kullanılabilir. Ayrıca bu yöntemlerle büyük alanları kaplayan tektip nanotel üretimi zordur ve üretim miktarı çok düşük seviyededir. Buna karşın, hidrotermal ZnO nanotel üretim yöntemleri güçlü bir alternatif oluşturmaktadır [Vayssieres et al., 2003 ve Ünalın et al., 2008]. Hidrotermal yöntemde nanoteller eriyik içerisinde en fazla 90°C sıcaklıkta toz halinde ya da altlık üzerinde üretilir. Altlık üzerinde üretilenler cihaz yapımında kolaylıkla kullanılır. Hidrotermal yöntem düşük üretim sıcaklığı nedeniyle şeffaf ve/veya bükülebilir birçok altlık kullanımına olanak sağlar. Ayrıca hidrotermal prosesinde eriyik halde çeşitli geçiş metalleriyle aşılama daha kolaydır [Greene et al., 2006].

Bu çalışmada gerçekleştirilen hidrotermal yöntemle üretilen ZnO nanotellerin kullanıldığı LED'lerin, yukarıda sıralanmış olan alternatif aydınlatma sistemlerine göre, basit bir teçhizat ve altyapı ile üretilmiş olmaları ve aynı zamanda, değişik polimer sistemleriyle kompozit bir LED oluşturmalarıyla çıkardıkları ışığın dalga boyunun kontrol edilebilir olması üstünlük sağlamaktadır.

3 GEREÇ VE YÖNTEM

3.1 Numune Hazırlama İşlemi Sırasında Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Bu projede üretilen çinko oksit (ZnO) nanoteller ucuz ve kolay bir yöntem olan hidrotermal yöntem ile üretilmiştir. ZnO nanotelleri hidrotermal yöntemle büyütmek için gereken kimyasallar; çinko asetat dihidrat ($Zn(O_2CCH_3)_2(H_2O)_2$, 99.0%), çinko klorit ($ZnCl_2$, 98.0%) ve çinko nitrat heksahidrat ($Zn(NO_3)_2(H_2O)_6$, 98.0%) tuzları ve HMTA ($(CH_2)_6N_4$, 99.0 %) Sigma Aldrich firmasından alınmış olup başka bir işleme tabi tutulmadan direk kullanılmıştır. Üzerinde ZnO nanotel üretimi yapılacak silisyum (001) dilimleri, cam ve indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam altlıklar sırasıyla aseton (%99.8), isopropanol (%99.8) ve deiyonize (DI) su ile ultrasonik banyoda 10' ar dakika süre ile temizlenmiştir. Temizleme işleminden sonra azot gazı altında kurutulmuştur. Hidrotermal üretim işleminden önce altlıklar 1-propanol içinde hazırlanan 5 mM çinko asetat dihidrat çekirdek çözeltisi ile döndürmeli kaplama cihazı kullanılarak 2000 rpm döndürme hızıyla 3' er defa kaplanmıştır. Her bir kaplama işlemi sonrasında altlıklar 120°C sıcaklıkta kurutulmuştur. Yüzeyleri çekirdekle kaplanmış altlıklar 18.3 megaohm dirençte DI su içerisinde çeşitli molaritelerde çinko tuzu ve HMTA çözeltisi içerisine yüzeye dik olacak şekilde yerleştirilmiştir. Numune tutucu olarak teflon çubuklar kullanılmıştır. Numuneler şişeler içine yerleştirildikten sonra üretim işlemi sırasında suyun uçup çözelti derişimini değiştirmemesi için kapakları sıkıca kapatılmıştır. Kapakları kapatılan şişeler, Şekil 3-1' de gösterilen istenilen derecede sabit sıcaklıkta bulunan yağ banyosu içerisine yerleştirilmiştir. ZnO nanotel üretimi için istenilen zamanın geçmesi ardından şişeler yağ banyosundan çıkarılmıştır. Şişelerden çıkarılan numuneler DI su ile temizlendikten sonra azot gazı ile kurutulmuştur.



Şekil 3-1 ZnO nanotelleri hidrotermal büyütme işlemi için kullanılan deney düzeneği.

Aşılama işlemi için geçiş metalleri kaynağı olarak alüminyum klorür (AlCl_3 , Sigma), lityum klorür (LiCl , Sigma), demir klorür (FeCl_3 , Sigma), bakır klorür (CuCl_2 , Sigma), bakır asetat ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, Merck), lityum asetat ($\text{C}_2\text{H}_3\text{LiO}_2$, Sigma Aldrich), alüminyum asetat ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$, Sigma Aldrich) ve gümüş asetat ($\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, Sigma Aldrich) tuzları kullanılmıştır. Bu kimyasallar istenilen oranlarda çinko tuzu ve HMTA içeren çözeltiliye eklendikten sonra anlatılan şekilde üretim işlemi gerçekleştirilmiştir.

ZnO nanoteller ile kompozit oluşturmak için kullanılan p-tipi yarıiletken polimerler PEDOT:PSS [Poly (3,4- ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonate), su içinde %2.2-2.6], PFO [Poly (9,9- di-n-octylfluorenyl-2,7-diy)], P3HT [Poly(3-hexylthiophene- 2,3-diy)], MEH-PPV Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-

phenylenevinylene], PVK [Poly(9-vinylcarbazole)] ve CBP [4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl] Sigma Aldrich firmasından temin edilmiş olup başka bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır. Bu polimerler atmosfer kontrollü kutu (glove box) içinde istenilen miktarda tartılıp, tolüen ya da kloroform içinde çözdürülmüştür. Çözdürme işleminden sonra boş ya da üzerinde ZnO nanoteller üretilen altlıklar üzerine döndürmeli kaplama yöntemi ile istenilen kalınlıklarda kaplanmıştır. İstenilen kompozit yapı oluşturulduktan sonra metal kontaklar termal buharlaştırma yöntemi ile çeşitli maskeler aracılığı ile istenilen şekilde numune yüzeyine kaplanmıştır.

3.2 ZnO Nanotel Karakterizasyonu ve LED Ölçümleri İçin Gereken Cihazlar

3.2.1 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Üretilen ZnO nanotellerin boy ve çapları FE-SEM (Nova NanoSEM 430) aracılığıyla ölçülmüştür. SEM, kompozit oluşturma işlemlerinin kontrolü için de kullanılmıştır. Numuneler ikiye bölünmüş bir parçası üst görünüm için kırık yüzey ise kesit görünüm için kullanılmıştır.

3.2.2 Geçirimli Elektron Mikroskopu (TEM)

Atomik düzeyde yüzey morfolojisini incelemek ve kristalografik veri elde etmek için JEOL 2010 yüksek çözünürlüklü HRTEM kullanılmıştır. TEM' de incelenebilmesi için ZnO nanoteller altlık üzerinden neşter yardımı ile ayrıldıktan sonra isopropanol içerisinde dağıtılıp delikli karbon kaplı 400 gözenekli bakır grite damlatılmıştır.

3.2.3 X-Işını Kırınımı (XRD) Ölçümleri

ZnO nanotellerin kristal yapısı Rigaku Cu K α X-ışını difraktometresi ve Bragg-Brentano odaklama geometrisinde x-ışını kırınımı (XRD) ile tespit edilmiştir.

3.2.4 UV-VIS Spektrometresi

ZnO nanotel kaplı quartz altlıkların ve quartz tüpü içinde farklı çinko tuzları içeren çözeltilerin UV-VIS aralığında optik soğurumları VARIAN CARY 100 BIO UV-Visible Spektrometresi ile ölçülmüştür.

3.2.5 Fotolüminesans Ölçümleri

Fotolüminesans ölçümleri 325 nm dalga boyundaki HORIBA Jobin Yvon PL sistemi ile yapılmıştır. Fotolüminesans ölçümünün temeli, malzemesinin yüksek enerjili UV foton yayan bir lazer ile uyarılıp iletim bandından valans bandına düşen elektronların saldığı fotonun karakterize edilmesidir. Salınan bu fotonun dalgaboyu doğrudan malzemenin yasak bant aralığı (Eg) enerjisi ile ilişkilidir ve enerjisi bu aralık enerjisi kadardır.

3.2.6 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Çinko asetat dihidrat tuzunun 10°K/dakika oranında ısınmasına bağlı ağırlık değişimi Setaram Setsys – 16/18 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri sistemi ile ölçülmüştür. Ölçüm alumina bot içine çinko asetat dihidrat tozunun yerleştirelmesiyle gerçekleşmiştir.

3.2.7 Elektrolüminesans Ölçümü

Oluşturulan ZnO/p-tipi polimer kompozitlerin yaydıkları ışığın dalga boyu Ocean Optics USB2000 Fiberoptik spektrometresi kullanılarak Spectrasuite yazılımı ile ölçülmüştür. Numunelere Keithley 2400 güç kaynağı kullanılarak voltaj uygulanmıştır.

3.2.8 I-V Ölçümleri

Keithley 2400 güç kaynağı aracılığıyla voltaj uygulanan numunelerin akım voltaj eğrileri Labview kullanılarak yazılan bir program aracılığıyla elde edilmiştir.

3.2.9 X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

ZnO nanotellerin aşılama miktarı ve kullanılan geçiş metalinin yapıdaki varlığının tespiti için Al monokromatik anot kullanılarak X-ışını fotoelektron spektroskopisi (PHI 5000 XPS)' nde genel ve kısmi taramalar yapılmıştır.

3.2.10 X-ışını Floresans Spektroskopisi

ZnO nanotellerin yapısındaki geçiş metalinin analiz edilebilmesi için kullanılan bir diğer yöntem ise X-ışını Floresans Spektroskopisidir (Mikro XRF). Ölçümler Sarayköy Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezinde (SANAEM) gerçekleştirilmiştir.

4 BULGULAR VE TARTIŞMALAR

4.1 Çinko Oksit Nanotellerin Hidrotermal Yöntemle Üretilmesi ve Üretim Parametrelerinin Belirlenmesi

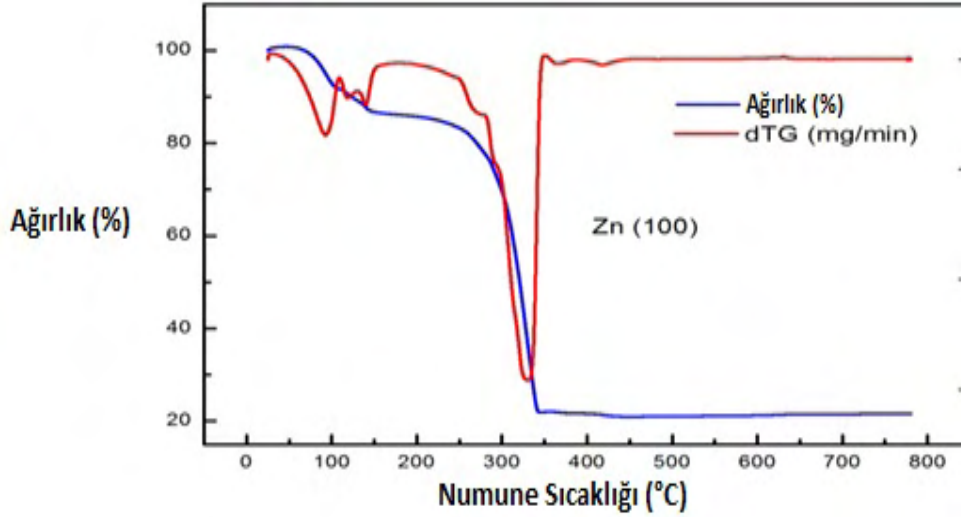
Bu projenin amacı, hidrotermal yöntemle üretilen çinko oksit (ZnO) nanotelleri optik açıdan aktif bileşen olarak kullanarak ucuz ve verimli ışık yayan diyotları (LED'leri) geliştirmektir. Proje genel olarak ZnO nanotellerin üretim parametrelerinin belirlenmesi, ve üretilen nanotellerin yarı iletken polimerlerle kompozit oluşturularak makro boyutta LED üretiminde kullanılması üzerine yoğunlaşmaktadır. Bu kapsamda yapılan çalışmalarda nanotel üretimindeki hidrotermal büyüme parametrelerinin nanotel morfolojisine, boyutlarına ve dizilimlerine olan etkisi kontrollü bir şekilde belirlenmiştir.

4.1.1 ZnO Nanotellerin Üretilmesinde Çekirdek Yoğunluğunun Etkisi

ZnO nanotellerin üretim parametreleri kontrollü deneylerle belirlenmiştir. LED uygulamalarında ZnO nanotellerin şeffaf ve iletken ITO kaplı cam altlıklar üzerinde üretilmesi gerekmektedir; ancak üretim parametrelerinin belirlenmesi amacıyla yaptığımız ön çalışmalarda nanoteller silisyum altlıklar üzerinde üretilmiştir. İletken silisyum altlık, SEM çalışmalarını da kolaylaştırmaktadır. Uygun boyutlarda kesilen altlıklar deney aşamasına geçmeden önceden belirtildiği gibi temizlenmektedir.

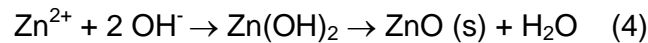
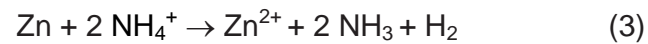
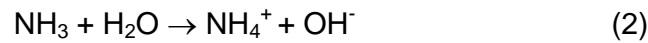
Nanotel üretimi öncesi ZnO çekirdek parçacıklarının oluşturulması gerekmektedir. Temizleme işleminden sonra altlıklar 1-propanol (Sigma) ile hazırlanmış çinko asetat dihidrat ($(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, Merck) çözeltisi ile döndürmeli kaplama cihazı kullanılarak 2000 rpmde 1 dakika süre ile kaplanmıştır. Altlıklar kaplama işlemi sonrasında 150°C' de tavlansmıştır. Kaplama işlemi istenilen nanotel yoğunluğuna göre tekrarlanabilir. Nanotel üretimi öncesi altlıklar son olarak bir de 350°C' de tavlansmıştır. Bu işlemin ZnO nanokristallerinin (0002) yüzlerinin altlıklara paralel yönelimi sağladığı bilinmektedir ve bu sıcaklık, Şekil 4-1' de görüldüğü gibi, çinko

asetat dihidratın termal gravimetrik analizi (TGA) ile elde edilmiş bozunma sıcaklığıdır.



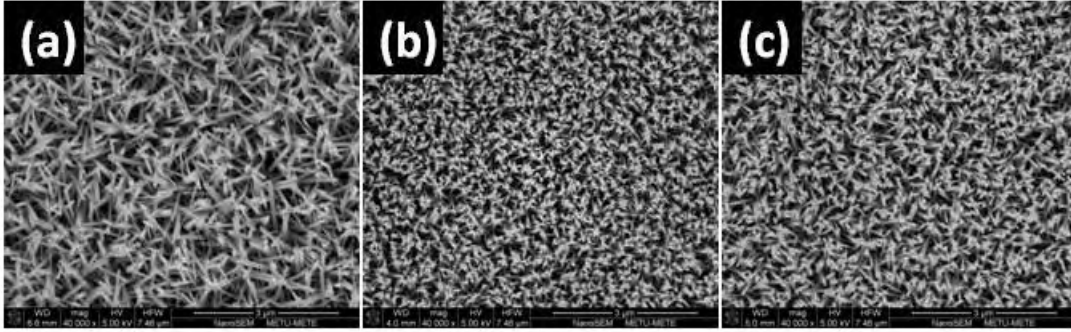
Şekil 4-1 Çinko asetat dihidratın termal gravimetrik analizi sonucu.

Hidrotermal yöntemde çinko kaynağı yaklaşık 90°C sıcaklık altında heksametilentetramin'in (HMTA, (CH₂)₆N₄) oluşturduğu tampon çözeltide aşağıda verilen reaksiyonlar ile katı halde çökertilir. Bu sırada çekirdek parçacıkların üzerinde bulunduğu altlık malzemeler çözeltiye daldırılırsa çökelmekte olan ZnO çözelti içinde irileşmeden nanotel şeklinde yakalanmaktadır.



Kimyasal artıklara karşı nanotel üretiminin yapılacağı şişeler asit ve baz çözeltileri ile yıkanıp temizlenmiştir. Şişe içinde artık kalması ZnO nanotellerin kalitesi kadar

oluşumunu da etkilemektedir. Ardından çinko tuzları ile HMTA ve DI su ile karıştırılarak üretim çözeltisi hazırlanmıştır. Üretim sırasında çekirdek kaplanan altlıklar, belirli derişime sahip çinko tuzları ve HMTA ile hazırlanmış çözeltilerin içinde sıkıca kapatılan kapaklı düzeneklerle teflon çubuk aracılığıyla şişe zeminine dik duracak şekilde yerleştirilmiştir ve bu şekilde bekletilerek ZnO nanotellerin üretimi sağlanmıştır. Çekirdek miktarının nanotel yoğunluğunu nasıl etkilediğini belirlemek için silisyum altlıklar 1,3 ve 6 kez çinko asetat dihidrat çözeltisiyle kaplanmıştır. Bu çalışma sonucunda, kaplama sayısının artmasının nanotel yoğunluğunu arttırdığı (Şekil 4-2 (a) ve (b)), 3 defa kaplamadan sonra da nanotel yoğunluğunda aşırı bir değişim olmadığı gözlenmiştir (Şekil 4-2 (b) ve (c)). 1 kez kaplamada nanotellerin yanal yüzeyleri, 3 ve 6 kez kaplamada daha çok nanotellerin uçları görünmektedir. Nanotellerin uçlarının görünmesi altlık yüzeyine dik olarak hizalandıklarının da göstergesidir ve bu üretim sırasında nanotellerin birbirlerini yapısal olarak engellemesiyle açıklanabilir. Bundan sonraki üretimlerde çekirdek oluşumu için 3 defa kaplama kullanılmıştır.



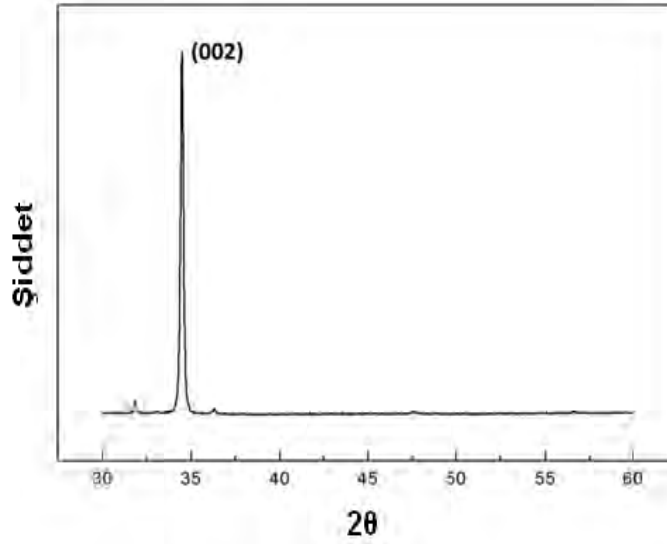
Şekil 4-2 (a) 1, (b) 3 ve (c) 6 defa döndürmeli kaplamayla oluşturulan çekirdek kaplı altlıklar üzerinde üretilen ZnO nanotellerin üstten SEM görüntüsü. Büyütmeler 4000X.

4.1.2 ZnO Nanotellerin Üretilmesinde Çinko Tuzunun Etkisi

Deneylerde farklı çinko tuzları olarak çinko asetat dihidrat ($Zn(O_2CCH_3)_2(H_2O)_2$) çinko nitrat hexahidrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) ve çinko klorür ($ZnCl_2$) kullanılmıştır.

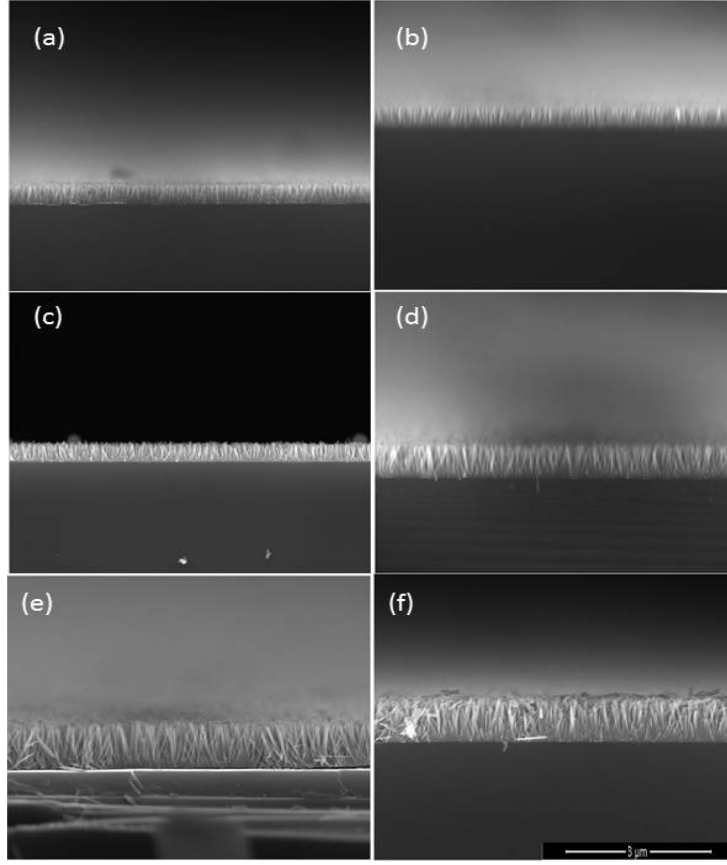
4.1.2.1 Çinko Asetat Dihidratın Çinko Kaynağı Olarak Kullanılması

Eşit molaritede (0.02) çinko asetat dihidrat ve HMTA çözeltisi içerisinde 85°C sıcaklıkta 120 dakikada üretilen ZnO nanotellerin XRD analizi Şekil 4-3' te verilmiştir. 34.8° (2θ) de görülen wurtzite yapısının (0002) (JCPDS Card No: 36 – 1451) yönüne denk gelen yüksek şiddetli pik, üretilen nanotellerin uçlarının alt tabakalara paralel (heksagonal c - eksen) olarak yöneldiğini göstermektedir.

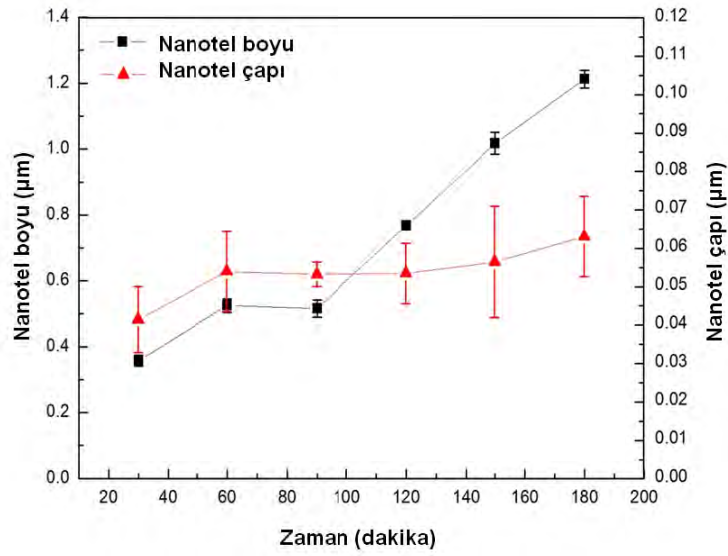


Şekil 4-3 Çinko asetat dihidrat tuzu kullanılarak üretilmiş ZnO nanotellerin XRD analizi sonucu (JCPDS Card No. 36-1451).

Üretim zamanının ZnO nanoteller üzerine etkisi incelenmiştir. Çinko asetat tuzu kullanılarak 30, 60, 90, 120, 150 ve 180 dakikada üretilen ZnO nanotellerin kesit SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4-4 (a)-(f) ' de verilmiştir. Yapılan detaylı çalışmada nanotel boylarının zamanla doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür. Bu artış Şekil 4-5' te bir grafikte gösterilmiştir.



Şekil 4-4 (a) 30, (b) 60, (d) 120, (e) 150 ve (f)180 dakikada üretilen ZnO nanotellerin kesit SEM görüntüleri. Bütün ölçekler eşit olup görüntüler 40000 büyütmede alınmıştır.

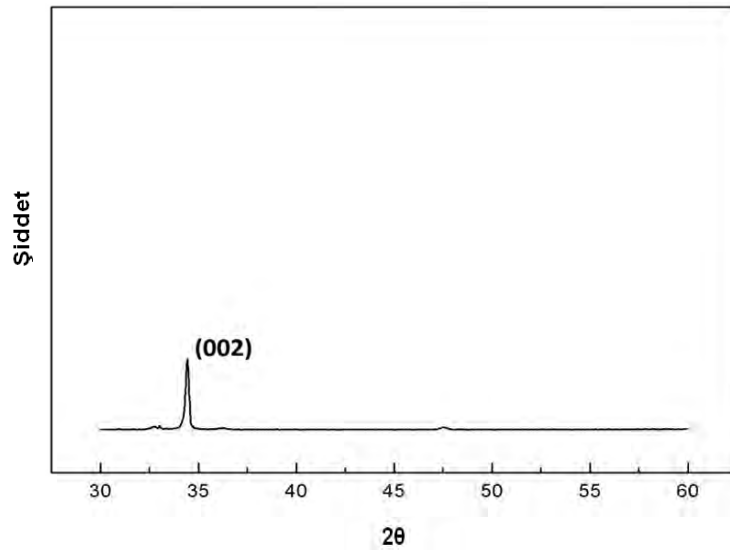


Şekil 4-5 Çinko asetat kullanılarak üretilen ZnO nanotellerin boy ve çaplarının zamana göre değişimi. Çizgiler görsel amaçlı kullanılmıştır.

Çinko asetat tuzu kullanılarak üretilen ZnO nanotellerin boylarının zamana bağlı olarak sabit denilebilecek bir oranla değiştiği Şekil 4-5' te verilen grafikten de görülmektedir. 60 ve 150 dakika arasında sabit görünen çap boyutlarda 180 dakika sonunda çok küçük bir artış gözlenmiştir. Bu durumun daha önce belirtildiği ve XRD spektrasında da görüldüğü gibi ZnO nanotellerin diğer yönlere nazaran c- eksenine yönünde büyümeyi tercih etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu çalışmayla LED yapımı aşamasında alınan sonuçlara göre sadece zamanı değiştirerek istenilen boyda nanotel üretimine olanak sağlanmıştır.

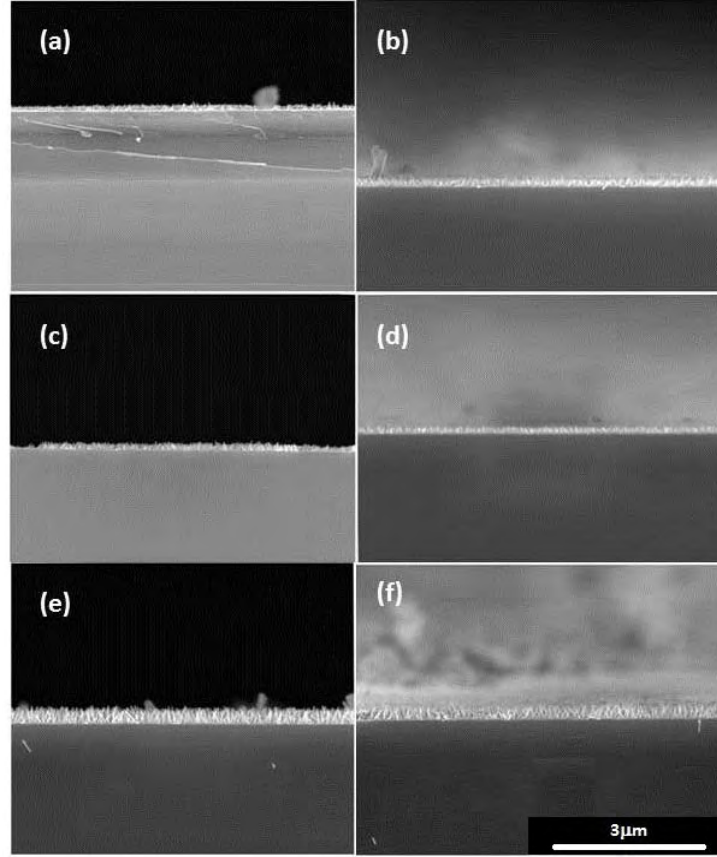
4.1.2.2 Çinko Nitrat Heksahidratın Çinko Kaynağı Olarak Kullanılması

Eşit molaritede (0.02) çinko nitrat heksahidrat ve HMTA çözeltisi içerisinde 85°C sıcaklıkta 120 dakika üretilen ZnO nanotellerin XRD analizi Şekil 4-6' da verilmiştir. 34.8° (2θ) de görülen wurtzite yapısının (0002) (JCPDS Card No: 36 – 1451) yönüne denk gelen yüksek şiddetli pik, üretilen nanotellerin uçlarının alt tabakalara paralel (heksagonal c - eksenine) olarak yöneldiğini göstermektedir. 34.8° de görülen pikin Şekil 4-3' de görülen çinko asetat tuzu kullanılarak üretilen ZnO nanotellerden elde edilen pike oranla daha düşük bir şiddete sahip olduğu görülmektedir.

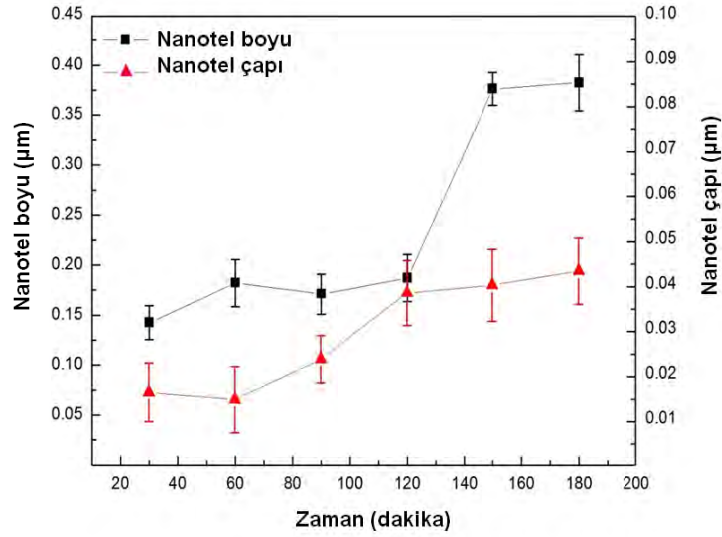


Şekil 4-6 Çinko nitrat heksahidrat tuzu kullanılarak üretilen ZnO nanotellerin XRD analizi sonucu (JCPDS Card No. 36-1451).

Üretim zamanının ZnO nanoteller üzerine etkisi incelenmiştir. Çinko nitrat tuzu kullanılarak 30, 60, 90, 120, 150 ve 180 dakikada üretilen ZnO nanotellerin kesit SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4-7 (a)-(f)' de verilmiştir. ZnO boylarının ve çaplarının zamanla arttığı Şekil 4-8' de görülmektedir. Bu sonuçların geçerliliği deneyler tekrar edilerek ve sonuçlar kıyaslanarak kanıtlanmıştır.



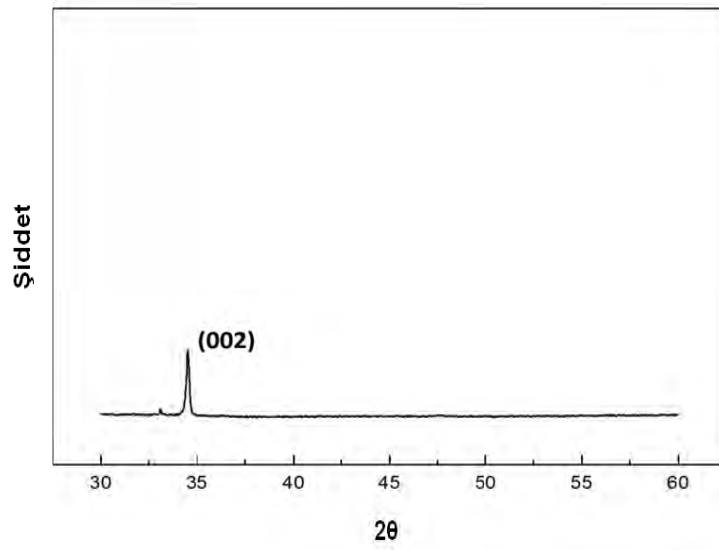
Şekil 4-7 (a) 30, (b) 60, (d) 120, (e) 150 ve (f) d180 dakikada üretilen ZnO nanotellerin kesit SEM görüntüleri. Bütün ölçekler eşit olup görüntüler 40000 büyütmede alınmıştır.



Şekil 4-8 Çinko nitrat kullanılarak üretilen ZnO nanotellerin boy ve çaplarının zamana göre değişimi. Çizgiler görsel amaçlı kullanılmıştır.

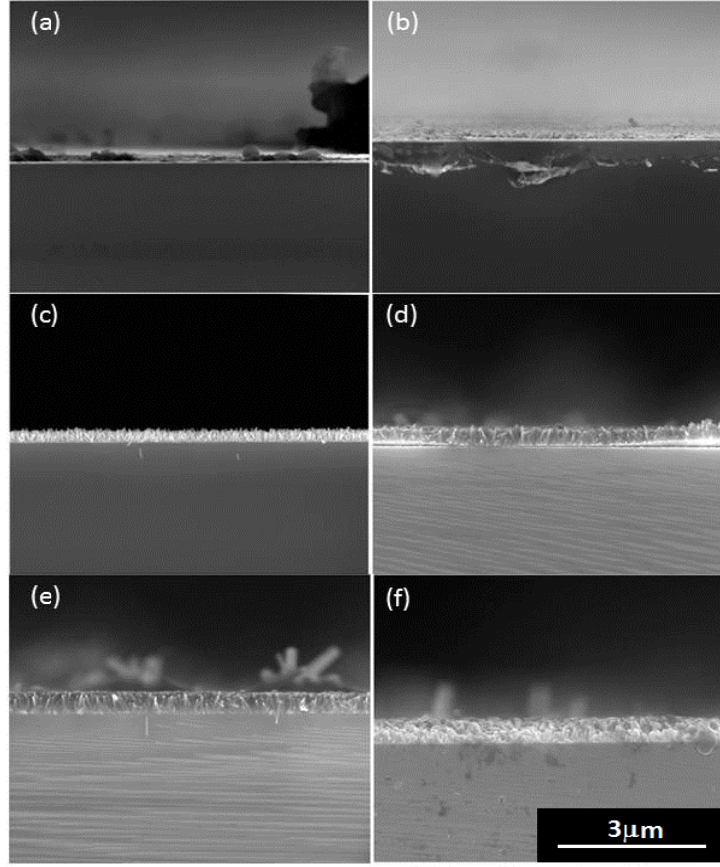
4.1.2.3 Çinko Klorit'in Çinko Kaynağı Olarak Kullanılması

Eşit molaritede (0.02) çinko klorit ve HMTA çözeltisi içerisinde 85°C sıcaklıkta 120 dakikada üretilen ZnO nanotellerin XRD analizi Şekil 4-9' da verilmiştir. 34.8° (2θ) de görülen wurtzite yapısının (0002) (JCPDS Card No: 36 – 1451) yönüne denk gelen yüksek şiddetli pik, üretilen nanotellerin uçlarının alt tabakalara paralel (heksagonal c - eksen) olarak yöneldiğini göstermektedir. 34.8° de görülen pikin Şekil 4-3' te görülen çinko asetat tuzu kullanılarak üretilen ZnO nanotellerden elde edilen pike oranla daha düşük bir şiddete sahip olduğu ve Şekil 4-6' da görülen çinko nitrat tuzu kullanılarak üretilen ZnO nanotellerden elde edilen pik ile hemen hemen aynı şiddette olduğu görülmektedir.

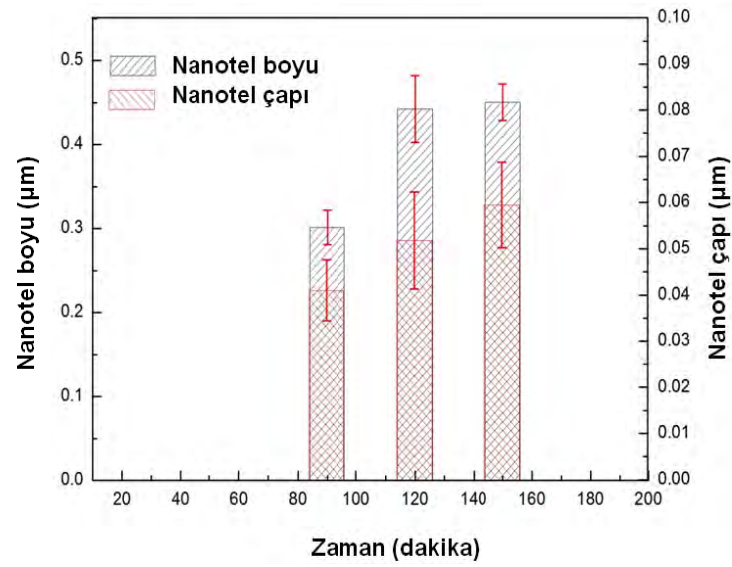


Şekil 4-9 Çinko klorit heksahidrat tuzu kullanılarak üretilen ZnO nanotellerin XRD analizi sonucu (JCPDS Card No. 36-1451).

Üretim zamanının ZnO nanoteller üzerine etkisi incelenmiştir. Çinko klorit tuzu kullanılarak 30, 60, 90, 120, 150 ve 180 dakikada üretilen ZnO nanotellerin kesit SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4-10 (a)-(f)' da verilmiştir. İlk 30 ve 60 dakikada nanotel benzeri bir yapıya rastlanmamıştır. Üç saatin sonunda ince film benzeri bir yapıya rastlanmıştır. ZnO boylarının ve çaplarının zamanla arttığı Şekil 4-11' de görülmektedir.



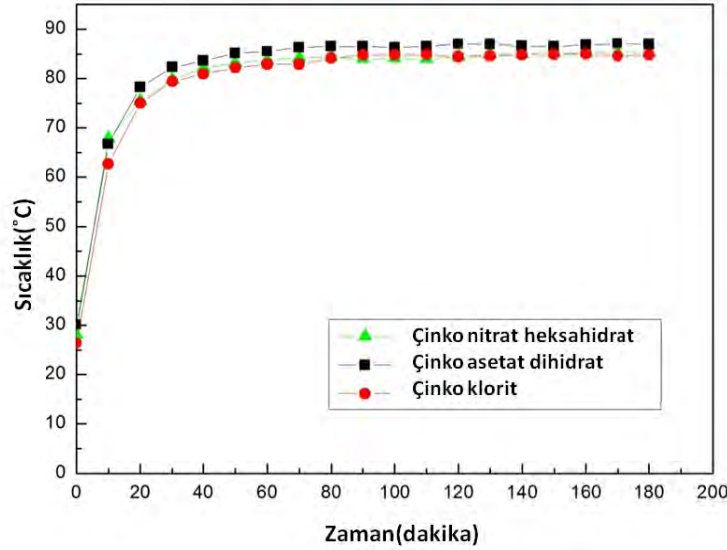
Şekil 4-10 (a) 30, (b) 60, (d) 120, (e) 150 ve (f) 180 dakikada üretilen ZnO nanotellerin kesit SEM görüntüleri. Bütün ölçekler eşit olup görüntüler 40000 büyütmede alınmıştır.



Şekil 4-11 Çinko klorit kullanılarak üretilen ZnO nanotellerin boy ve çaplarının zamana göre değişimi.

4.1.3 Farklı Çinko Tuzlarının Karşılaştırılması

Farklı çinko tuzlarının değişik sonuçlar doğurduğu gözlenmiştir. Bunun karşı yüklü çinko iyonlarının ZnO nanotel morfolojisine ve büyüme hızına olan etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu değişikliklerin sebebini irdelemek için her bir üretim çözeltisinin sıcaklık ve pH değişimleri incelenmiştir. Şekil 4-12' de her bir üretim çözeltisinin zamanla sıcaklık değişimi verilmiştir. Tüm çözeltilerin bire bir aynı oranda ısınması, yapılan deneylerde üretim düzeneğinin standart bir şekilde ($\pm 1^\circ\text{C}$) çalıştığı göstermektedir.

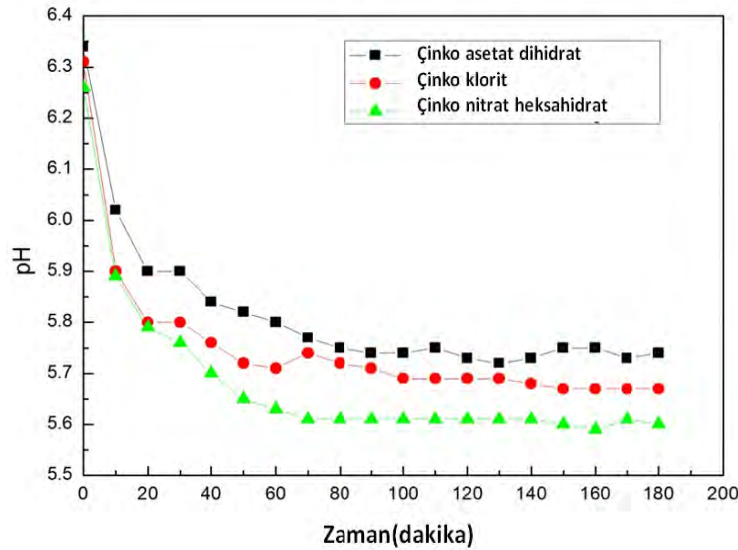


Şekil 4-12 Farklı tuzlarla hazırlanmış üretim çözeltilerinin sıcaklıklarının zamanla değişim grafiği.

Farklı tuzlarla hazırlanmış üretim çözeltilerinin zamana bağlı pH değişim grafiği Şekil 4-13' te verilmiştir. Her bir çözeltinin oda sıcaklığında farklı pH değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, pH değerlerindeki azalma oranının hemen hemen aynı olduğu fakat üretim işleminin sonlarına doğru kararlı hale gelmiş pH değerlerinin farklı olduğu da görülmüştür. Bütün çözeltilerdeki pH' ın zamana bağlı azalma sebebi şu şekilde açıklanabilir; HMTA, 1. reaksiyonda görüldüğü gibi formaldehit ve amonyak (NH_3)' a ayrılmakta ve reaksiyona yavaşça OH^- iyonu sağlayarak pH tamponu olarak

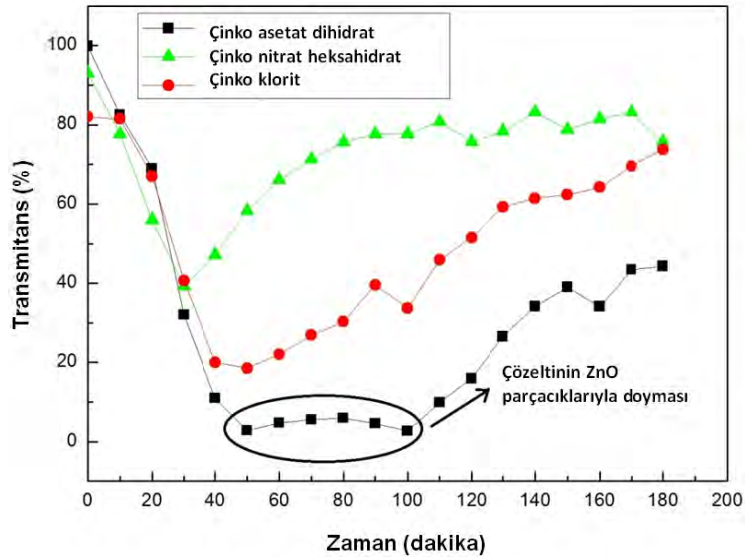
görev yapmaktadır. pH değerinin azalması OH^- iyonunun azaldığını gösterir ki bu amonyak miktarının azalması neticesindedir. Amonyakın su içerisindeki çözünürlüğü sıcaklık arttıkça hızlı bir biçimde azalmaktadır.

Çinko asetat dihidrat içeren çözeltinin yağ banyosuna koyulmadan önceki pH değerinin (6.34) diğer çözeltilere oranla nötre en yakın olduğu görülmektedir. ZnO nanotel üretimi sırasındaki pH değerinin (5.74) de yine diğer çözeltilere oranla nötre daha yakın olduğu görülmektedir. Bu durum çinko asetat dihidrat tuzu içeren çözeltiyle büyütülen ZnO nanotellerin en-boy oranının diğer çözeltilerle üretilen ZnO nanotellerin en-boy oranlarına göre daha fazla olma sebebini açıklamaktadır. Aynı zamanda, çinko klorit tuzuyla hazırlanan çözeltinin pH değeri yağ banyosuna girmeden önce 6.31 iken reaksiyon sabitlendiğinde 5.67'ye düşmüştür. Bu değerler çinko nitrat heksahidrat tuzuyla hazırlanan çözeltinin değerlerine göre nötre daha yakındır. Yüksek pH değerleri yüksek büyüme hızına sebep olabilmektedir; ki bu da çinko klorit tuzu kullanılarak üretilen ZnO nanotellerin çinko nitrat heksahidrat tuzu kullanılarak üretilenlere oranla biraz daha uzun olmasını açıklamaktadır.



Şekil 4-13 Farklı tuzlarla hazırlanmış üretim çözeltilerinin pH değerlerinin zamanla değişim grafiği.

Üç farklı tuz bulunduran çözeltilerin 550 nm' deki geçirgenlikleri Şekil 4-14' te bir grafik olarak verilmiştir. ZnO oluşumunun, oluşum başlangıcından sonuna kadar geçen zamanda çinko asetat dihidratla oluşturulan çözeltide en yavaş gerçekleştiği grafiğe bakılarak söylenebilir. Zn^{+2}/OH^{-} oranının en düşük olduğu çözelti de yine bu çözeltidir. Bu durum çinko asetat dihidrat içeren çözelti ile oluşturulan ZnO nanotellerin yüksek en-boy oranına sahip olmasına sebep olmaktadır. Ayrıca, asetik iyonlarının sarma etkisinin (capping effect) de bu duruma karıştığı düşünülmektedir. Asetik iyonlarının mevcudiyeti ZnO nanotellerinin <10-10> yönünde büyümesini baskılamaktadır. Bu da nanotellerinin boyunun uzamasına sebep olmaktadır.



Şekil 4-14 Farklı çinko tuzları içeren çözeltilerin geçirgenlik değerlerinin zamanla değişimi.

Çinko klorit ve çinko nitrat heksahidratın su içinde çözünürlükleri sırasıyla 432 gr/100 ml ve 184.3 gr/100 ml' dir. Bu değerler çinko asetat dihidratın çözünürlüğüyle yani 43 gr/100 ml ile kıyaslandığında yüksek görünmektedir. Fakat önemli olan çözünürlükleri değil çinko iyonlarının iyonizasyon potansiyelleridir ve iyonizasyon karşı iyonların tesiri altında kalmaktadır. Klorit ve nitrat iyonları asetat iyonlarına oranla daha asidik çözeltiler oluşturmaktadır. Sonuç olarak çinko, çinko klorit ve çinko nitrat heksahidrat tuzları ile hazırlanmış çözeltilerde yüksek iyonizasyona sahiptir fakat çinko asetat dihidrat tuzuyla hazırlanmış çözeltideki iyonizasyonu düşüktür. Bu da Zn^{+2}/OH^{-}

oranının çinko klorit ve çinko heksahidrat içeren çözeltilerde daha yüksek olduğunu göstermektedir.

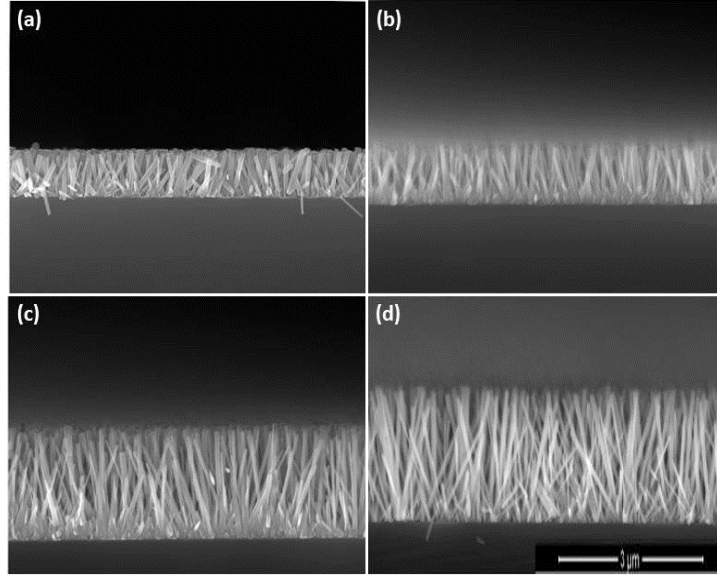
Ayrıca, çinko klorit ile hazırlanan çözeltide çinko nitrat heksahidrat ile hazırlanan çözeltiye oranla daha fazla çinko iyonu içermektedir bunun sebebi çinkonun çinko klorit içeren çözeltide daha yüksek iyonizasyona sahip olmasıdır. Bunun sonucunda ise çinko klorit içeren çözelti çinko nitrat heksahidrat içeren çözeltiye oranla 550 nm' de daha düşük geçirgenliğe sahiptir.

Sonuç olarak, ZnO nanotellerin üretimi sırasında tekrar edilebilir sonuçlar ve homojen nanoteller tuz olarak çinko asetat dihidrat kullanıldığında elde edilmiştir. Öte yandan, çinko klorür kullanılarak üretilen numunelerde ZnO nanotellerin yanısıra yer yer mikron üstü boyutlarda oluşan ZnO parçacıklar ve yer yer boşluklar gözlenmiştir. Ayrıca çinko tuzu olarak çinko asetat dihidrat aynı zaman aralığında en uzun nanotelleri üretmiştir. Bundan sonraki üretimlerde çinko tuzu olarak çinko asetat dihidrat kullanılmış, farklı zaman, sıcaklık, derişim ve derişim oranlarının nanoteller üzerindeki etkilerinin incelendiği detaylı bir parametrik çalışma yapılmıştır.

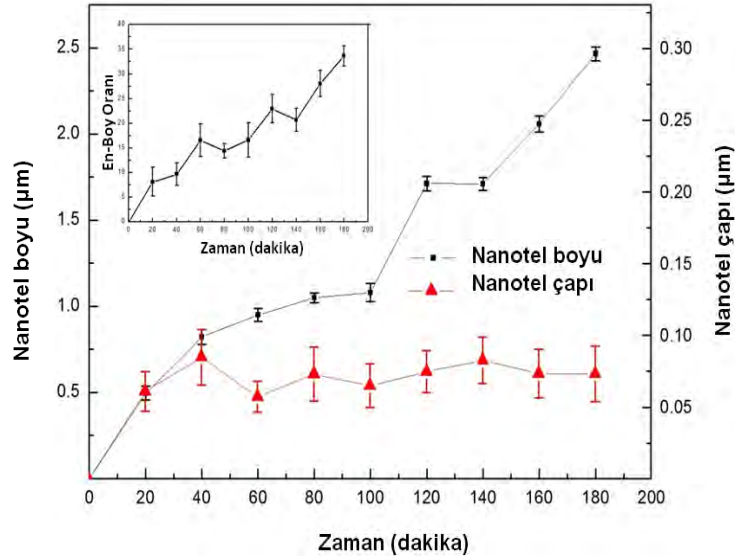
4.1.4 ZnO Nanotellerin Üretilmesinde Zamanın Etkisi

Şekil 4-15' te 0.02 M çinko asetat dihidrat ve 0.02 M HMTA içeren çözeltide sırasıyla 100°C sıcaklıktaki yağ banyosunda çeşitli zaman aralıklarında üretilen ZnO nanoteller görülmektedir. Şekil 4-16' da verilen grafikte nanotel çap ve boylarındaki zamana bağlı değişim görülmektedir. Eklentideki küçük resimde ise en-boy oranının zamanla değişim grafiği verilmiştir. Bu değişimleri gözlemek için eşit molaritedeki çinko asetat dihidrat ve HMTA çözeltisi ile üretilen ZnO nanoteller kullanılmıştır. Şekil 16' da görüldüğü gibi ZnO nanotellerin boyu zamanla artmaktadır. Öte yandan, yine Şekil 16' da belirtildiği gibi çapların belli bir miktar arttığı bir noktadan sonra bu artışın durduğunu gözlenmiştir. Bu durumun daha önce belirtildiği ve XRD spektrasında da görüldüğü gibi ZnO nanotellerin diğer yönlere nazaran c- eksenine yönünde büyümeyi tercih etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 180 dakika sonunda 35' e kadar yükselen en-boy oranına sahip altlığa dik olarak hizalanmış ZnO nanoteller elde edilmiştir. Ayrıca tavlanmış çekirdek tabakası kullanmanın tavlanmamış olan

tabakaya nazaran daha yüksek en-boy oranına sahip nanotel üretimine sebep olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmayla LED yapımı aşamasında alınan sonuçlara göre sadece zamanı değiştirerek istenilen boyutta nanotel üretimine olanak sağlanmıştır.



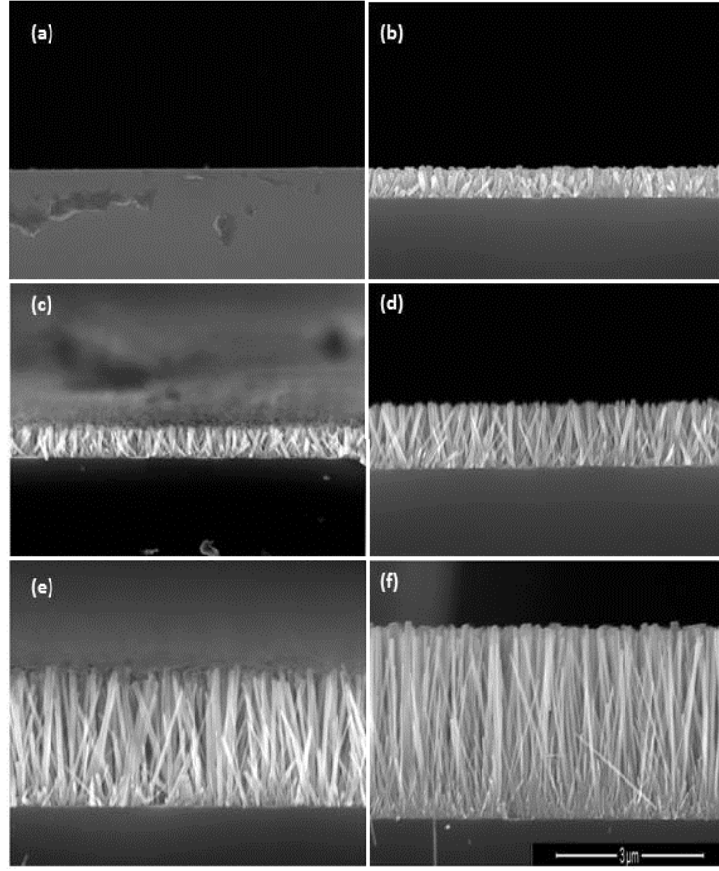
Şekil 4-15 0.02M çinko asetat dihidrat ve 0.02M HMTA içeren çözeltide 90°C sıcaklıktaki yağ banyosunda (a) 40, (b) 80, (c) 160 ve (d) 180 dakikada üretilen nanotellerin kesit SEM görüntüleri. Büyütmeler 40000X.



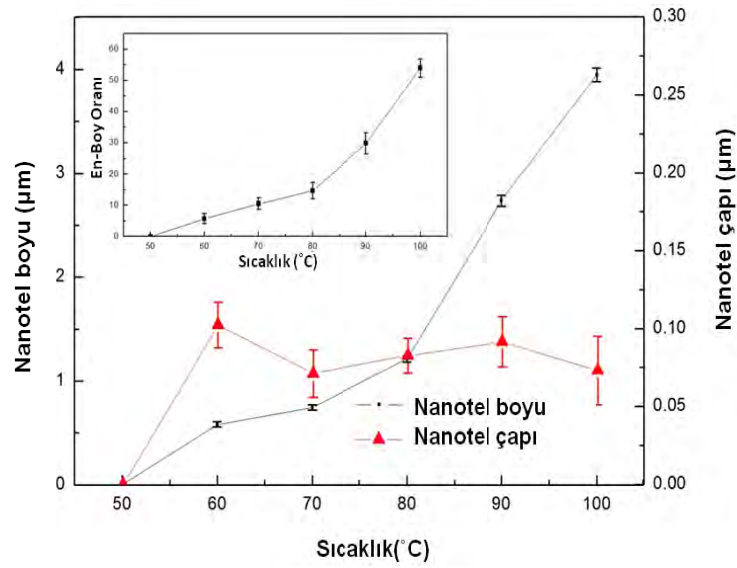
Şekil 4-16 ZnO nanotellerin boy ve çaplarının zamana bağlı değişim grafiği. Eklentideki küçük resim aynı örneğe ait en-boy oranının zamana değişimini göstermektedir. Çizgiler görsel amaçlıdır.

4.1.5 ZnO Nanotellerin Üretmesinde Çözelti Sıcaklığının Etkisi

Nanotel boyutlarını doğrudan etkileyen diğer bir önemli parametre ise çözelti sıcaklığıdır. Şekil 4-17 (a)-(f)' de sırasıyla 50, 60, 70, 80, 90 ve 100° C' de 180 dakikada üretilen ZnO nanotellerin kesit SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4-18' de verilen grafik ZnO nanotellerin boy ve çap değişimlerini sıcaklığa bağlı olarak göstermektedir. ZnO nanotellerinin boyunun sıcaklıkla doğru orantılı olarak düzenli bir şekilde arttığı bunun yanında çaplarının hemen hemen aynı ve 80 nm olarak kaldığı görülmektedir. 50°C' de tutulan çözeltide ZnO nanotel oluşumuna rastlanmamıştır. 60°C' ye yükseltildiğinde ise kısa ZnO nanoteller gözlenmiştir. Bu durum 50 ve 60°C arası bir sıcaklıkta büyüme işleminin başladığını göstermektedir. Daha yüksek sıcaklıkların reaksiyon kinetiğini tetiklediği ve ZnO çökmesini arttırdığı açıkça görülmektedir. Bu durum 100°C' de 180 dakika boyunca üretilen ZnO nanotellerin 55' e varan yüksek en-boy oranlarına sahip olmasına sebep olmaktadır. Bu da sıcaklık arttıkça asetik iyonlarının sarma etkisinin arttığını göstermektedir. Ayrıca, reaksiyon kinetiğinin artmasıyla birlikte çözeltideki Zn^{+2} konsantrasyonu ve Zn^{+2}/OH^{-} oranını azalmaktadır bu da nanotel çaplarının sabit kalma eğilimini açıklamaktadır.



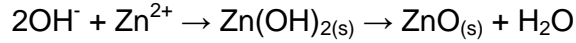
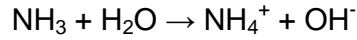
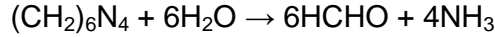
Şekil 4-17 (a) 50, (b) 60, (c) 70, (d) 80, (e) 90 ve (f) 100°C' de üretilen ZnO nanotellerin kesit SEM görüntüleri. Büyütmeler 40000x.



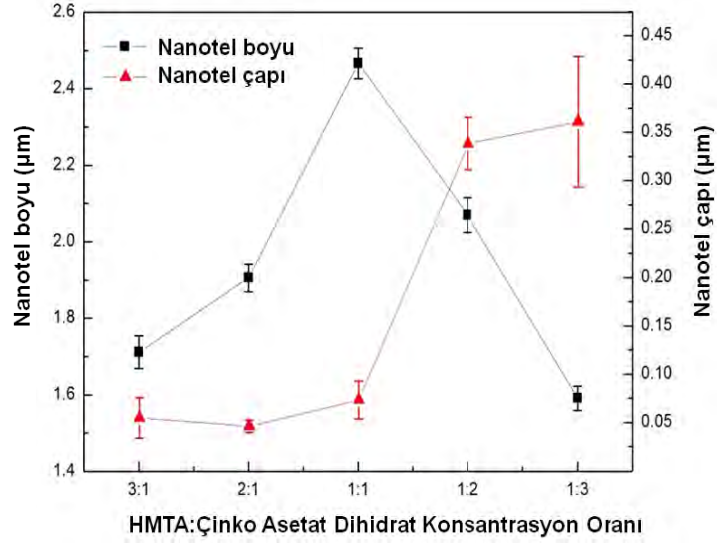
Şekil 4-18 ZnO nanotellerin boy ve çaplarının sıcaklığa bağlı değişim grafiği. Eklentideki küçük resim aynı örneğe ait en-boy oranının sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Çizgiler görsel amaçlıdır.

4.1.6 ZnO Nanotellerin Üretilmesinde Çözelti Konsantrasyon Oranının Etkisi

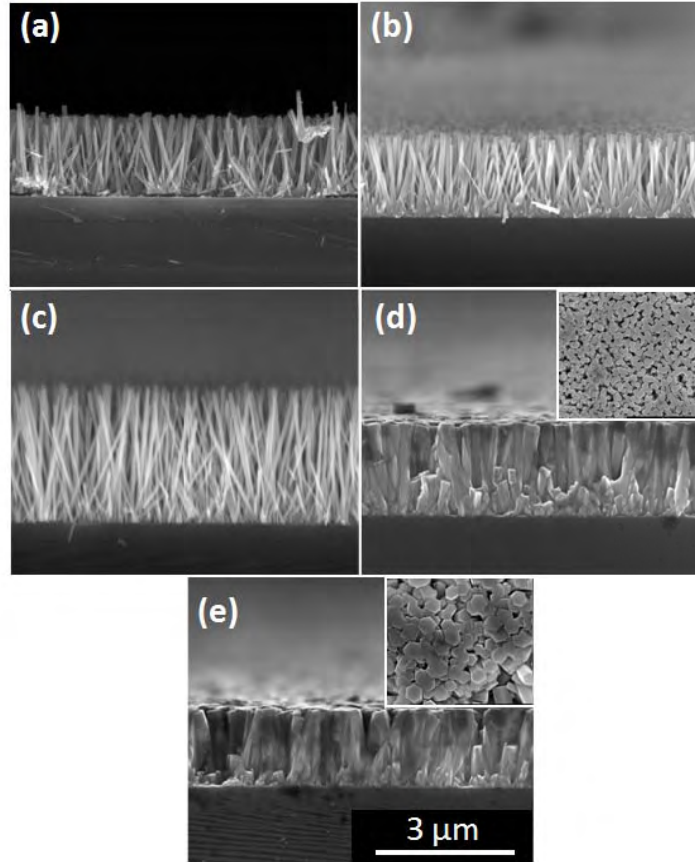
Farklı konsantrasyon oranlarının ZnO nanotellerin boy ve çaplarına olan etkisi Şekil 4-19' daki grafikte verilmiştir. Şekil 4-20 (a)-(e)' da, sırasıyla 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 ve 1:3 oranlarındaki HMTA ve çinko asetat dihidrat çözeltileriyle üretilen ZnO nanotellerin kesit SEM görüntüleri verilmiştir. ZnO nanoteller 180 dakikada üretilmiştir. ZnO nanotel üretimi sırasında gerçekleşen reaksiyonları tekrar yazacak olursak:



Bu reaksiyonlardan görüldüğü üzere 1 mol ZnO oluşması için 0.5 mol $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ve 1 mol $(\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2)$ gerekmektedir bu da $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4] / [(\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2)]$ oranının $\frac{1}{2}$ olması anlamına gelmektedir. Bu oranı kullanarak en uzun ZnO nanotelleri elde etmeyi bekleriz. Fakat çalışmamızda en uzun ZnO nanotelleri [HMTA / Çinko asetat] oranı 1 olduğunda elde edilmiştir. Fazla miktarda HMTA, ZnO nanotel oluşumu için yeterli miktarda OH^- iyonu sağlamaktadır. Çinko asetat dihidrat konsantrasyonu fazla olduğunda ise, ZnO oluşumu nanotel formundan ince film formuna kaymaktadır. Bu durum $\text{Zn}^{+2}/\text{OH}^-$ konsantrasyon oranının artmasıyla yani ZnO nanotellerin boyları kısılırken çaplarının artması ile ilişkilendirilebilir. Ayrıca, çinko asetat dihidrat oranından daha yüksek HMTA oranları ZnO nanotellerin en-boy oranlarının artmasına sebep olmaktadır. Bu durum OH^- iyonlarının diğer konsantrasyon oranlarına göre daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır.



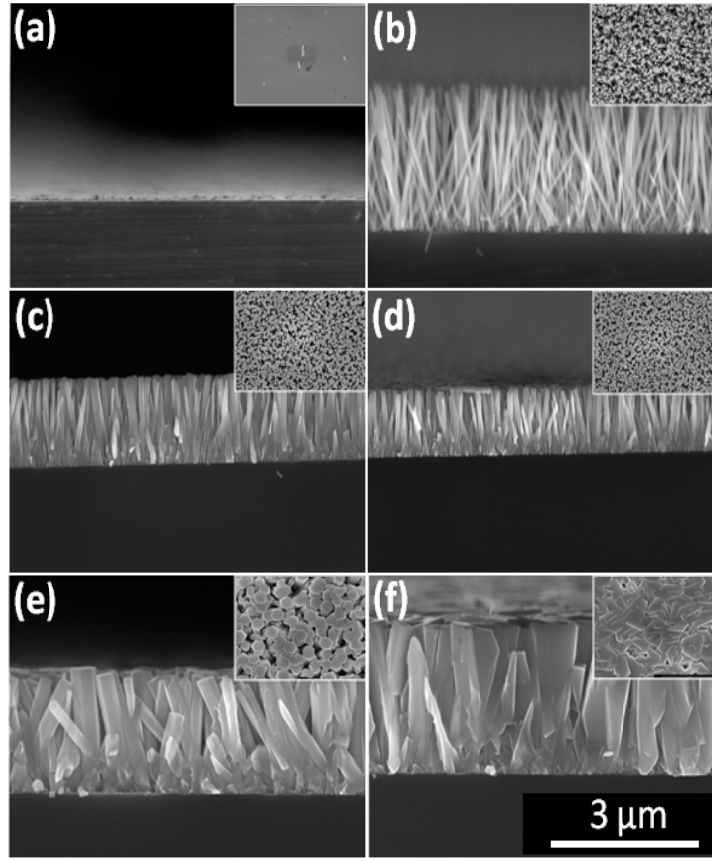
Şekil 4-19 Farklı HMTA: Çinko Asetat Dihidrat konsantrasyon oranlarının ZnO nanotellerin boy ve çapları üzerine etkisini gösteren grafik. Çizgiler görsel amaçlıdır.



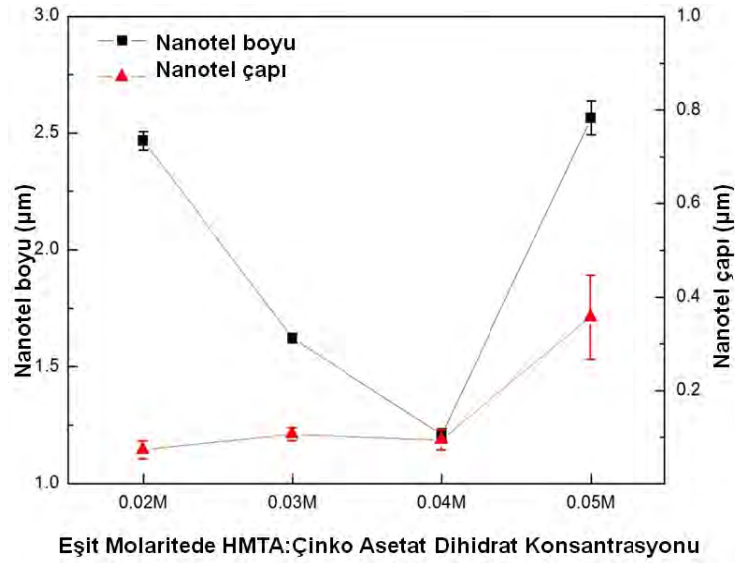
Şekil 4-20 (a) 3:1, (b) 2:1, (c) 1:1, (d) 1:2 ve (e) 1:3 [HMTA/ Çinko Asetat Dihidrat] konsantrasyon oranıyla hazırlanan çözeltiler içerisinde üretilen ZnO nanotellerin kesit SEM görüntüleri. Büyütmeler 40000x.

4.1.7 ZnO Nanotellerin Üretilmesinde Çözelti Konsantrasyonunun Etkisi

Şekil 4-21 (a)-(f) sırasıyla eşit molaritede 0.01 M, 0.02M, 0.03M, 0.04M, 0.05M ve 0.1M HMTA ve çinko asetat dihidrat çözeltisi içerisinde üretilen ZnO nanotellerin kesit SEM görüntülerini içermektedir. Farklı konsantrasyonların ZnO nanotel boyutlarına olan etkisi Şekil 4-22' deki grafikte gösterilmiştir. Nanoteller 85°C' de üretilmiştir. 0.01M konsantrasyona ait çözeltide yok denecek kadar az ZnO nanotele rastlanmıştır. 0.02M konsantrasyona sahip çözeltiyle oluşturulan örneklerde ise yüksek en-boy oranına sahip uzun ve ince nanoteller görülmektedir. Çözelti konsantrasyonunun 0.05M' a yükseltilmesi ile nanotel çapında kayda değer bir değişim gözlenmiştir. Bu durum nanotel üretimini yanlardan etkileyen Zn^{+2} iyonlarının OH^- iyonlarına oranla daha fazla olduğunun bir kanıtıdır. 0.1 M konsantrasyonundaki çözeltiyle oluşturulan örneklerde ise ince film benzeri bir yapıya rastlanmıştır. Bu yapının içerisinde de nanotel vasfına sahip heksagonal oluşumlar görülmektedir. Bu da asetat iyonlarının sarma etkisinin baskılandığını açıkça göstermektedir. Bu detaylı çalışma sonucunda optimum konsantrasyonun yüksek en-boy oranını sağlayan 0.02M olduğuna karar verilmiştir.

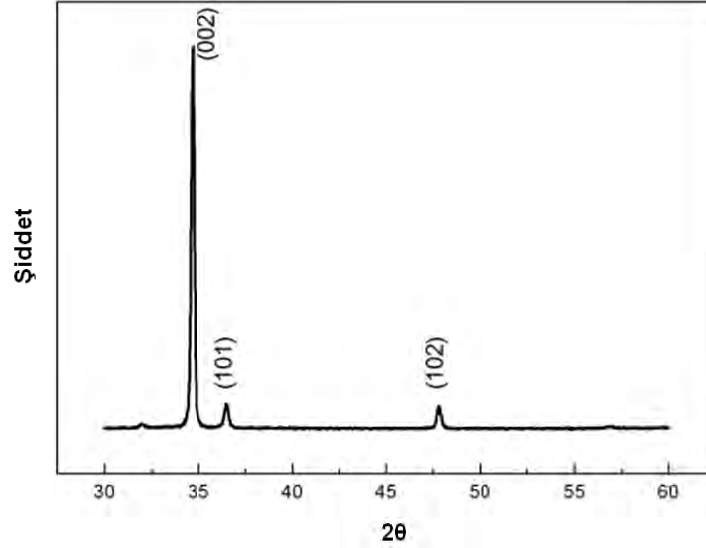


Şekil 4-21 (a) 0.01M, (b) 0.02M, (c) 0.03M (d) 0.04M, (e) 0.05M ve (f) 0.1M HMTA ve çinko asetat dihidrat ile hazırlanmış çözeltide üretilen ZnO nanotellerin kesit SEM görüntüleri. Ekli küçük resimlerde ZnO nanotellerin yukarıdan görüntüleri yer almaktadır. Büyütmeler 40000x.



Şekil 4-22 Eşit molaritedeki farklı konsantrasyondaki HMTA: çinko asetat dihidrat çözeltilerinin ZnO nanotel boyutlarına olan etkisi. Çizgiler görsel amaçlıdır.

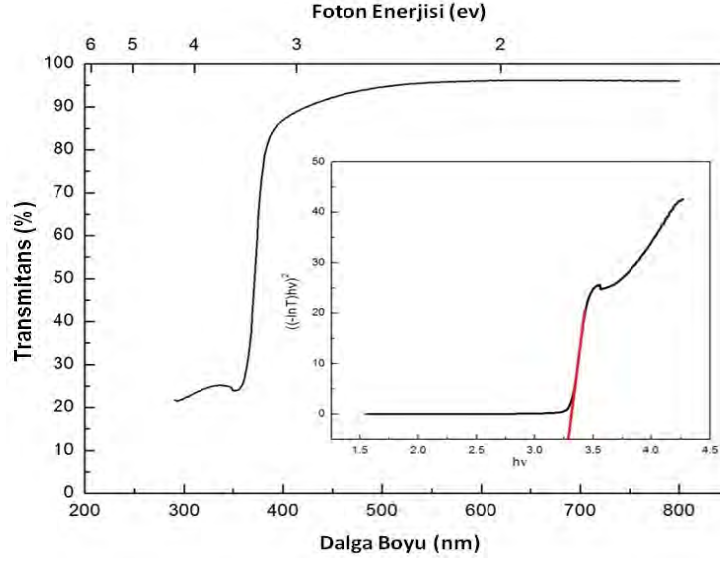
85°C' de 180 dakika süreyle eşit molaritede çinko asetat dihidrat ve HMTA içeren çözelti kullanılarak üretilen ZnO nanoteller çeşitli ölçümlere tabi tutulmuştur. Şekil 4-23' te bu numuneden elde edilen XRD analizi görülmektedir. 34.8° (2θ) de görülen wurtzite yapısının (0002) (JCPDS Card No: 36 – 1451) yönüne denk gelen yüksek şiddetli pik, üretilen nanotellerin uçlarının alt tabakalara paralel (heksagonal c - eksen) olarak yöneldiğini göstermektedir.



Şekil 4-23Çinko asetat dihidrat tuzu kullanılarak üretilmiş ZnO nanotellerin XRD analizi sonucu (JCPDS Card No. 36-1451).

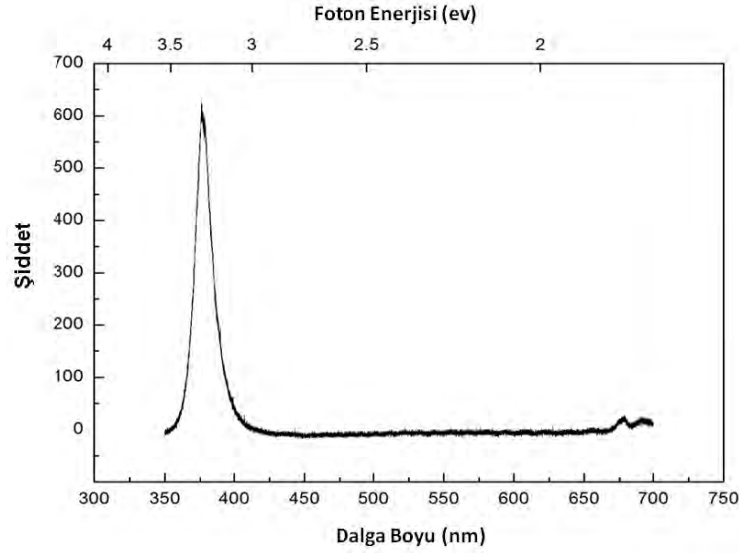
4.1.8 Üretilen ZnO Nanotellerin Karakterizasyonu

Şekil 4-24' te kuvars cam üzerinde eşit molaritede çinko asetat dihidrat ve HMTA içeren çözelti kullanılarak 85°C' de 180 dakikada üretilen ZnO nanotellerin optik geçirgenlik eğrisi verilmiştir. 3.17- 6.2 eV enerji aralığında neredeyse sabit ve yüksek geçirgenlik ve 374 nm' de ise ani bir soğurma görülmektedir. ZnO nanotellerin doğrudan yasak enerji aralığı Şekil 4-24' te ekli küçük resimde görülen Tauc eğrisinden 3.27 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4-24 Kuvars üzerinde üretilen ZnO nanotellerin UV-VIS grafiği. Ekteki küçük resimde Tauc eğrisi $(\alpha h\nu)^2$ 'in enerjile değişimini göstermektedir.

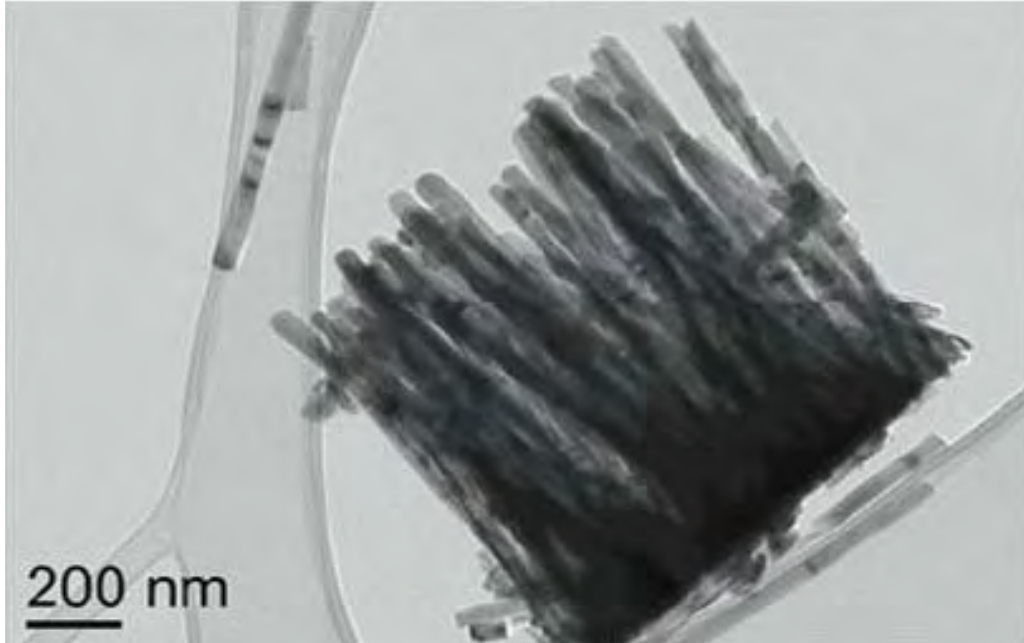
Şekil 4-25' te verilen fotoluminesans sonucunda yüksek şiddete sahip 3.3 eV değerine denk gelen pik ZnO' nun doğrudan yasak enerji aralıklı bant kenarı emisyonuna karşılık gelmektedir. Hata sebepli bir emisyonla rastlanmamıştır.



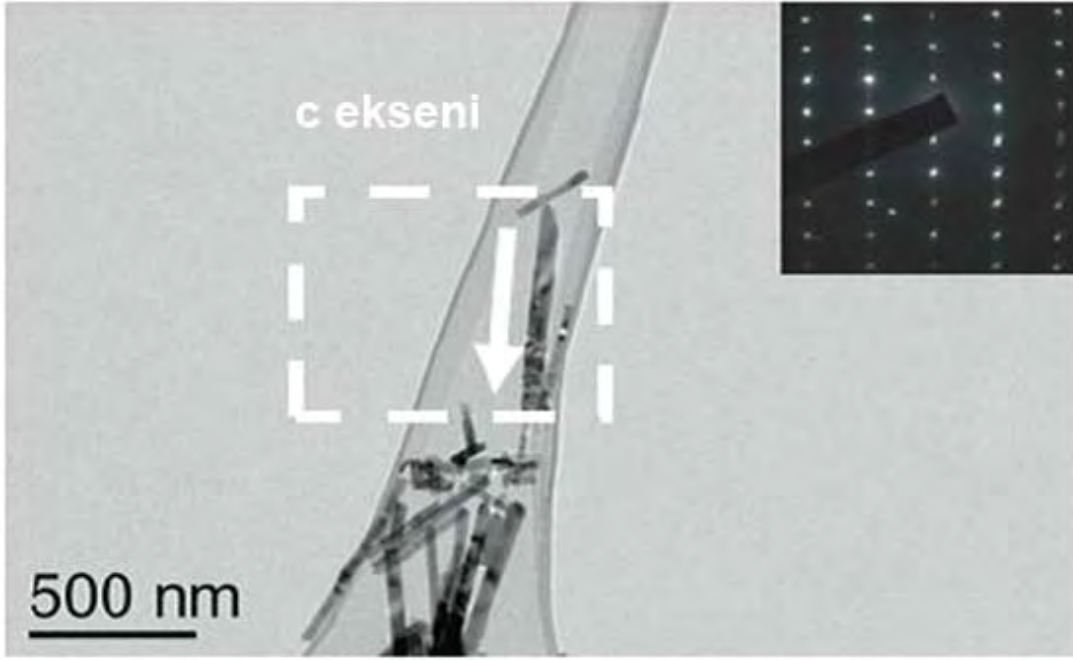
Şekil 4-25 Silisyum altlıklar üzerinde üretilen ZnO nanotellerin fotoluminesans spektrumu.

Geçirimli elektron mikroskopu (TEM) sonuçları ZnO nanotel yapısına dair daha detaylı sonuçlar vermiştir. Şekil 4-26' da verilen düşük çözünürlüklü TEM görüntüsü de eşit molaritede çinko asetat dihidrat ve HMTA içeren çözelti kullanılarak 85°C' de 180 dakikada üretilen ZnO nanotellerden elde edilmiştir. Yüksek çözünürlüklü TEM görüntüsü (HRTEM) ve eklentideki küçük resimde ise seçilmiş alan elektron kırınımı deseni (SAED) Şekil 4-27' de verilmiştir. Ortak eksendeki (zone axis) SAED deseni nanotellerin monokristal yapısını ve [0001] yönündeki büyümelerini ortaya çıkarmaktadır.

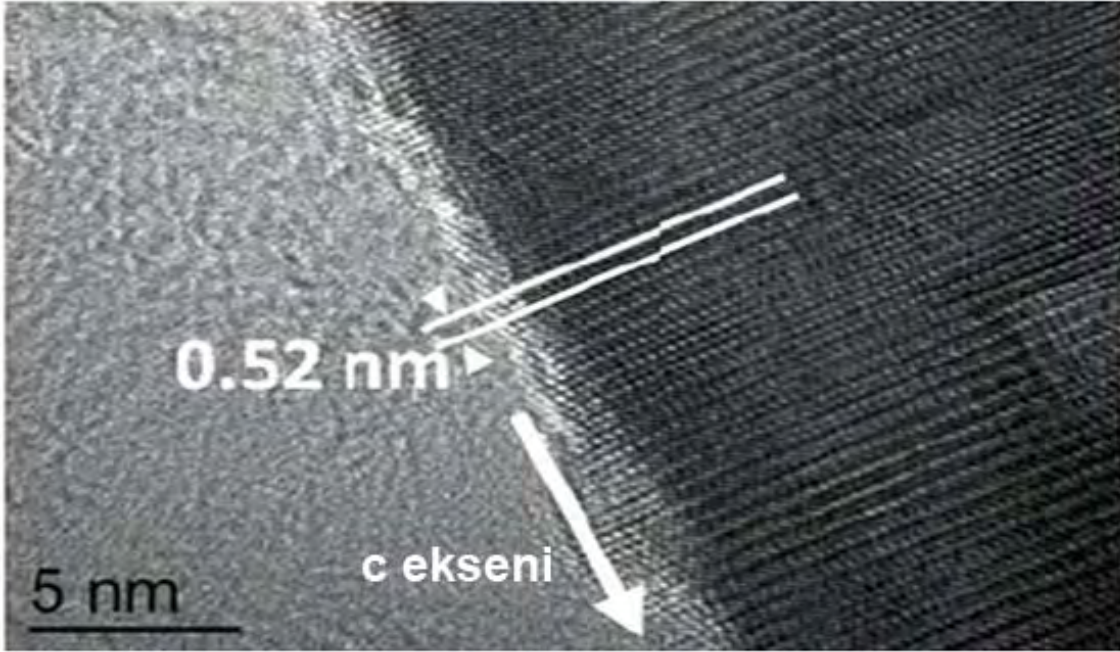
Ayrıca, Şekil 4-28' de 0.52 nm olarak işaretlenmiş düzlemler arası mesafe, ZnO kafesinin (0001) yüzeyine karşılık gelmektedir.



Şekil 4-26 ZnO nanotellerin düşük büyütmede TEM görüntüsü.



Şekil 4-27 Tek bir nanotelin düşük büyütmede TEM görüntüsü. Eklentideki küçük resim ise ona ait SAED deseni.



Şekil 4-28 Tek bir ZnO nanotelin [0001] büyüme yönündeki kafes sınırını gösteren yüksek çözünürlüklü TEM görüntüsü.

4.2 ZnO Nanotellerle Kompozit Üretimi ve Karakterizasyonu

4.2.1 ZnO Nanotellerin Yalıtkan Polimer ile Doldurulması ve Polimer Harmanları ile Kompozit Oluşturulması

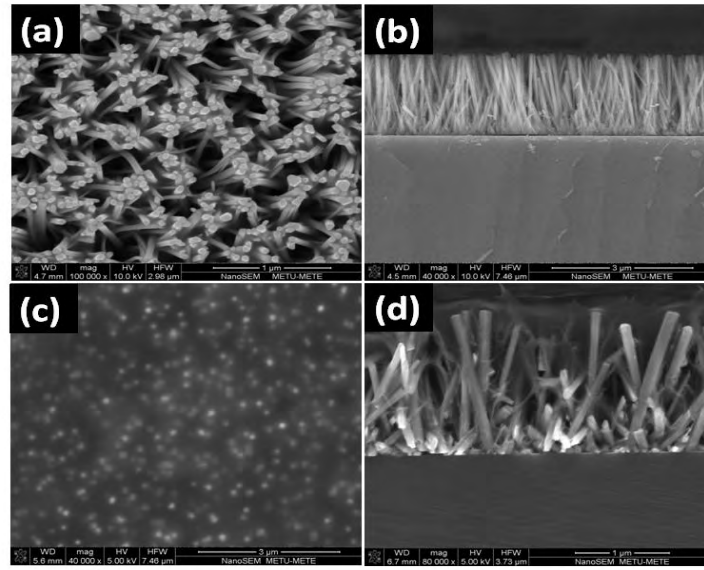
Yapılan çalışmalar sonucunda ZnO nanotellerin üretimi için gerekli parametreler belirlenmiştir. Bu aşama sonrasında, LED üretimine giden yolda, nanotel/polimer kompozitlerin üretimi üzerinde çalışmalar yapılmıştır. LED üretimine olanak sağlayacak ZnO nanoteller, ITO kaplı cam altlıklar üzerinde üretilmiş, araları yalıtkan polimer ile doldurulmuş, yalıtkan polimer üzerine *p-n* eklemi oluşturması için yarıiletken polimerler kaplanmıştır.

4.2.1.1 ZnO Nanotel Aralarının Yalıtkan Polimer ile Doldurulması

Çalışmanın ilk aşamasını ZnO nanotellerin arasını yalıtkan polimer ile doldurmak oluşturmaktadır. Bu işlemin amacı, LED' e akım uygulandığı sırada alt ve üst kontakların kısa devre yapmasını engellemek yanı sıra *p-n* eklemi oluşturmak için kaplanacak yarıiletken polimere düzgün bir yüzey oluşturmaktır. Doldurma parametrelerini belirlemek amacıyla *p*-tipi silisyum altlıklar kullanılmıştır. Yalıtkan polimer olarak polistren (PS, Mw ~ 280,000, Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Polimerler tolüen içerisinde çözülerek nanoteller üzerine kaplanmıştır. Nanotellerin aralarına girebilmesi için gerekli olan polimer derişimi, ayrıca kaplandıktan sonraki ısıl işlem parametreleri kontrollü deneylerle belirlenmiştir. Yalıtkan polimer kaplama parametrelerinin belirlenebilmesi için denenen ilk yöntemde PS tolüen içerisinde 50 g/L konsantrasyonunda çözdürülmüştür. *P*-tipi silisyum altlık üzerindeki ZnO nanoteller bu çözeltiyle döndürmeli kaplama aracılığıyla 3 kez kaplanmıştır. PS' in camlaşma sıcaklığı 90-100°C aralığında olduğu için numuneler her bir kaplama işlemi arasında 10' ar dakika 120°C' de tavlansmıştır. Buradaki amaç polimeri sıvılaştırıp nanotellerin derinine nüfuz etmesini sağlamaktır. Fakat bu yöntemle yalıtkan polimerin ZnO nanoteller arasına yeterince nüfuz etmediği Şekil 4-29 (a) ve (b)' deki kesit SEM görüntülerinden anlaşılmıştır. Polimerin daha fazla nüfuz edebilmesi için kaplama sayısının arttırılmasına karar verilmiştir. Ayrıca polimer zincirlerinin çapraz

bağlanması ve yeni polimer katmanının iç kısımlara daha kolay nüfuz edebilmesi için numuneler her bir kaplama işlemi arasında UV ışımaya tabi tutulmuştur.

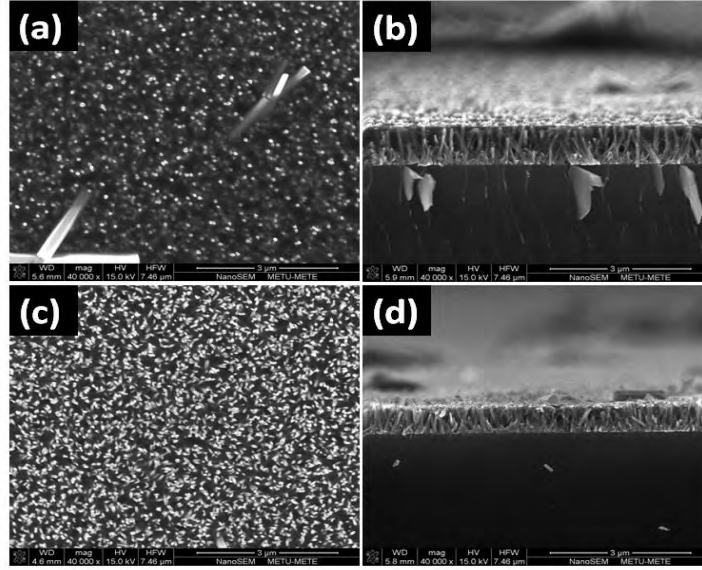
Yapılan SEM incelemeleri sonucunda ZnO nanotellerin aralarının yalıtkan polimer ile doldurulması için gerekli yöntem; ZnO nanotellerin 50g/L konsantrasyonundaki PS-tolüen çözeltisi ile döndürmeli kaplama yöntemi kullanılarak 6 kez kaplanması, her bir kaplama işlemi arasında sırayla 10 dakika 120°C' de tavlama ve 20 dakika UV ışımaya tabi tutulması olarak belirlenmiştir. Bu şekilde üretilen kompozitlerin kesit SEM görüntüleri (c) ve (d)' de verilmiştir.



Şekil 4-29 Polimerle kaplanmış ZnO nanotellerin (a), (c) üstten, (b), (d) kesit SEM görüntüleri. (a) ve (b) 3 kez spin kaplanmış ve aralarda tavlama yapılmış PS görüntüsü, (c) ve (d) 6 kez spin kaplanmış ve aralarda tavlama yapılmış ve ayrıca UV ışığına maruz bırakılmış PS görüntüsü. Büyütmeler (a) 100000X, (b), (c) 40000X ve (d) 80000X.

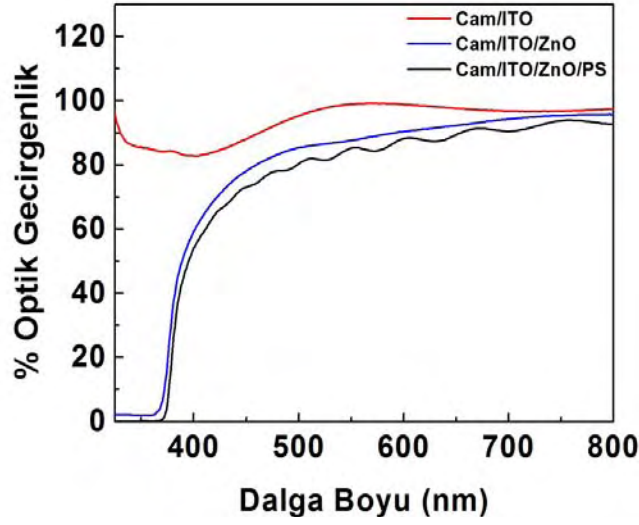
Fakat kaplanan polimerin yalıtkan olması ve nanotel uçlarını da kapatması sebebiyle iletkenliğin azalacağı bellidir. Bu problemi ortadan kaldırmak için nanotel uçlarındaki polimerlerin oksijen plazma ile yakılarak ortadan kaldırılmasına karar verilmiştir. Parametrik bir çalışma ile oksijen plazmaya tabi tutulma zamanı belirlenmiştir. Hazırlanan numuneler ortalama 600 cc/dk oksijen gazı akışında 100 W' lık plazmaya tabi tutulmuştur. Çeşitli zaman aralıklarıyla oksijen plazma ile yakılan polimer kaplı ZnO nanotellerin üstten ve kesit görüntüleri Şekil 4-30 (a), (c) ve (b), (d) de sırasıyla

görülmektedir. Bu çalışma sonucunda oksijen plazma işleminin belirtilen gaz akışında ve güçte 7.5 dakika uygulanmasına karar verilmiştir.



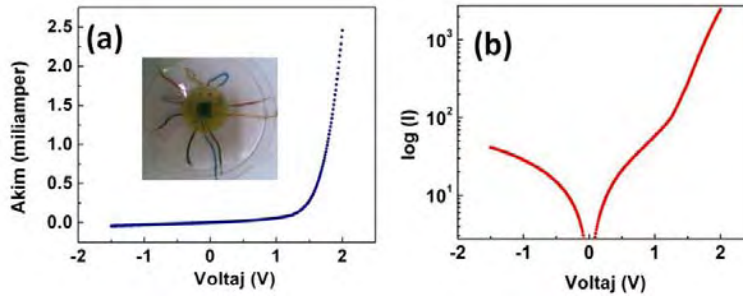
Şekil 4-30 600 cc/dk oksijen gazı akışı ve 100W güç altında (a) ve (b) 5 dakika, (c) ve (d) 10 dakika plazma işlemine tabi tutulan PS kaplı ZnO nanoteller. Büyütmeler 40000x.

ITO kaplı cam altlıklar üzerinde üretilen 2 μm uzunluktaki ZnO nanotellerin araları PS ile doldurulduktan sonra cihazın optik geçirgenliği UV-VIS spektrometresi ile ölçülmüştür. Şekil 4-31' de sırasıyla ITO kaplı camın, ZnO nanotel büyütülmüş ITO kaplı camın ve bu ZnO nanotellerin aralarının PS ile doldurulmuş halinin optik geçirgenliği görülmektedir. Yapılan ölçüm sonucunda elde edilen grafikte, üzerinde ZnO nanotel üretilen ITO kaplı camın görünür aralıktaki optik geçirgenliğinin çok fazla değişmediği; ancak ZnO nanotellerin UV ışık aralığını bloke ettiği görülmektedir. PS doldurulmuş örnekte ise görünür aralıktaki geçirgenliğin %80' in altına düşmediği ancak UV ışık aralığında neredeyse %0' a kadar düştüğü gözlenmiştir. LED' ler için bu yapının üstüne p-tipi polimer kaplanacaktır. P-tipi polimerin de görünür dalga boylarında (400-700 nm) bir miktar optik geçirgen olduğu gözönüne alınırsa yarısından fazla LED' ler üretmek bu yöntemde mümkün olacaktır.



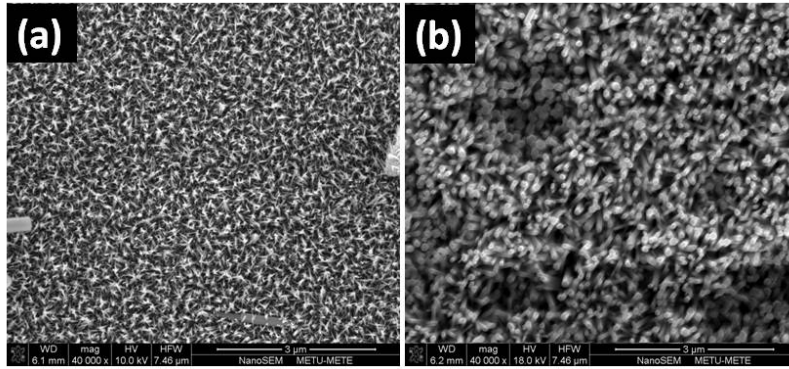
Şekil 4-31 Cam/ ITO/ ZnO/ PS kaplı numunelerin UV-Vis spektrasi.

Nanotellerin aralarinin PS ile kaplanması sırasında SEM çalışmalarında zorluk çıkarmaması için nanoteller silisyum altlık üzerinde üretilmiştir. *P*-tipi silisyum altlık üzerinde *n*-tipi nanotel üretimi sonucunda halihazırda *p-n* eklemi elde edilmiştir. Bu şekilde elde edilen *p-n* ekleminin de optoelektronik özellikleri incelenmiştir. Üretim sonrası nanotellerin araları PS ile doldurulup, oksijen plazma ile uçları açılıp, saçtırma (sputtering) yöntemi ile ITO üst kontaktları kaplanmıştır. Üst kontak oluşturma sırasında 1 mm çaplı yuvarlak açıklıklara sahip maske kullanılmıştır. Daha sonra termal buharlaştırma yöntemi ile alüminyum (Al) alt kontak kaplanmıştır. Bu şekilde üretilen *p-n* eklemlerinin akım-voltaj eğrisi Şekil 4-32 (a)' da görülmektedir. Bu ölçümler için yaklaşık 2 μm uzunlukta nanoteller kullanılmıştır. Logaritmik akım-voltaj eğrisinde, Şekil 4-32 (b), rektifikasyon oranı 100 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4-32 *p*-tipi Si/ 2 μm ZnO nanoteller-PS/ Al yapısındaki numunelerin (a) lineer, (b) logaritmik akım-voltaj eğrisi. İçresimlerde ölçüm numunesinin dijital fotoğrafı verilmiştir.

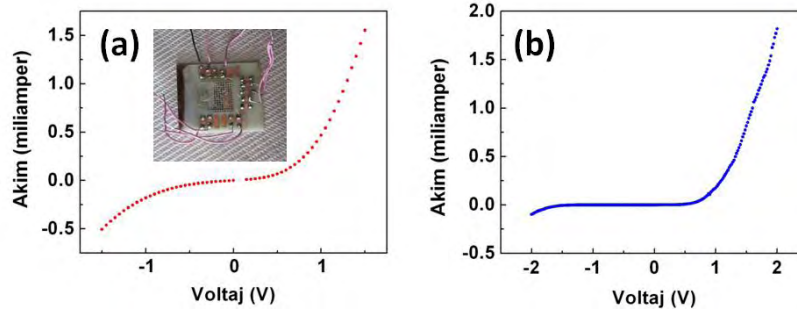
Yalıtkan polimer doldurma işleminin tüm parametreleri kesinleştirildikten sonra *n*-tipi ZnO nanotelleri *p*-tipi yarıiletken polimerlerle birleştirerek organik-inorganik hibrit LED üretme çalışmaları yapılmıştır. *P*-tipi yarıiletken polimer olarak poly(fluorine) (PF) ve Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) seçilmiştir. Polimerler oksijene ve havaya duyarlı olduğu için kontrollü atmosferde işlem görmüşlerdir. Ayrıca PF ışığa da duyarlı olduğu için numuneler hazırlanırken bu hususa da dikkat edilmiştir. PF, 4 gr/L oranında tolüen içerisinde çözdürülmüştür. PEDOT:PSS ise halihazırda su içerisinde çözülmüş halde bulunmaktadır. Bu çözelti önce filtre kağıdı aracılığı ile süzdürülmüş (200 nm gözenek boyutu) daha sonra 1:1 oranında 2-propanol ile karıştırılmıştır. Hazırlanan polimer çözeltileri ITO kaplı cam altlıklar üzerine döndürmeli kaplama yöntemi ile ayrı ayrı kaplanmıştır. Daha sonra ZnO çekirdek yerleştirme işlemi gerçekleşmiş ve bu çekirdekler üzerinde ZnO nanoteller hidrotermal yöntemle üretilmiştir. Şekil 4-33 (a) ve (b)' de, sırasıyla, PF ve PEDOT:PSS kaplı altlık üzerinde üretilen nanotellerin SEM görüntüleri verilmiştir. Deneyler sırasında PF üzerinde büyütülen tellerin dış etkilerden etkilendiği fiziksel olarak altlık üzerinden ayrıldığı gözlenmiştir.



Şekil 4-33 ITO kaplı cam altlık üzerine kaplanan (a) PF ve (b) PEDOT:PSS üzerinde üretilen ZnO nanotellerin SEM görüntüleri. Büyütmeler 40000x.

Nanotellerin araları belirlenen parametrelerle yalıtkan polimer ile doldurulmuş, oksijen plazma işlemi uygulanarak ZnO nanotel uçlarının açılması sağlanmıştır. Termal buharlaştırma yöntemi ile 1 mm çaplı deliklere sahip bir maske kullanılarak altın (Au) üst kontak ZnO nanotel uçları üzerine 100 nm kalınlığında kaplanmıştır. Şekil 4-34 (a) ve (b)' de sırasıyla PF ve PEDOT:PSS kullanılarak üretilen cihazlara yapılan akım-voltaj ölçümü sonucu gösterilmiştir. Bu akım-voltaj eğrilerinden de görüldüğü gibi

sadece PEDOT:PSS ile üretilen cihaz çok zayıf diyot karakteristiği göstermiştir. Bu cihazda da rektifikasyonun yeterli olmadığı görülmüş yapılan elektoluminesans ölçümleri sonucunda da ışımaya rastlanmamıştır.

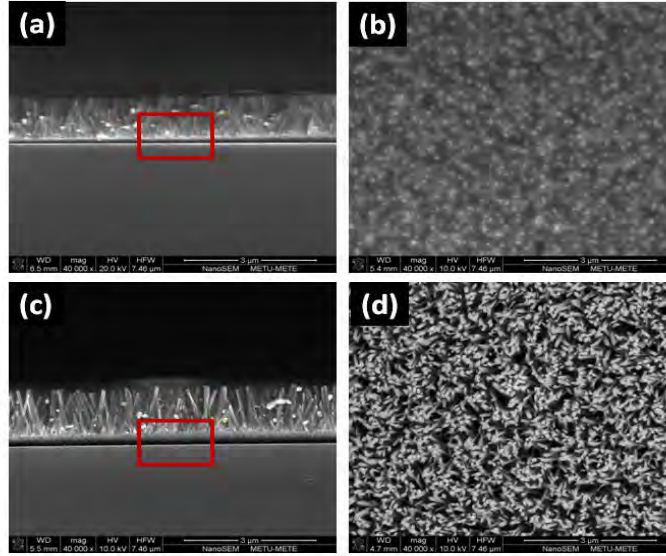


Şekil 4-34 a) Cam/ITO/PF/ZnO nanoteller-PS/Au ve b) cam/ITO/PEDOT:PSS/ZnO nanoteller-PS/Au yapısındaki numunelerin akım-voltaj eğrisi. İçresimde ölçüm numunesinin dijital fotoğrafı verilmiştir.

P-tipi polimer tabakasının nanotellerin altında yer alması nanotel üretimi sırasında 90°C sıcaklıktaki suya birkaç saat süreyle maruz kalmasını zorunlu kılmaktadır. Elde edilen zayıf diyot karakterinin bundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu yüzden su ile çözünmeyen polimer arayışına gidilmiştir ve denenen cihaz yapısına farklı alternatifler bulunmuştur. Öte yandan, polistren (PS) ve yarı iletken polimerlerin çözücüsünün aynı olması sebebi ile ZnO nanotellerin aralarının doldurulması için gereken yalıtkan polimerin de değiştirilmesi gerekmiştir.

Yeni bir yalıtkan polimer arayışı sırasında çözücüsünün organik olmamasına özen gösterilmiş ve ilk olarak çözücüsü su olan polyvinylpyrrolidone (PVP) kullanılmasında karar verilmiştir. Doldurma parametrelerini belirlemek amacıyla *p*-tipi silisyum altlıklar kullanılmıştır. Polimerler su içerisinde çözülerek nanoteller üzerine kaplanmıştır. Nanotellerin aralarına girebilmesi için gerekli olan polimer derişimi, ayrıca kaplandıktan sonraki ısıl işlem parametreleri yine kontrollü deneylerle belirlenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda çözelti konsantrasyonunun 100 gr/L olmasına karar verilmiştir. Oluşturulan çözeltinin döndürmeli kaplama ile kaplanması ve kaplama sonrası vakum fırınında 60°C' de tavlması sonucunda ZnO nanotellerin araları başarıyla doldurulmuştur. Nanotellerin uçlarındaki polimer yine oksijen plazma ile yakılarak ortadan kaldırılmıştır. Numuneler ortalama 600 cc/dk oksijen gazı akışında 100 W' lık plazmaya tabi tutulmuştur. Bu çalışma sonucunda oksijen plazma işleminin

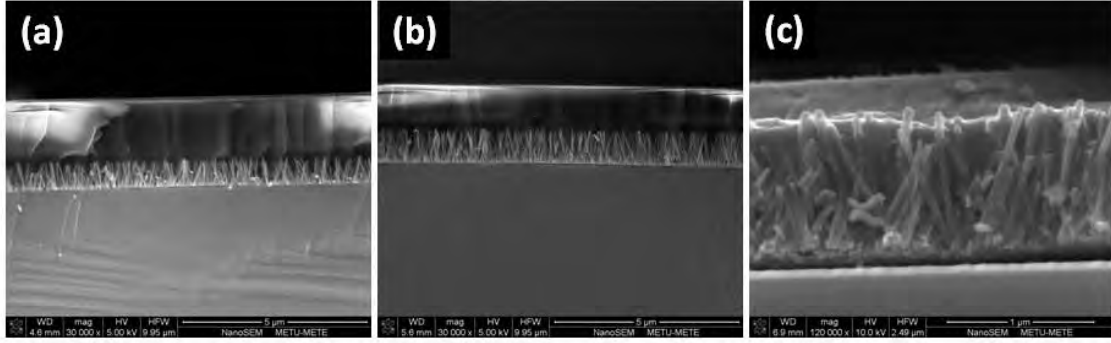
belirtilen gaz akışında ve güçte 15 dakika uygulanmasına karar verilmiştir. Ancak, Şekil 4-35 'te verilen SEM görüntüsünde kırmızı kutular içinde belirtildiği üzere ZnO nanotellerin altlık üzerinden kavladığı gözlenmiştir. Bu durumun çözücü olarak kullanılan suyun buharlaşması sırasında gerçekleştiği düşünülmektedir.



Şekil 4-35 PVP ile kaplanmış ZnO nanotellerin (a), (c) üstten, (b), (d) kesit SEM görüntüleri. (a) ve (b) oksijen plazma işlemine tabi tutulmamış, (c) ve (d) 15 dakika oksijen plazma işlemine tabi tutulmuş PVP kaplı ZnO nanoteller. Büyütmeler 40000X.

ZnO nanotellerin PVP çözeltisinin kuruması sırasında kavlaması elektrik iletimini engelleyeceğinden yalıtkan madde olarak organik çözücü içermeyen bir fotorezist kullanılmasına karar verilmiştir. Yapılan araştırmalar sonucunda AZ5214E (AZ Electronic Materials) pozitif fotorezistin kullanılmasına karar verilmiştir. Doldurma parametrelerini belirlemek amacıyla *p*-tipi silisyum altlıklar kullanılmıştır. Şekil 4-36' da çeşitli döndürmeli kaplama hızları ile kaplanmış ve farklı dakikalarda oksijen plazma işlemine tabi tutulmuş fotorezist kaplı ZnO nanotellerin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4-36 (a) ve (b)' den anlaşılacağı gibi ortalama döndürme hızlarında oksijen plazma işlemine rağmen fotorezist kalın bir tabaka halinde ZnO nanoteller üzerinde kalmaktadır. Yapılan SEM incelemeleri sonucunda ZnO nanotellerin aralarının fotorezist ile doldurulması için gerekli yöntem; ZnO nanotellerin fotorezist ile döndürmeli kaplama yöntemi kullanılarak (9999 rpm) kaplanması ve ardından 20

dakika oksijen plazma işlemine tabi tutulması olarak belirlenmiştir. Elde edilen yapının SEM görüntüsü Şekil 4-36 (c)' de verilmektedir.



Şekil 4-36 AZ5214E fotorezist ile (a) 3000 rpm, (b) 5000 rpm hızda kaplanmış ve 10 dk oksijen plazma işlemine tutulmuş, (c) 9999 rpm hızda kaplanmış ve 20 dk oksijen plazma işlemine tabi tutulmuş ZnO nanotellerin kesit SEM görüntüleri. Büyütmeler (a) , (b) 30000X ve (c) 120000X.

Fotorezist doldurma işleminin tüm parametreleri kesinleştirildikten sonra *n*-tipi ZnO nanotelleri *p*-tipi yarı iletken polimerlerle birleştirerek organik-inorganik hibrit LED üretme çalışmalarına da başlanmıştır. *P*-tipi yarı iletken polimer olarak seçilen polimerler aşağıda listelenmiştir.

i) Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) poly (styrenesulfonate)

Yüksek iletkenliğe sahip PEDOT:PSS halihazırda su içerisinde emülsiyon olarak bulunmaktadır, kaplama işleminden önce gerekli miktarda PEDOT:PSS filtre (Acrodisc® Şırınga Filtresi 0,45 µm) yardımıyla süzülüp kullanılır.

ii) Poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene) (MEH- PPV)

MEH-PPV *p*-tipi iletkenliğe sahip ışık yayan bir polimerdir. Kloroform içinde çözünür. MEH-PPV ışığa ve atmosfere duyarlı olduğu için bu hususlara dikkat ederek kontrollü atmosferde muhafaza edilir ve tartımı bu kontrollü atmosfer altında yapılır.

*iii) Poly(9,9-di-*n*-octylfluorenyl-2,7-diyl) (PF)*

Florin grubunda bulunan PF iyi hol iletimine sahiptir. Elektromanyetik spektrumun mavi bölgesinde ışık yaydığı bilinmektedir. Tolüen içerisinde çözünür. PF de ışığa ve

atmosfere duyarlı olduğu için bu hususlara dikkat ederek kontrollü atmosferde muhafaza edilir ve tartımı bu kontrollü atmosfer altında yapılır.

iv) Poly(9-vinylcarbazole) (PVK)

PVK morfolojik olarak amorf hol iletken bir polimerdir. Kloroform içinde çözünür. Atmosfere duyarlı olduğu için bu hususlara dikkat ederek kontrollü atmosferde muhafaza edilir ve tartımı bu kontrollü atmosfer altında yapılır.

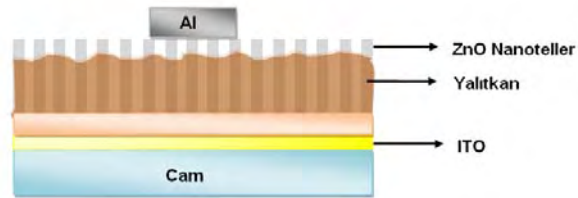
v) Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT)

P3HT iyi hol iletkenliğine sahip yarı iletken bir polimerdir. Kloroform içinde çözünür. Tolüen içerisinde çözünür. Işığa ve atmosfere duyarlı olduğu için bu hususlara dikkat ederek kontrollü atmosferde muhafaza edilir ve tartımı bu kontrollü atmosfer altında yapılır.

vi) 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP)

Düşük iyonizasyon enerjisine sahip CBP hol enjekte tabakası olarak kullanılmaktadır. Kloroform içinde çözünür. Atmosfere duyarlı olduğu için bu hususlara dikkat ederek kontrollü atmosferde muhafaza edilir ve tartımı bu kontrollü atmosfer altında yapılır.

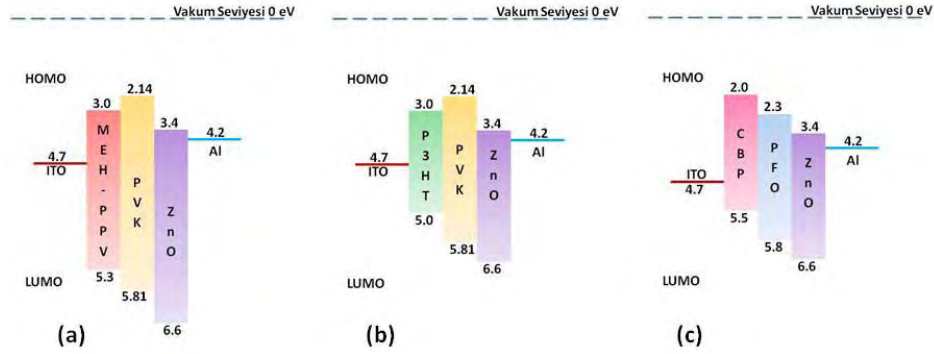
Yukarıda verilen polimerler ayrı ayrı ya da harmanlanarak kullanılarak çeşitli kompozit LED yapıları oluşturulmuştur. Bu LEDlerin genel yapısı Şekil 4-37' de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4-37 P-tipi yarıiletken polimer kullanılarak oluşturulan kompozit LED yapılarının şematik gösterimi.

Kompozit LED üretimi için çeşitli yapılar belirlenmiştir. Bu yapılardan bazıları polimerler harmanlanarak bazıları ise polimerler olduğu gibi kullanılarak

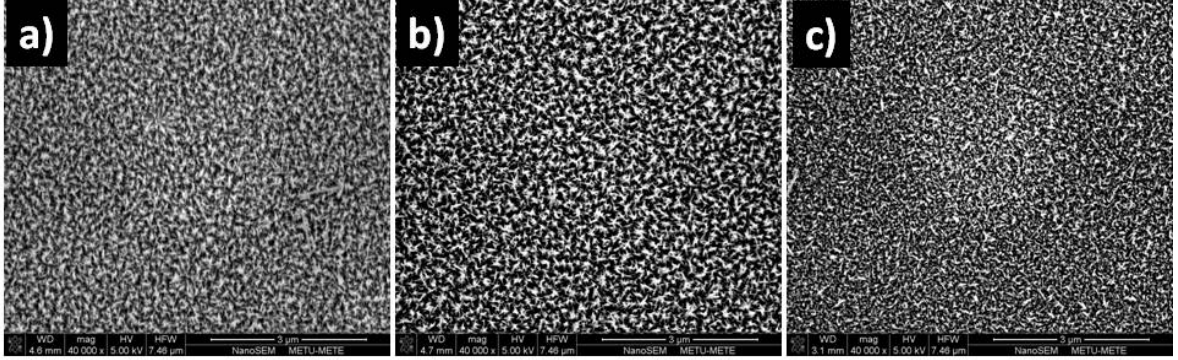
oluşturulmuştur. Harmanlama işemi yapılarak oluşturulan LED' lerin enerji band diyagramı Şekil 4-38' de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4-38 P-tipi yarı iletken polimer harmanları kullanılarak oluşturulan kompozit LEDlerin enerji band diyagramları.

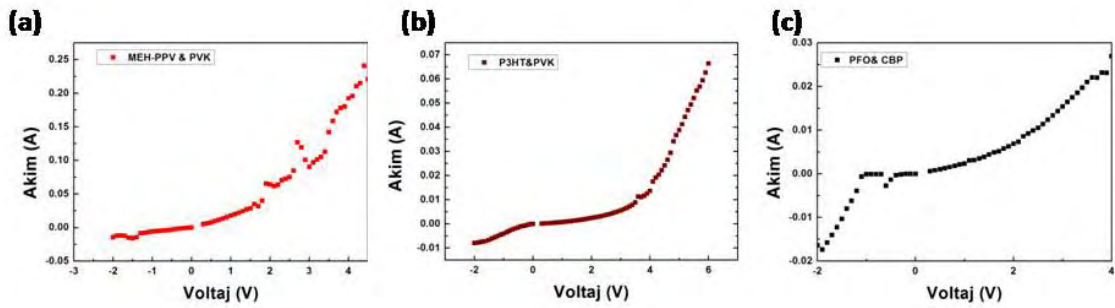
Polimerlerin harmanlanmasındaki amaç anotla daha iyi omik kontak oluşturmayı ve daha fazla yük taşıyıcı enjekte etmeyi sağlamaktır. İki polimer harmanlandığında yeni oluşumun özelliklerinin harmanlanmamış polimerlerin özelliklerinin arasında olduğu gözlenmiştir. Şekil 4-38 (a)' daki yapı için 3 mg/ml oranında MEH-PPV, 6 mg/ml oranında PVK kloform içerisinde ayrı ayrı çözündürülmüştür. Daha sonra oluşturulan çözeltiler birbiri ile karıştırılmıştır. Şekil 4-38 (b)' deki yapı için 3 mg/ml oranında P3HT, 6 mg/ml oranında PVK kloform içerisinde ayrı ayrı çözündürülmüştür. Daha sonra oluşturulan çözeltiler birbiri ile karıştırılmıştır. Şekil 4-38 (c)' deki yapı için ise 3 mg/ml CBP, 6 mg/ml PF tolüen içerisinde ayrı ayrı çözündürülmüştür. Daha sonra oluşturulan çözeltiler birbiri ile karıştırılmıştır. Böylelikle 3 farklı polimer harman çözeltisi oluşturulmuştur. Elde edilen harman çözeltileri ayrı ayrı ITO kaplı altlıklar üzerinde döndürmeli kaplama yöntemi kullanılarak (2500 rpm) 20 sn süresince kaplanmıştır. Kaplama işlemi sonrasında numuneler ışık görmemesi hususuna özen gösterilerek vakumlu fırında 100°C' de 15 dakika tavlansmıştır. Bu işlem sonrasında çekirdek çözeltisi döndürmeli kaplama yöntemi kullanılarak kaplanmıştır. Çekirdek kaplama işlemi 3 defa tekrarlanmış ve her kaplama işlemi arasında 100°C sıcaklıkta tavlansmıştır. Çekirdek kaplama işlemi sonrasında kalan çözücülerin buharlaşmasını sağlamak ve çekirdeklerin polimer tabakasına daha iyi tutunmasını sağlamak amacıyla numuneler ışık görmemesi hususuna özen gösterilerek vakumlu fırında 100°C sıcaklıkta 15 dakika tavlansmıştır. Öte yandan nanotel üretim çözeltisi 0.025 M

eşderişimli çinko asetat ve HMTA kullanılarak saf su içerisinde hazırlanmıştır. 3 farklı polimer harmanı üzerinde 180 dakikada üretilen ZnO nanotellerin SEM görüntüleri Şekil 4-39' da verilmiştir.



Şekil 4-39 (a) MEH-PPV ve PVK polimer harmanı, (b) P3HT ve PVK polimer harmanı, (c) CBP ve PFO harmanı üzerinde üretilen ZnO nanotellerin üstten SEM görüntüsü. Büyütmeler 40000x.

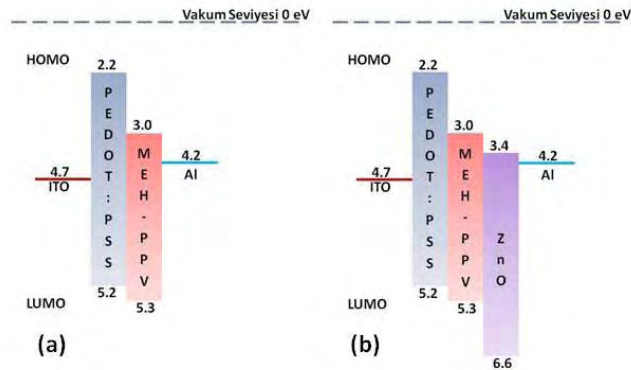
ZnO nanotellerin araları belirlenen parametrelerle yalıtkan tabaka ile kaplandıktan ve yine belirlenen parametrelerde oksijen plazma kullanarak uçları açıldıktan sonra 3 mm çaplı daireler içeren maske kullanarak Al üst kontak buharlaştırılmıştır. Bu işlemler tekrarlanarak her bir polimer harmanı için 8' er numune hazırlanmış ve bu numunelerden ortalama 10' ar ölçüm alınmıştır. Alınan akım-voltaj ölçümlerinden her bir harman için birer örnek Şekil 4-40' da verilmiştir.



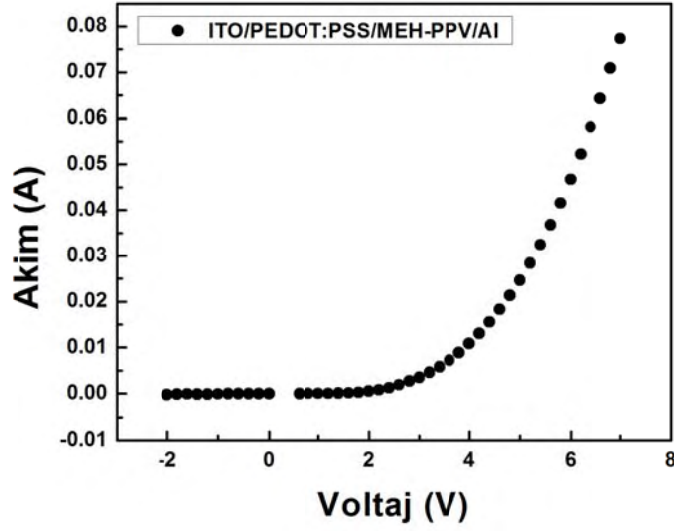
Şekil 4-40 MEH-PPV ve PVK polimer harmanı (a), P3HT ve PVK polimer harmanı (b), CBP ve PFO harmanı (c) kullanılarak üretilmiş numunelerin akım voltaj eğrileri.

4.2.2 ZnO Nanotellerin p-tipi Polimer ile Kompozit Oluşturması

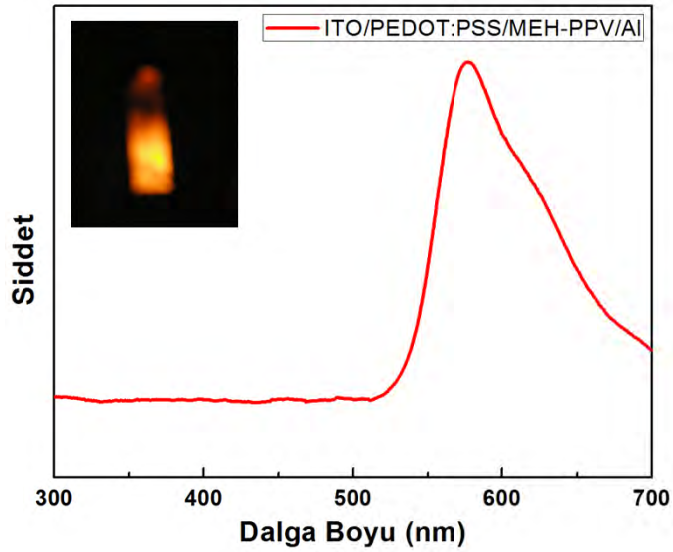
Polimer harmanları kullanılarak üretilen kompozit LED yapılarının yanı sıra polimerler harmanlanmadan ayrı birer tabaka olarak kullanılarak da kompozit LED yapıları elde edilmiştir. Bu yapıların enerji bant diyagramları Şekil 4-41' de şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 4-41 (a)' da ZnO kullanılmadan üretilen bir LED yapısı görülmektedir. Bu yapı için hazırlanan PEDOT:PSS çözeltisi ITO kaplı cam altlıklar üzerine döndürmeli kaplama yöntemi ile 2500 rpm hızda 20 sn süresince kaplanmıştır. Numuneler kaplama sonrasında 100°C' de vakum fırınında 30 dakika tavlama işlemi yapılmıştır. Tavlama işleminden sonra oda sıcaklığında soğutulan numune üzerine hazırlanan MEH-PPV çözeltisi döndürmeli kaplama yöntemi ile 2500 rpm hızda 20 sn süresince kaplanmıştır. Bu işlem sonrasında numuneler 100°C' de vakum fırınında 30 dakika yine tavlama işlemi yapılmıştır. Tavlama işlemi sonrasında termal buharlaştırma yöntemi ile 4 mm genişliğinde şeritlere sahip bir maske kullanılarak Al üst kontak ZnO nanotel uçları üzerine 100 nm kalınlığında kaplanmıştır. Bu yöntem ile elde edilen LED yapısının diyot özelliği gösterdiği Şekil 4-42' de verilen I-V eğrisinde görülmektedir. Şekil 4-43' de verilen elektrolüminesans ölçümünden ise numunenin 590 nm civarında ışımaya yaptığı tespit edilmiştir bu ışımaya dijital fotoğrafı Şekil 4-43' deki eklentili küçük resimde görülmektedir.



Şekil 4-41 P-tipi yarı iletken polimer kullanılarak oluşturulan kompozit LEDlerin enerji bant diyagramları.



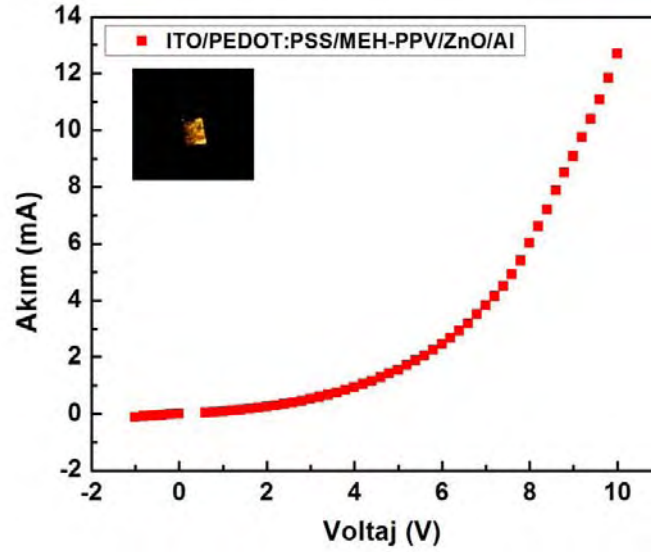
Şekil 4-42 ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al yapısına sahip LEDin I-V eğrisi.



Şekil 4-43 ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al yapısına sahip LED' in EL ölçüm sonucu. Eklentide ışımının dijital fotoğrafı verilmiştir.

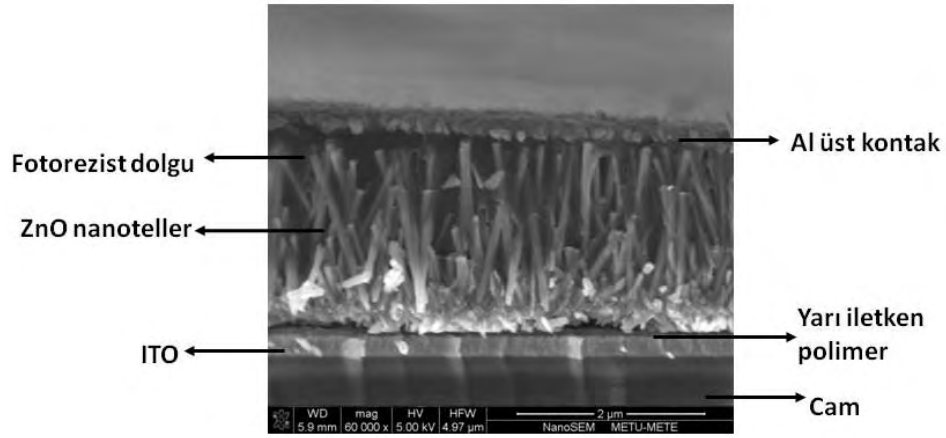
Şekil 4-41 (b)' de görülen LED yapısını elde etmek için PEDOT:PSS ve MEH-PPV katmanları Şekil 4-41 (a)' daki yapı ile aynı hazırlanmış daha sonra bu katmanlar üzerine ZnO çekirdek yerleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Ve bu çekirdekler üzerinde ZnO nanoteller 90°C' de 180 dakikada üretilmiştir. Üretim sonrasında numuneler DI su ile temizlenmiş ve azotla kurutulmuştur. ZnO nanotellerin arası belirlenen

parametreler kullanılarak fotorezist ile doldurulmuştur. Oksijen plazma ile uçların açılmasının ardından termal buharlaştırma yöntemi ile 4 mm genişliğinde şeritlere sahip bir maske kullanılarak Al üst kontak ZnO nanotel uçları üzerine 100 nm kalınlığında kaplanmıştır. Bu yöntem ile elde edilen LED yapısının I-V eğrisi ve numunenin dijital fotoğrafı Şekil 4-44' te verilmiştir. I-V ölçümleri sırasında bir önceki numuneye nazaran daha sarımsı bir ışımaya gözlenmiştir.

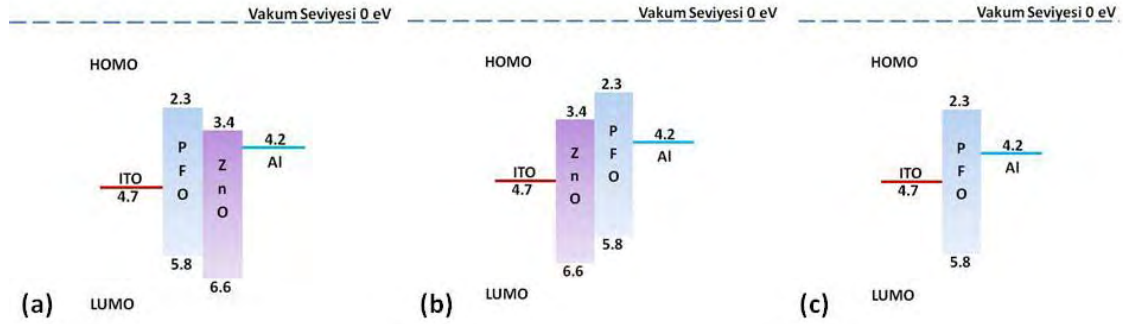


Şekil 4-44 ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/ZnO/Al yapısına sahip LED' in I-V eğrisi. Eklentide ışımının dijital fotoğrafı verilmiştir.

P-tipi yarı iletken polimer veya polimer harmanı kullanılarak elde edilen yapılardan birinin kesitinin SEM görüntüsü Şekil 4-45' te verilmiştir.



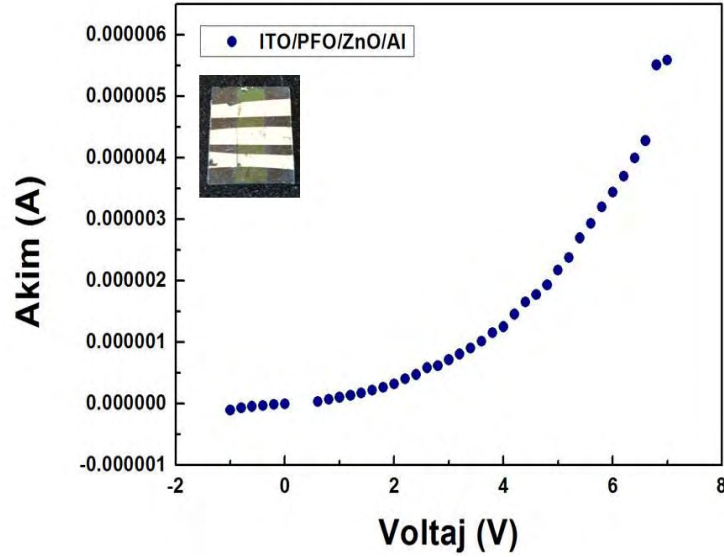
Şekil 4-45 P-tipi yarı iletken polimer veya polimer harmanı kullanılarak elde edilen yapılardan birinin kesitinin SEM görüntüsü. Büyütme 60000x.



Şekil 4-46 PF kullanılarak oluşturulan kompozit LED'lerin enerji band diyagramları.

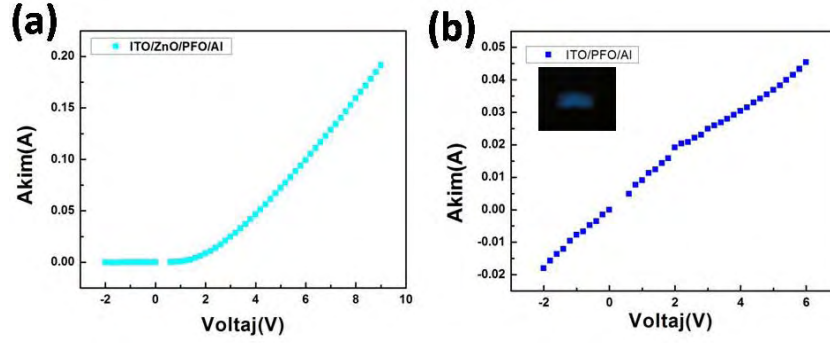
Şekil 4-46 (a)'da verilen LED yapısını elde etmek için tolüen içinde çözdürülen PF, ITO kaplı cam altlıklar üzerine döndürmeli kaplama yöntemi uygulanmıştır. Bu işlem sonrasında numuneler tolüenin buharlaşması için 100°C'de vakum fırınında 30 dk tavlansmıştır. Daha sonra ZnO çekirdek yerleştirme işlemi gerçekleştirilmiş ve bu çekirdekler üzerinde ZnO nanoteller 90°C'de 180 dakikada üretilmiştir. ZnO nanotellerin arası belirlenen parametreler kullanılarak fotorezist ile doldurulmuştur. Oksijen plazma ile uçların açılmasının ardından termal buharlaştırma yöntemi ile 4 mm genişliğinde şeritlere sahip bir maske kullanılarak Al üst kontak ZnO nanotel uçları üzerine 100 nm kalınlığında kaplanmıştır. Bu yöntem ile elde edilen LED yapısının I-V eğrisi ve numunenin dijital fotoğrafı Şekil 4-47'de verilmiştir. I-V eğrisinde negatif voltajda kaçak akım olduğu görülmüştür, I-V ölçümleri sırasında mavimsi ışımaya gözlenmiştir. Negatif voltajda kaçak akımın yok edilmesi ve ışımının

güçlendirilmesi için yeni bir cihaz yapısı arayışına gidilmiştir ve Şekil 4-46 (b)' de verilen yapı oluşturulmuştur.



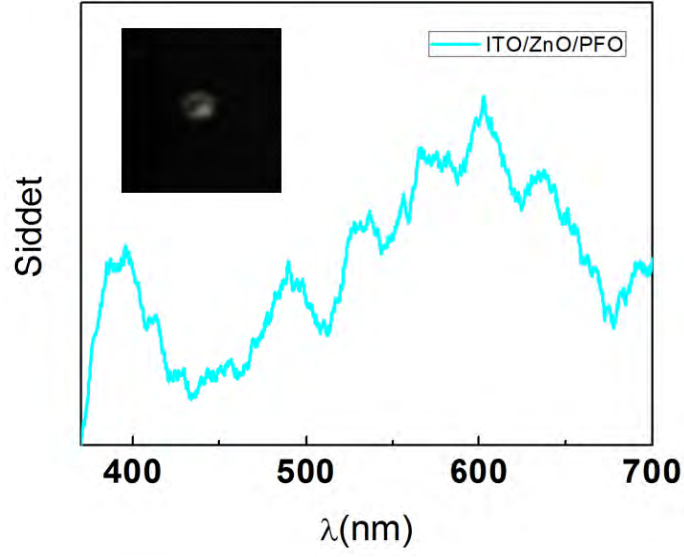
Şekil 4-47 ITO/PFO/ZnO/Al yapısına sahip LED' in I-V eğrisi. Eklentide cihazın dijital fotoğrafı verilmiştir.

Şekil 4-46 (b)' de enerji bant diyagramı verilen LED yapısını elde etmek için ise ITO kaplı cam altlık üzerine ZnO çekirdek yerleştirme işlemi gerçekleştirilmiş ve bu çekirdekler üzerinde ZnO nanoteller 90°C' de 180 dakikada üretilmiştir. Daha sonra kloroform içinde çözdürülen PF, ZnO nanoteller üzerine döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Bu işlem sonrasında numuneler vakum fırınında 30 dakika tavlansmıştır. Katot olarak 100 nm Al buharlaştırılmıştır. Ayrıca, ZnO nanotellerin etkisini görebilmek için ZnO nanotel olmadan da bir numune hazırlanmıştır. Bu numunenin bant yapısı Şekil 4-46 (c)' de verildiği gibidir. Bu numunenin oluşturulması için ITO kaplı cam altlık gerekli temizleme işlemleri yerine getirildikten sonra verilen aynı parametrelerle PF ile kaplanmış, kurutulmuş ve Al üst kontak buharlaştırılmıştır. Elde edilen yapıların I-V eğrileri Şekil 4-48' te verilmiştir. Şekil 4-48 (a)' da verilen cihazın I-V eğrisi Şekil 4-48 (b)' de verilen ZnO olmayan cihazın I-V eğrisiyle kıyaslandığında diyot karakteristiğine sahip başarılı bir rektifikasyon elde edildiği görülmektedir.



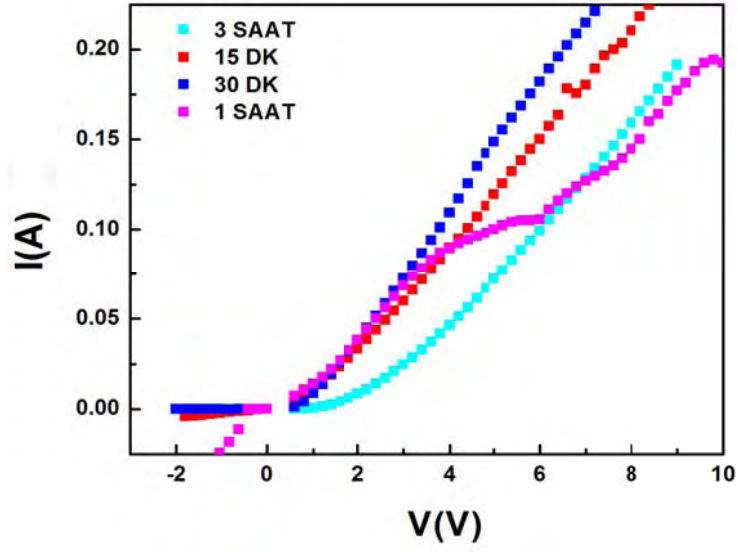
Şekil 4-48 (a) ITO/ZnO/PFO/Al, (b) ITO/PFO/Al yapısına sahip LEDin I-V grafiği. Eklentide ışımının dijital fotoğrafı verilmiştir.

Şekil 4-49' da verilen elektrolüminesans sonucuna bakıldığında, UV bölgesinde 390 nm' de bulunan ZnO yakın bant kenarı emisyonu (near band edge emission, NBE) açık bir şekilde görülmektedir. 534 nm civarında bulunan yeşil emisyon pikinin sebepleri bilim dünyasınca tartışılmaktadır [Özgür et al 2005, Djuricic 2006] ve oksijen atom boşlukları (V_o), çinko atom boşlukları (V_{Zn}) gibi noktasal hatalardan ya da elektronların yüzey hatalarıyla birleşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 630 nm civarı görülen kırmızı-turuncu emisyon piki de bir çok ekip tarafından tartışma konusu olmuştur. 490 nm civarında görülen pikin ise PF 0-2 bağ arası geçisinden kaynaklandığı düşünülmektedir [Zainelabdin et al 2010]. Ayrıca, PF' in mavi ışımaya sebep olduğu Şekil 4-48 (b)' de verilen eklentideki ışımının dijital fotoğrafından da görülmektedir. Bu PF kaynaklı mavi emisyon ZnO kaynaklı UV, yeşil, kırmızı-turuncu emisyonlarla birleştiğinde Şekil 4-49' da verilen eklentideki küçük resimde görülen beyaz ışığa dönüşmektedir. Grafiğin gürültülü olması ölçüm koşullarından kaynaklanmaktadır.

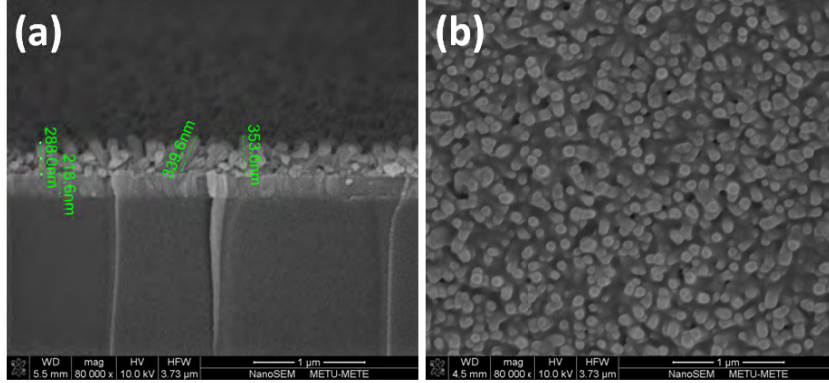


Şekil 4-49 ITO/ZnO/PFO/Al yapısına sahip LED' in elektrolüminesans ölçümü. Eklentide ışmanın dijital fotoğrafı verilmiştir.

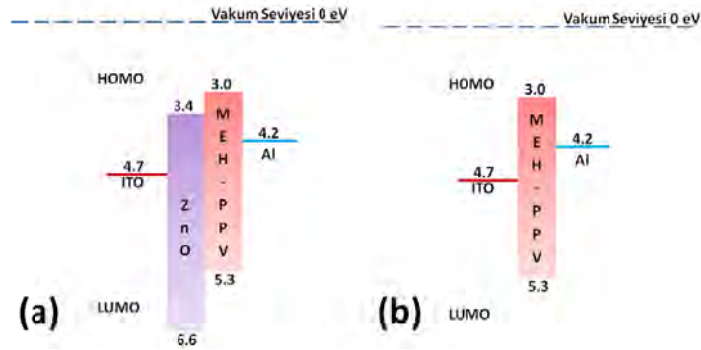
Başarı elde edilen bu yapı ZnO ve PF oranları değiştirilerek detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bu kapsamda ZnO nanotellerin boylarının etkisini incelemek üzere farklı üretim zamanları irdelenmiştir. Şekil 4-50' de verilen I-V grafiğinde sonuçlar 15, 30, 60 ve 180 dakika olarak verilmiştir. 15 ve 30 dakikalık süreyle büyütülen numunenin voltaj eşiği 180 dakikalık numuneden daha düşük görülmektedir. 30 dakikalık süreyle ZnO nanotel üretilen ve üzerine PF kaplanan numunenin Şekil 4-51' de verilen SEM görüntülerine bakıldığında PF' nin ZnO nanotellerin aralarına düzgün bir şekilde kaplandığı görülmüştür.



Şekil 4-50 ITO/ZnO/ PFO/Al yapısına sahip LED' in I-V grafiğinin ZnO nanotel boyuna göre değişimi.

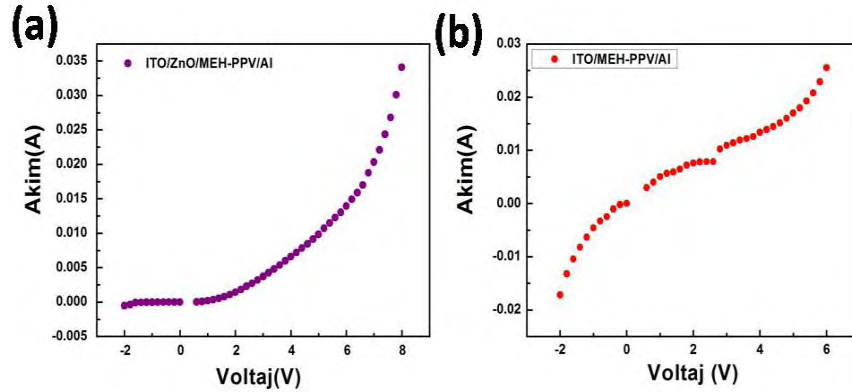


Şekil 4-51 30 dakikada üretilen ZnO nanoteller üzerine PF kaplanak elde edilen yapının (a) kesit , (b) üstten SEM görüntüsü. Büyütmeler 80000x



Şekil 4-52 (a) ZnO ve MEH-PPV kullanılarak oluşturulan kompozit LED' in, (b) sadece MEH-PPV ışık yayan polimer ile oluşturulan yapının enerji bant diyagramları.

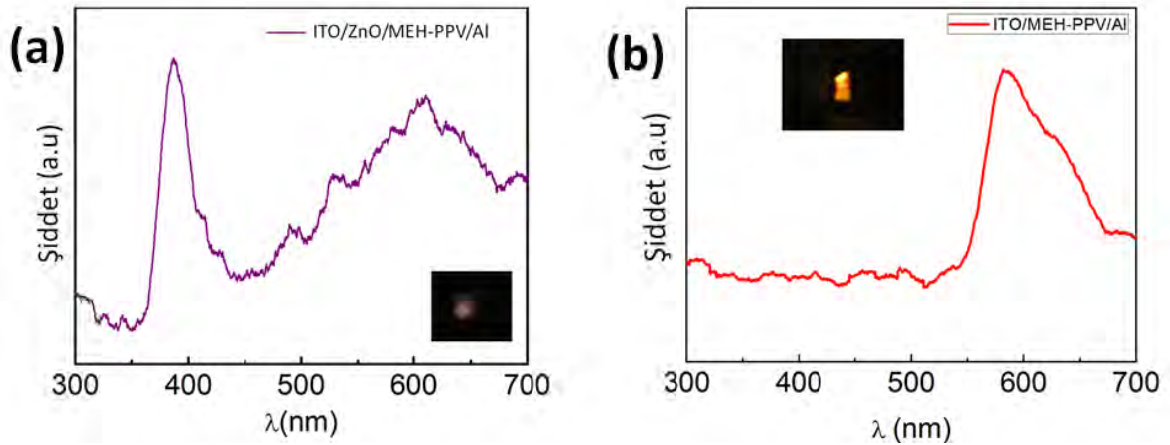
ITO/ZnO/PFO/Al yapısından başarılı emisyon elde edilmesi sonucu farklı bir polimerle de benzer bir yapı denenmesine karar verilmiştir ve Şekil 4-52 (a)' da enerji bant aralığı verilen yapı oluşturulmuştur. Bu yapının oluşturulması için ITO kaplı cam altlık üzerine ZnO çekirdek yerleştirme işlemi gerçekleştirilmiş ve bu çekirdekler üzerinde ZnO nanoteller 90°C' de 180 dakikada hidrotermal yöntem ile üretilmiştir. Daha sonra kloroform içinde çözdürülen MEH-PPV ZnO nanoteller üzerine döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Bu işlem sonrasında numuneler 100°C' de vakum fırınında 30 dakika tavlama işlemiyle kurutulmuştur. Katot olarak 100 nm Al buharlaştırılmıştır. Ayrıca, ZnO nanotellerin etkisini görebilmek için ZnO nanotel olmadan da bir numune hazırlanmıştır. Bu numunenin bant yapısı Şekil 4-52 (b)' de verildiği gibidir. Bu numunenin oluşturulması için ITO kaplı cam altlık gerekli temizleme işlemleri yerine getirildikten sonra verilen aynı parametrelerle MEH-PPV ile kaplanmış, kurutulmuş ve Al üst kontak buharlaştırılmıştır. Elde edilen yapıların I-V eğrileri Şekil 4-53' de verilmiştir. Şekil 4-53 (a)' da verilen cihazın I-V eğrisi Şekil 4-53 (b)' de verilen ZnO olmayan cihazın I-V eğrisiyle kıyaslandığında diyot karakteristiğine sahip başarılı bir rektifikasyon elde edildiği görülmektedir.



Şekil 4-53 (a) ITO/ZnO/MEH-PPV/Al, (b) ITO/MEH-PPV/Al yapısına sahip cihazın I-V eğrisi.

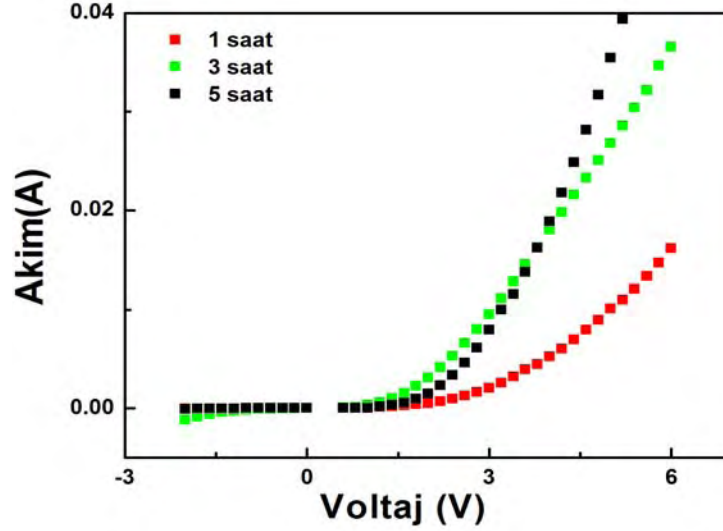
Şekil 4-52 (a)' da verilen cihazın bant yapısını inceleyecek olursak, pozitif bias altında Al elektrodundaki elektronlar MEH-PPV tabakası içerisinde geçerek ZnO nanotellerin iletkenlik bantına ulaşmaktadır. ITO elektrodundaki holler ise ZnO nanotellerin valans bandına geçmektedir. ZnO nanotellerin iletim bandındaki elektronların ve valans bantındaki hollerin rekombine olması bant kenarı emisyonuna

sebeptir. Buna ek olarak, ZnO nanotellerin valans bantı ve MEH-PPV'nin HOMO seviyesi arasındaki fark elektronları ZnO içinde yığmak ve burada hapsetmek için yeterlidir [Zhao et al 2010]. Bu sebeple Şekil 4-54 (a)'da elektrolüminesans ölçüm sonucunda 386 nm'de görülen UV bant kenarı emisyonu diğer emisyonlardan daha yüksek şiddete sahiptir. Daha önce bahsedildiği gibi, 534 nm civarında bulunan yeşil emisyon pikinin sebepleri bilim dünyasında tartışılmaktadır ve oksijen atom boşlukları (V_O), çinko atom boşlukları (V_{Zn}) gibi noktasal hatalardan ya da elektronların yüzey hatalarıyla birleşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 610 nm civarı görülen kırmızı-turuncu emisyon piki de bir çok ekip tarafından tartışma konusu olmuştur. ZnO bulunmayan yapının elektrolüminesans ölçüm sonucuna bakıldığında 580 nm'de yüksek şiddete sahip bir sarı emisyon piki ve 630 nm'de dirsek yapmış daha düşük şiddete sahip kırmızı emisyon piki Şekil 4-54 (b)'de görülmektedir. İki EL sonucu kıyaslandığında ZnO nanotele ait bant kenarı ve nokta hata emisyonlarına ait pikler açıkça görülmektedir. Bunların yanı sıra iki elektrolüminesans sonucunun da içinde verilen küçük resimlerde cihazların dijital fotoğrafları görülmektedir ve bu fotoğraflarla da gözle görülür bir renk farkı olduğu aktarılmaktadır.



Şekil 4-54 (a) ITO/ZnO/MEH-PPV/Al, (b) ITO/MEH-PPV/Al yapısına sahip cihazın EL ölçüm sonuçları. Eklentilerde ışımının dijital fotoğrafı verilmiştir.

Başarı elde edilen bu yapıda da ZnO ve MEH-PPV oranları değiştirilerek detaylı bir inceleme yapılmıştır. Bu kapsamda ZnO nanotellerin boylarının etkisini incelemek üzere farklı üretim zamanları irdelenmiştir. Şekil 4-55' de bulunan I-V grafiğinde sonuçlar 1 saat, 3 saat ve 5 saat olarak verilmiştir. Sonuçlara bakılarak 3 saatlik numunenin voltaj eşiğinin diğerlerine göre daha düşük olduğu görülmüş, optimum cihazın 3 saatte üretilen ZnO nanoteller sonucu elde edileceğine karar verilmiştir.



Şekil 4-55 ITO/ZnO/MEH-PPV/Al yapısına sahip LED' in I-V grafiğinin ZnO nanotel boyuna göre değişimi.

4.3 Çinko Oksit Nanotellerin Hidrotermal Yöntemde Aşılmasında

ZnO nanotellerin, belirlenen üretim parametreleri gözönünde bulundurularak, üretim aşamasında aşılama deneyleri gerçekleştirilmiştir. Aşılama işlemi, daha önce belirtilen ZnO nanotel üretimi için hazırlanan çözelti içerisinde farklı konsantrasyonlarda metal tuzları eklenerek yapılmaktadır. Çözelti hazırlandıktan sonra, yine üretim işleminde olduğu gibi silisyum altlık çözelti içerisinde yerleştirilerek kapak kapalı bir şekilde sıcak tabla üzerine konulan silikon yağ banyosu içerisinde bekletilmektedir. Aşılama işlemi için ilk deneylerde geçiş metalleri kaynağı olarak alüminyum klorür ($AlCl_3$, Sigma), lityum klorür ($LiCl$, Sigma), demir klorür ($FeCl_3$, Sigma) ve bakır klorür ($CuCl_2$, Sigma) tuzları kullanılmıştır. Öngörüldüğü üzere, bu tuzların üretim çözeltisi içerisinde çözünüp, metal atomlarının ZnO kafesine girmesi

beklenmiştir. Hazırlanan üretim çözeltisinin pH değeri ve deney sırasında sıcaklığın sabit tutulması çok önemlidir.

Çözelti hazırlanırken, farklı tuzlar değişen konsantrasyonlarda eklenerek oluşturulan çözeltilerin pH değeri ölçülmüştür. Normal üretim çözeltisinin pH değeri 6.2-6.3 civarındadır. Aşılama için eklenen klorürlerin çözeltinin pH' ını düşürdüğü gözlenmiştir. Eklenen tuzların molaritelerine göre çözeltinin pH değişimi Tablo 1' de gösterilmiştir.

Tablo 1. Eklenen tuzların molaritelerine göre çözeltinin pH değişimi.

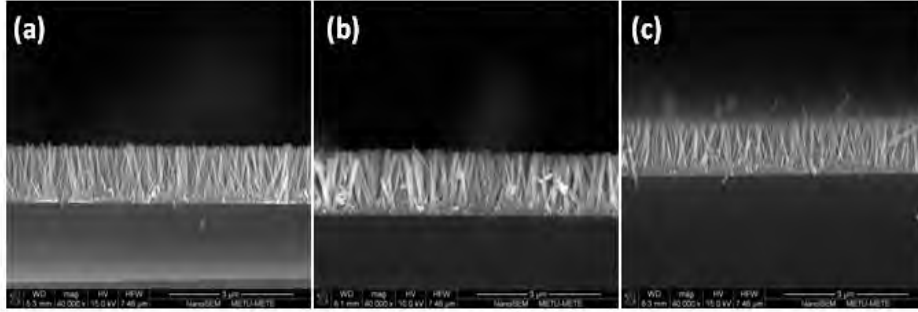
	AlCl₃	LiCl	FeCl₃	CuCl₂
1 mM	6.04	6.86	6.0	6.56
5 mM	5.2	6.87	5.18	5.92
10 mM	4.81	6.87	-	-
20 mM	4.2	-	3.51	5.17

Yapılan deneyler sonucu pH değerinin düşmesinin nanotel sentezini olumsuz yönde etkilediği ve nanotellerin büyümediği görülmüştür. Üretim çözeltisi hazırlanırken eklenen HMTA tampon amaçlı kullanılmaktadır. Klorür eklenmesi sonucu düşen pH değerinin, kullanılan HMTA konsantrasyonu artırılarak istenilen değere getirilmesi irdelenmiştir. Başlangıç olarak, 10 mM AlCl₃ büyüme çözeltisine eklenmiş ve HMTA konsantrasyonu değiştirilerek pH değerleri ölçülmüştür. Tablo 2' de eklenen HMTA konsantrasyonu ile değişen pH değerleri verilmektedir. Bu sonuçlara göre çözeltiliye eklenen HMTA miktarıyla, metal tuzları eklendiğinde düşen pH değerinin arttırılabileceği görülmüştür. Ancak henüz bu çözeltilerle nanotel üretimi gerçekleştirilmemiştir.

Tablo 2. Üretim çözeltisi pH değerinin HMTA konsantrasyonuna göre değişimi.

HMTA konsantrasyonu	pH
20 mM	5.13
40 mM	5.25
60 mM	5.57
80 mM	5.73
100 mM	5.76

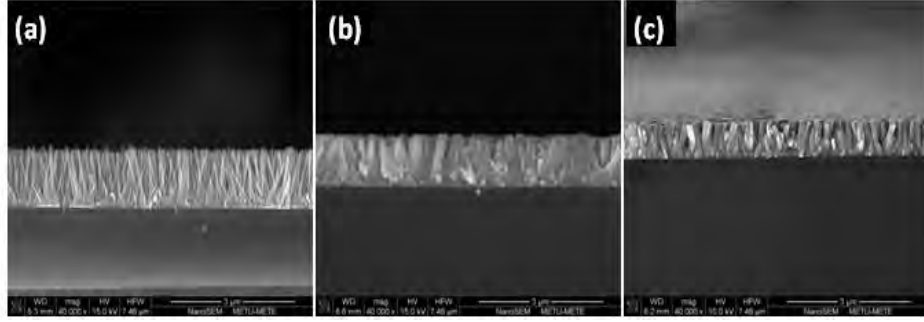
İlk etapta çözeltilerin pH değerleri de göz önünde bulundurularak 1'er mM AlCl_3 , LiCl ve FeCl_3 üç farklı üretim çözeltisine eklenmiş ve ZnO nanotellerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Nanotellerin üretimi için çözeltiler eşit sürede (180 dakika) ve sıcaklıkta (90°C) bekletilmiştir. SEM ile klorür katkılı üretilen nanotellerin morfolojileri ve boyutları incelenmiştir. Şekil 4-56 (a)-(c)' de sırasıyla 1 mM LiCl , FeCl_3 ve AlCl_3 eklenerek üretilen ZnO nanotellerin kesit SEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4-56 Üretim çözeltisine a) 1mM LiCl , b) 1mM FeCl_3 ve c) 1mM AlCl_3 eklenerek sentezlenmiş ZnO nanotellerin kesit SEM görüntüsü. Büyütmeler 40000X.

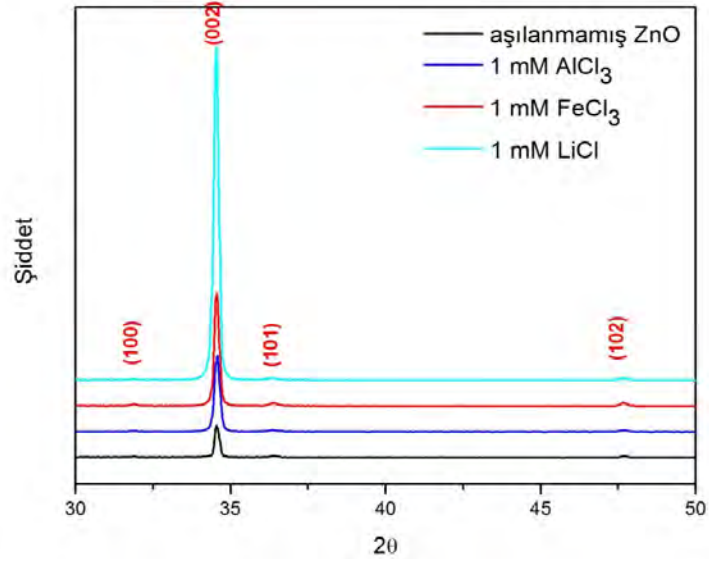
Şekil 4-56' da görüldüğü üzere, ZnO nanotel üretimi için hazırlanan çözelti içerisinde düşük konsantrasyonlarda (1mM) eklenen farklı klorürlerin nanotel morfolojisini değiştirmedeği anlaşılmıştır. Buna ek olarak, büyüme çözeltisine eklenen klorürün konsantrasyonunun artmasının etkisi de gözlenmiştir. Bunun için 1 mM, 10 mM ve 20 mM LiCl farklı üretim çözeltilerine eklenip aynı sürede (180 dakika) ve sıcaklıkta

(90°C) nanotel üretimi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4-57(a)-(c)' de sırasıyla 1 mM, 10 mM ve 20 mM LiCl eklenerek üretilen ZnO nanotellerin kesit SEM görüntüsü verilmiştir.



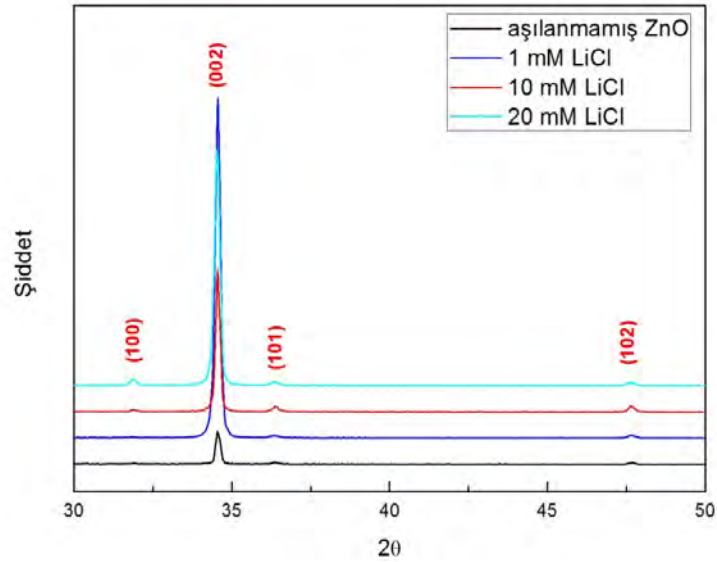
Şekil 4-57 Üretim çözeltisine a) 1mM LiCl, b) 10mM LiCl ve c) 20mM LiCl eklenerek sentezlenmiş ZnO nanotellerin kesit SEM görüntüsü. Büyütmeler 40000X.

Şekil 4-57' deki SEM görüntülerinden anlaşıldığı üzere, üretim çözeltisine eklenen LiCl miktarı arttıkça, ZnO nanotellerin normal çözeltide büyütülen nanotellere göre boyları kısalmış, çapları ise artmıştır. LiCl' nin nanotellerin c-ekseni yönünde uzamasını yavaşlattığı, diğer eksenlerde ise kısmen artırdığı söylenebilir. Farklı klorürler eklenerek üretilen nanotellerin XRD analizi sonuçları Şekil 4-58' deki gibidir. Aşılammış nanotellerle, metal klorür eklenerek büyütülmüş nanotellerin (0002) piklerinin aynı 2θ değerinde olduğu ve wurtzite yapının bozulmadığı görülmektedir. Aşılama miktarının, eğer başarılı olmuşsa dahi, XRD algılama sınırı altında kaldığı düşünülmüştür; dolayısıyla XRD analizinde ekstra pik beklenmemektedir.



Şekil 4-58 Aşılammamış ve 1mM' lık AlCl₃, FeCl₃, LiCl ile aşılammış nanotellerin XRD spektrası.

Üretim sırasında eklenen lityum klorürün farklı konsantrasyonlarının nanotel XRD spektrasına etkisi Şekil 4-59' daki gibidir. Konsantrasyon artışının wurtzite yapıyı yine değiştirmediği çıkan piklere bakılarak görülmektedir.

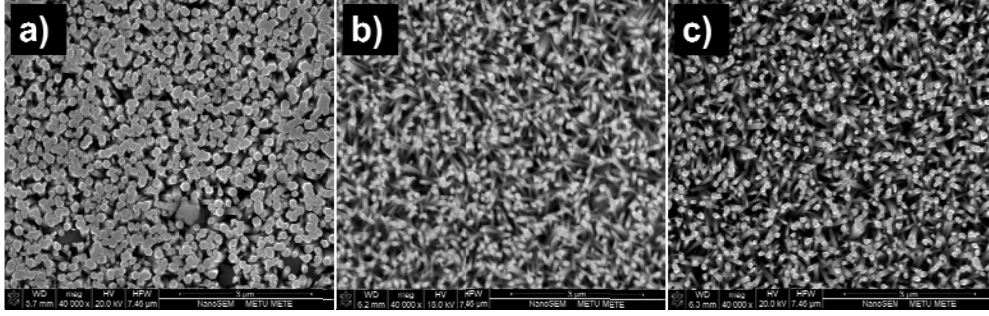


Şekil 4-59 Aşılammamış ve 1mM, 10mM, 20mM LiCl ile aşılammış nanotellerin XRD spektrası.

Aşılama işlemi için ilk etapta geçiş metalleri kaynağı olarak kullanılan klorürlerin, çözelti pH' ını düşürdüğü gözlenmiş, pH değerinin düşmesinin nanotel sentezini olumsuz yönde etkilediği ve nanotellerin büyümediği görülmüştür. Daha önce de belirtildiği gibi üretim çözeltisi hazırlanırken eklenen HMTA tampon amaçlı kullanılmaktadır. Klorür eklenmesi sonucu düşen pH değerinin, kullanılan HMTA konsantrasyonu artırılarak istenilen değere getirilmesi denenmiştir. Fakat bazı klorürlerde bu çözüm işe yaramamış, bazılarında ise oldukça çok miktarda HMTA ilavesi gerekmiştir.

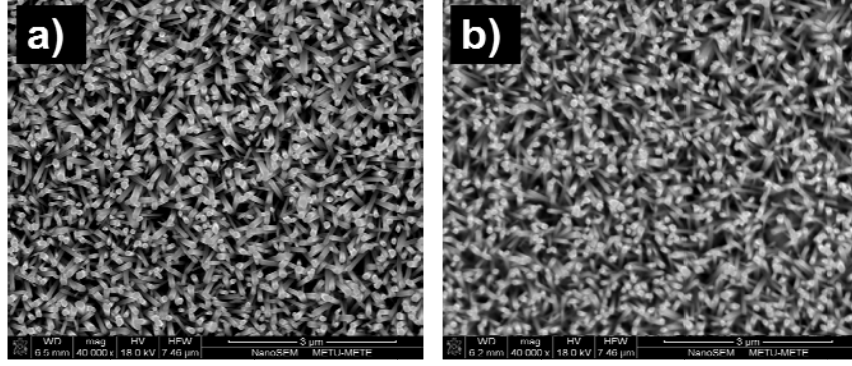
Farklı kimyasallarla yapılan deneyler sonucu, kullanılan geçiş metallerinin asetatlı bileşiklerinin özellikle solüsyon pH değerleri açısından daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Bu sebeple aşılama işlemi için, bakır asetat ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, Merck), lityum asetat ($\text{C}_2\text{H}_3\text{LiO}_2$, Sigma Aldrich), alüminyum asetat ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$, Sigma Aldrich) ve gümüş asetat ($\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, Sigma Aldrich) gibi bileşikler kullanılmıştır. Daha önce bahsedildiği gibi, bu bileşenlerin büyüme çözeltisi içerisinde çözünüp, metal atomlarının ZnO kafesine girmesi öngörülmüştür. Cu, manyetik özellikler; Al, iletkenlik arttırımı; Ag ve Li, *p*-tipi aşılama için tercih edilmiştir. Özellikle *p*-tipi aşılamanın başarılı olması, dolayısıyla nanotellere Ag ve Li katkısının LED üretimi için çok önemli olduğu düşünülmüştür.

Daha önce de belirtildiği gibi, boy/çap oranı yüksek, altlık üzerinde düzgün hizalanmış ZnO nanoteller eşit molaritede (20 mM) çinko asetat dihidrat ve HMTA içeren çözeltileri kullanarak 90°C' de üretilmektedir. Asetat katkılı aşılı üretim deneylerinde 15 mM Zn asetat ve 20 mM HMTA çözeltileri hazırlanmıştır. pH değerleri de gözönünde bulundurularak bu çözeltilere ayrı ayrı 5'er mM Ag asetat, Li asetat, Cu asetat ve Al asetat eklenmiş ve bu çözeltilerde ZnO nanotel üretimi gerçekleştirilmiştir. SEM ile asetat katkılı üretilen nanotellerin morfolojileri ve boyutları incelenmiştir. Şekil 4-60 (a)-(c)' de, sırasıyla 5 mM Cu, Ag ve Li asetat eklenerek üretilen ZnO nanotellerin SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntülerinden, aşılı ZnO nanotel üretimi için hazırlanan çözelti içerisine düşük konsantrasyonlarda (5mM) eklenen farklı asetatların nanotel oluşumunu etkilemediği anlaşılmıştır. Fakat Cu asetatın, nanotel çapını arttırdığı gözlenmiştir. Ayrıca 5mM Al asetat ile hazırlanan üretim çözeltisinde yine pH sorunları yüzünden ZnO nanotel elde edilememiştir, sadece 1mM Al asetat içeren çözeltide nanotel oluşumu gözlenmiştir.



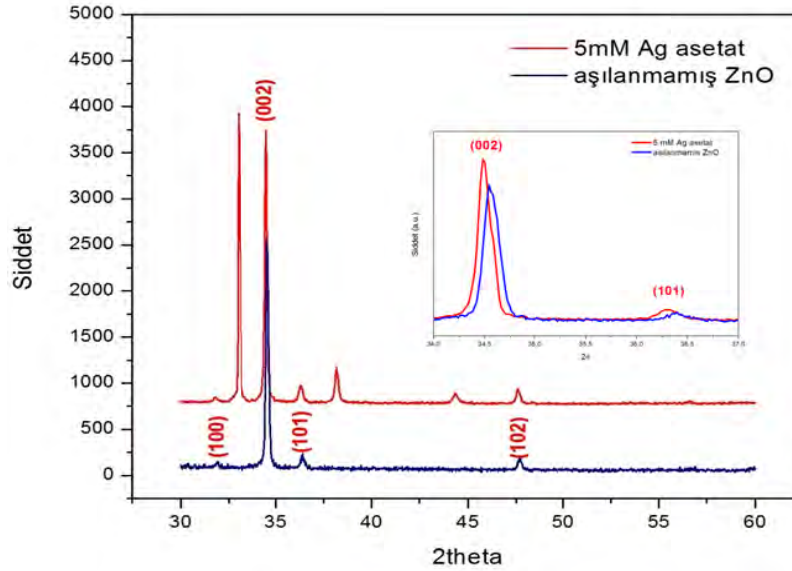
Şekil 4-60 Nanotel üretim çözeltisine (15mM Zn asetat+20mM HMTA) a) 5mM Cu asetat, b) 5mM Ag asetat ve c) 5mM Li asetat eklenerek üretilen ZnO nanotellerin üstten SEM görüntüsü. Büyütmeler 40000X.

ZnO nanotellerin hidrotermal yöntemle aşılınması çalışmaları kapsamında yapılan deneyler ve literatürden edinilen bilgiler doğrultusunda, aşılama işlemine gümüş kullanılarak devam edilmiştir. ZnO, bilindiği gibi *n*-tipi bir yarıiletkenidir. ZnO'yu *p*-tipi aşılatabilmek için kullanımı uygun görülen metallere Ag'dir [H.S. Kang et al. "Structural, electrical, and optical properties of *p*-type ZnO thin films with Ag dopant", *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 202108]. Ayrıca, aşılama metali olarak Ag kullanmaya başlanılmasının sebeplerinden biri karakterizasyon açısından zorluk yaşanmasını engellemektir. Li elementinin atom numarasının çok küçük olması sebebiyle, analiz sırasında zorluklarla karşılaşmıştır. Dolayısıyla *p*-tipi aşılama için Ag üzerine yoğun çalışmalar sürdürülmüştür. Ag atom numarası büyük olması dolayısıyla yapısal analizde saptanmaya, elektriksel ölçümlerle de varlığı ve etkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Burada irdelenen değişik analiz teknikleri, ZnO kafes yapısında Ag varlığını netleştirmek üzere uygulanmıştır. ZnO nanotellerin aşılınması sırasında, 19 mM Zn asetat ve 20 mM HMTA ile hazırlanan üretim çözeltisi içerisine 1 mM; 15 mM Zn asetat ve 20 mM HMTA ile hazırlanan üretim çözeltisine 5 mM Ag asetat eklenerek üretim gerçekleştirilmiştir. 1 mM ve 5 mM Ag asetat eklenerek hazırlanan çözeltide, silisyum altlık üzerinde üretilen nanoteller sırasıyla Şekil 4-62Şekil 4-61 (a) ve (b)'de gösterilmiştir.



Şekil 4-61 a) 1mM Ag asetat+19mM Zn asetat+20mM HMTA, b) 5mM Ag asetat+15mM Zn asetat+20mM HMTA çözeltisinde üretilen ZnO nanotellerin üstten SEM görüntüsü. Büyütmeler 40000X.

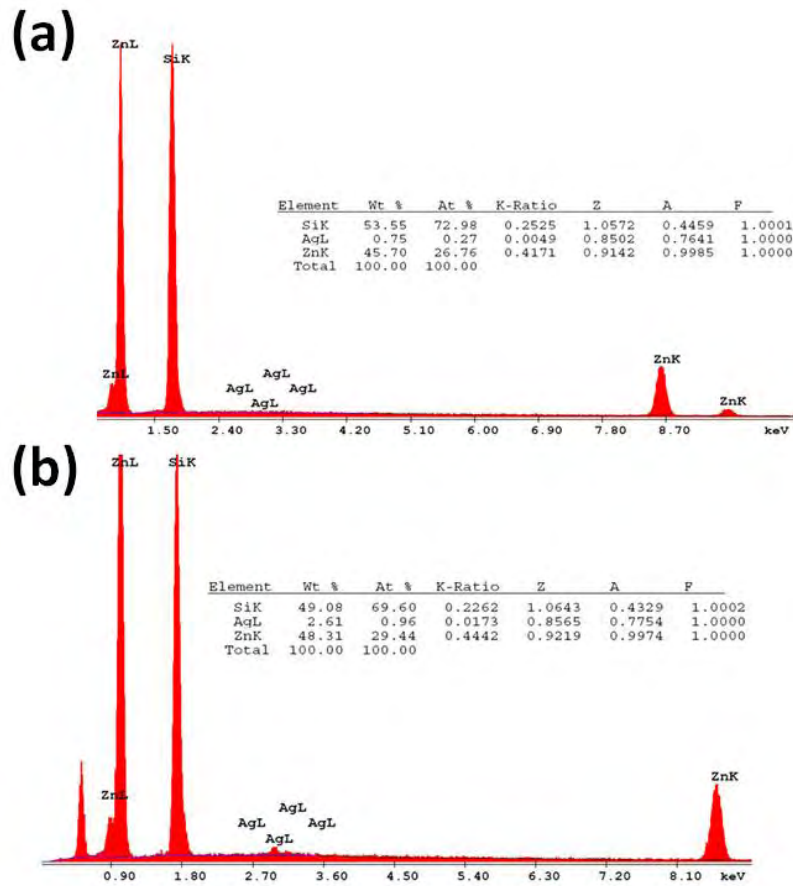
5 mM Ag asetat eklenerek üretilmiş ZnO nanotellerin XRD analizi sonuçları Şekil 4-62' deki gibidir.



Şekil 4-62 Aşılanmamış ve 5mM' lık Ag asetat ile aşılanmış nanotellerin XRD spektrası (JCPDS Card No. 36-1451). İçerisinde 002 büyüme eksenine ait pikteki kayma detaylı şekilde verilmiştir.

XRD spektrasına göre, eklenen Ag asetat' ın wurtzite yapıyı değiştirmediği belirgindir. Aynı zamanda, spektrada Ag asetat katkılı çözeltide üretilen nanotellerin ZnO pikleri dışında 33, 38.1 ve 44.3 derecede ekstra pikler oluşmuştur. Analiz sonucunda bu

piklerin metalik Ag veya Ag₂O (200)' a ait olabileceği belirlenmiştir. Bununla birlikte, aşılammış ZnO nanotellerin ve Ag ile aşılammış nanotellerin (002) ve (101) piklerinin karşılaştırılması sonucu (Şekil 4-62 içresim), yapıya eklenen Ag' nin bahsi geçen pikleri yaklaşık 0.12 derece sola kaydırıldığı görülmektedir. Bu kaymanın, aşılammaya bağlı olarak ZnO' in atomik yapısındaki değişimi gösterdiği düşünülmekte ancak detaylı analizler devam etmektedir. Ayrıca SEM analizi sırasında uygulanan enerji dağılımlı X-Işınları (EDX) sonuçlarına bakıldığında, yapıda belirli bir oranda Ag olduğu görülmektedir (Şekil 4-63.

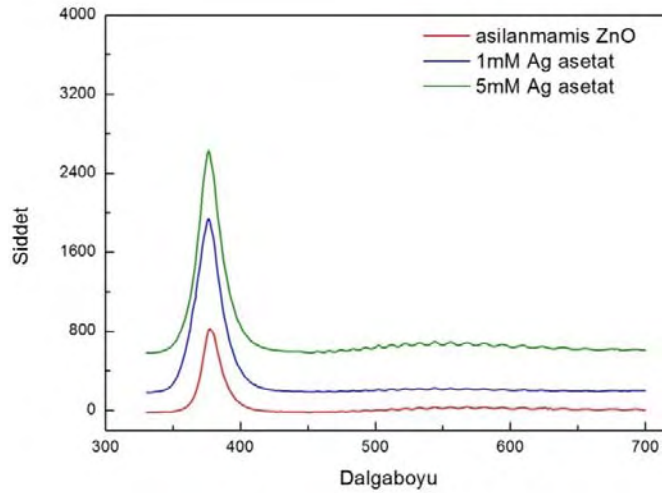


Şekil 4-63 a) 1mM ve b) 5mM Ag asetat kullanılarak hazırlanmış çözeltilerde üretilen ZnO nanotellerin EDX spektrası.

Şekil 4-63' te görüldüğü gibi, özellikle de 5 mM Ag asetat ile hazırlanan çözeltilerde üretilen ZnO nanotellerde, Ag analiz edilmiştir. Bu sonuçlar alınırken, oksijen pikleri de elde edilmiştir. Fakat oksijenin atom numarasının küçük olması sebebiyle doğru

yüzdeler alınamadığı için, gerçek değerleri etkilememesi açısından bu element spektradan çıkarılmıştır. Ancak EDX analizinde Ag atomlarının ZnO kafes yapısında atomik olarak ya da nanotellerin üzerinde elementel ya da oksitlenmiş parçacık olarak bulunduğu kesinlik kazanmamıştır. Geniş yüzeyler için yapılan detaylı SEM analizinde parçacık görünmemesi Ag' nin atomik olarak kafes yapısında bulunması ihtimalini kuvvetlendirmektedir.

1 mM ve 5 mM Ag asetat ile üretilen nanotellerin PL sonuçları Şekil 4-64' te verilmiştir. Karşılaştırma amaçlı aşılammamış nanotel PL spektrası da aynı grafikte gösterilmektedir. PL spektrasına bakıldığında yaklaşık 377 nm' de görünen pikler, ZnO nanotellerin UV bant kenarı emisyonuna aittir.

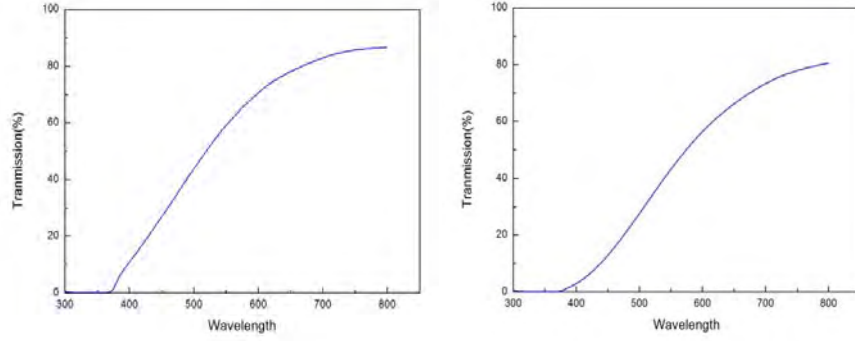


Şekil 4-64 Aşılammamış, 1mM ve 5mM Ag asetat içeren çözeltilerde üretilen ZnO nanotellerin PL spektrası.

Düşük miktarda eklenen Ag asetatın ayrıca spektrada görünen piklerin şiddetini arttırdığı görülmektedir. Bu artışın, eksiton rekombinasyonu verimliliğinin artması sonucu olduğu düşünülmektedir.

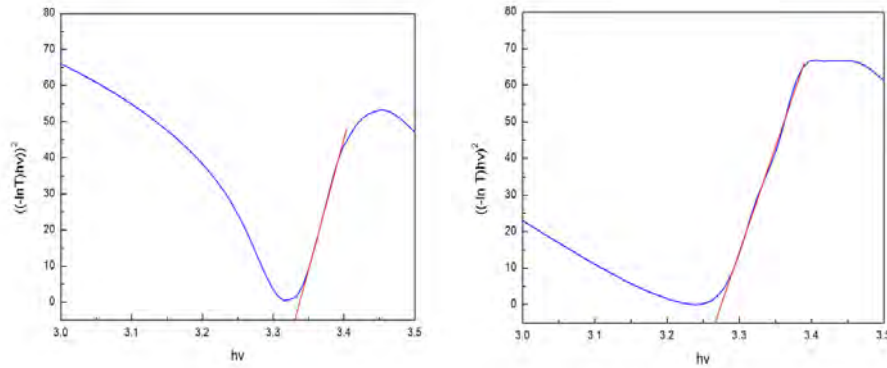
Aşılama karakterizasyonu için kullanılan bir diğer ölçüm yöntemi ise UV-VIS spektroskopisidir. Aşılammamış nanotellerin optik geçirgenliği Şekil 4-65 (a)' da

verilmiştir. 5 mM Ag asetat, 15 mM Zn asetat ve 20 mM HMTA içeren çözelti içerisinde üretilen ZnO nanotellerin optik geçirgenliği Şekil 4-65 (b)' de gösterilmiştir.



Şekil 4-65 ITO kaplı cam üzerinde üretilen a) ZnO, b) 5 mM Ag asetat içeren ZnO nanotellerin UV-VIS spektrasi.

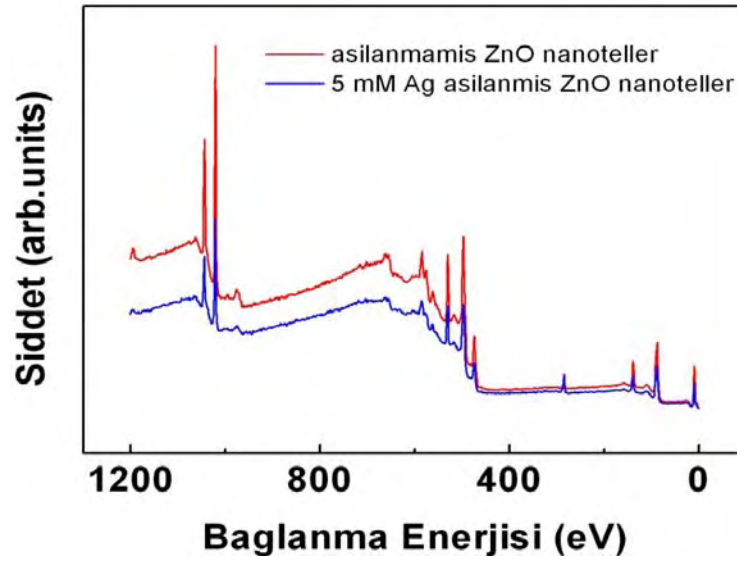
UV-VIS spektrasi, 1.55 - 3.8 eV foton enerjisi aralığında, ITO kaplı cam üzerinde üretilen ZnO nanotellerde dik ışık geliş açısıyla ölçülmüştür. ITO kaplı cam arkplan etkisi spektraya yansıtılmamıştır. Kısa boylu nanoteller görünür dalga boylarında şeffaftır, keskin optik emilim 360-390 nm dalgaboyu aralığında ölçülmüştür. Uzun boylu nanoteller saçınım arttığı için şeffaflıklarından kaybetmektedir. Aşılanmamış ZnO nanotellerin yasak enerji aralığı doğrudan bant aralıklı yarıiletken malzemeler için kullanılan $(\alpha h\nu)^2$ nin enerji ile değişimi eğrisinden elde edilmiştir (Şekil 4-66).



Şekil 4-66 a) Aşılanmamış ve b) 5mM Ag asetat ile aşılanan ZnO nanotellerin UV-VIS spektrasından elde edilen $(\alpha h\nu)^2$ nin enerjiyle değişimi eğrisi.

Şekil 4-66' da görüldüğü üzere, aşılammamış ZnO nanotellerin bant aralığı yaklaşık 3.33 eV, Ag ile aşılammamış nanotellerin bant aralığı ise yaklaşık 3.26 eV' dir. P-tipi ZnO için yasak enerji aralığının küçülmesi genellikle yasak enerji aralığı içerisinde katkı etkisi ile bant oluşmasından kaynaklanmaktadır [M.A. Thomas, J.B.Cui, "Electrochemical Route to p-Type Doping of ZnO Nanowires", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1 (2010) 1090]. Bu etki PL ölçümlerine çok az da olsa, yukarıda belirtildiği gibi, yansımıştır. Ancak, PL ölçümlerini oda sıcaklığı yerine düşük sıcaklıklarda yapmak daha sağlıklı sonuçlar verebilir.

Yapısal aşılama analizi için irdelenen bir başka yöntem de X-Işınları fotoelektron spektroskopisidir (XPS). Silisyum altlık üzerinde üretilen aşılammamış ZnO nanoteller ile 5 mM Ag asetat ile aşılammamış ZnO nanotellerin genel taraması yapılmış, Şekil 4-67' de gösterilmektedir.

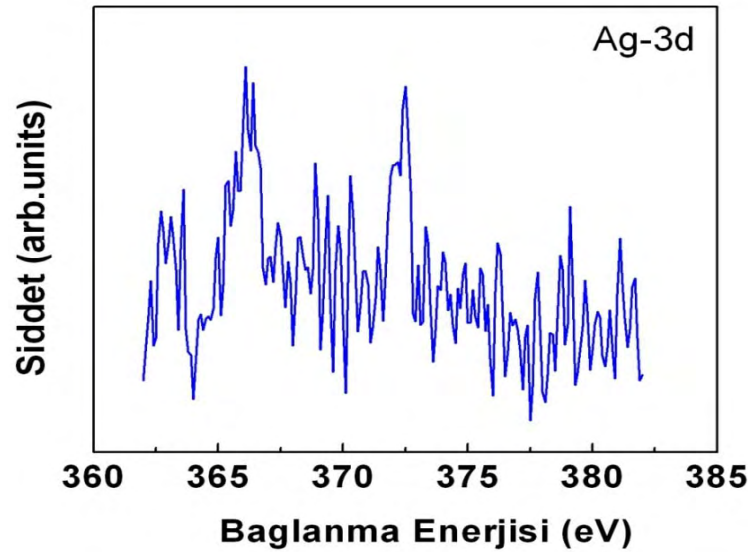


Şekil 4-67 Aşılammamış ve 5mM ag asetat ile aşılammamış ZnO nanotellerin XPS spektrası.

Şekil 4-67' de görülen XPS dataları değerlendirilirken, cihazdan kaynaklanan hataları gidermek için datadaki yaklaşık 285 eV'ta görünen karbon (C-1s) piki referans alınarak kalibrasyon yapılmıştır. Daha sonra aşılammamış ZnO numunesindeki yaklaşık 1021.5 ve 1044.5 eV' larda görünen ve çinkoya (Zn-2p) ait olan piklerin, nanotellerin Ag ile aşılammaması sonucu oluşan Zn-2p piklerinden farklı olup olmadığı

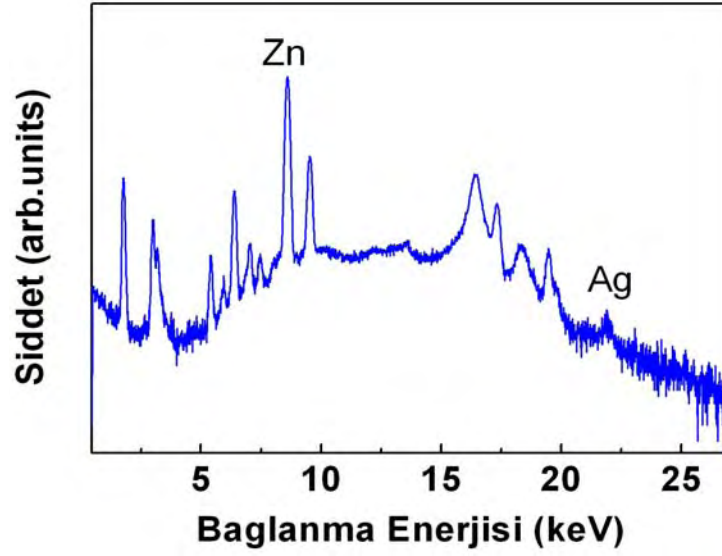
gözlenmiştir. Ag ile aşılama sonucu bahsedilen piklerin 0.7 eV arttığı görülmüştür. Bu sonuç, literatürdeki analizlerle paralellik göstermektedir [O. Lupan et. al. "Synthesis and Characterization of Ag- or Sb-Doped ZnO Nanorods by a Facile Hydrothermal Route", *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 12401].

Ayrıca Şekil 4-68' deki XPS kısmi spektrasına bakıldığında, Ag-3d piklerinin varlığı gözlenmiştir. Yaklaşık 366.4 ve 372.3 eV' ta görülen pikler sırasıyla Ag'nin 3d_{5/2} ve 3d_{3/2} bağlanma enerjilerine ait olduğu düşünülmektedir. Benzer çalışmada bu pikler, ZnO' nun yapısındaki Ag₂O varlığına kanıt olarak gösterilmiştir [L. Duan et al. "Enhancement of ultraviolet emissions from ZnO films by Ag doping", *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 232110].



Şekil 4-68 5mM Ag asetat ile aşılansız ZnO nanotellerin XPS kısmi spektrası.

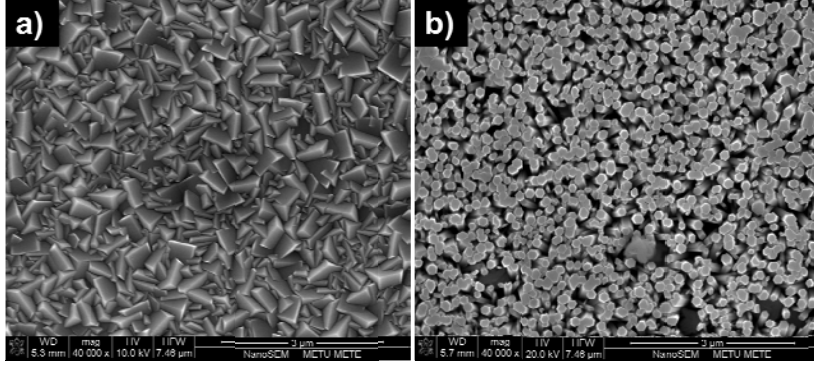
ZnO nanotellerin yapısındaki Ag' nin analiz edilebilmesi için kullanılan bir diğer yöntem ise X-Işını Flöresans Spektrometrisidir (XRF). Sarayköy Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezinde (SANAEM) alınan MikroXRF sonucu Şekil 4-69' da verilmiştir.



Şekil 4-69 5mM Ag asetat ile aşılantmış ZnO nanotellerin Mikro-XRF spektrasi.

Şekil 4-69' daki 5 mM Ag asetat kullanılarak hazırlanan çözeltide üretilen ZnO nanotellerin XRF sonuçlarına bakıldığında yaklaşık 22 keV' ta görünen pikin Ag (K_{α})' ya ait olduğu bilinmektedir. Yine bu analiz doğrultusunda, aşılantmış nanotellerin yapısında Ag olduğu sonucuna varılabilir.

Literatürden elde edilen bilgiler doğrultusunda, Cu katkılı ZnO' nun manyetik özellikleri incelenmiştir. ZnO nanotellerin Cu ile aşılantması sırasında, 19 mM Zn asetat ve 20 mM HMTA ile hazırlanan büyüme çözeltisi içerisinde 1 mM; 15 mM Zn asetat ve 20 mM HMTA ile hazırlanan büyüme çözeltisine 5 mM Cu asetat eklenerek üretim gerçekleştirilmiştir. Elde edilen yapıların SEM görüntüleri Şekil 4-70' te verilmektedir.

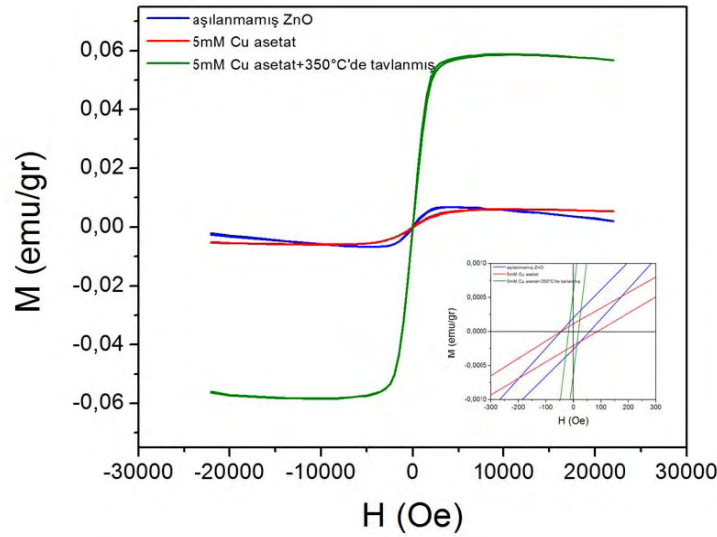


Şekil 4-70 (a) 1 mM Cu asetat+19 mM Zn asetat+20 mM HMTA, (b) 5 mM Cu asetat+15 mM Zn asetat + 20 mM HMTA çözeltisinde üretilmiş ZnO nanoyapıların üstten SEM görüntüsü. Büyütmeler 40000X.

Şekil 4-70' teki SEM görüntülerinden, üretim çözeltisine 1 mM Cu asetat eklenerek büyütülen ZnO' nun ince film şeklinde bir yapı oluşturduğu görülmektedir. Bunun nedeninin, çözeltinin pH değerlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 5 mM Cu asetat ilave edilerek hazırlanan çözeltide yapısal problem yaşanmadığından, bu konsantrasyonda üretime devam edilmiştir.

Yeni nesil spintronik cihazlar için seyreltik manyetik yarıiletkenler (diluted magnetic semiconductors, DMS) önemli rol oynamaktadır. Diğer bütün DMS malzemelerine kıyasla ZnO ve galyum nitrür (GaN) bir adım öne çıkmaktadır. Çünkü bu yarıiletkenler geçiş metalleriyle aşılandıkları takdirde, oda sıcaklığında bu özelliği göstermektedir. Nanoboyutlardaki DMS malzemelerinde, özellikle de nanotellerde taşıyıcıların tek boyuta sınırlandırılması (confinement) spin taşımalarını olumlu etkileyebilir. Normal şartlarda, ZnO manyetik özelliklere sahip değildir. Aynı zamanda metalik Cu ve bakır oksitler (Cu_2O ya da CuO) ferromanyetik özellik taşımamaktadır. Dolayısıyla, Cu aşılması sonrasında nanoteller arasında Cu ve Cu bazlı bileşenlerin oluşturduğu çökeltiler olsa dahi nanotellerin manyetik özellikleri değişmeyecektir. Ayrıca, ZnO nanotellerin manyetik özelliklerindeki değişimin, ZnO kafesindeki bakıra bağlı olduğu belirlenmiştir (Z.F. Wu et. al. "Synthesis and magnetic properties of Cu doped ZnO nanorods via radio frequency plasma deposition", Appl. Phys. Lett. 93, 023103, 2008).

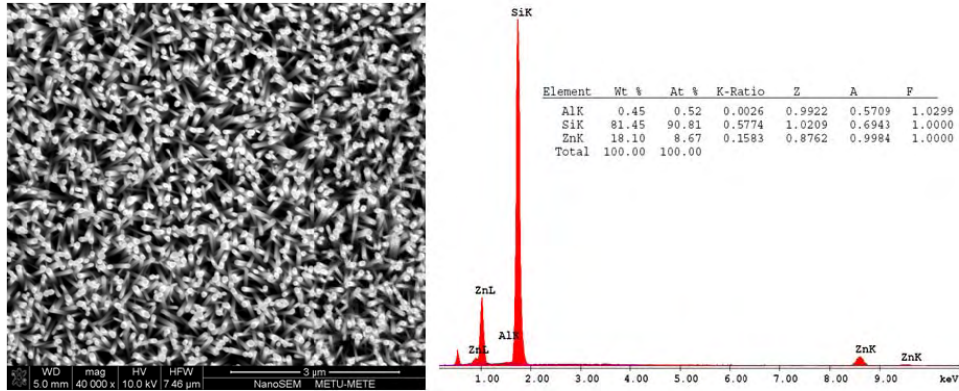
Silisyum altlık üzerinde üretilen, aşılınmamış ve Cu aşılınmış ZnO nanotellerin, oda sıcaklığında, magnetometre (Vibrating Sample Magnetometer, VSM) kullanılarak ölçümleri yapılmıştır. Aynı zamanda tavlamanın manyetik özelliklere etkisini belirlemek amacıyla aşılınmış nanoteller 350°C' de 1 saat tavllanmış ve ölçümlere dahil edilmiştir. Şekil 4-71' de numunelerin manyetizasyon (M-H) ölçümleri verilmektedir.



Şekil 4-71 Aşılınmamış, Cu aşılınmış, Cu aşılınmış ve tavllanmış ZnO nanotellerin M-H grafiği. İç resim grafiğin orijin yakınında büyütülmüş halidir.

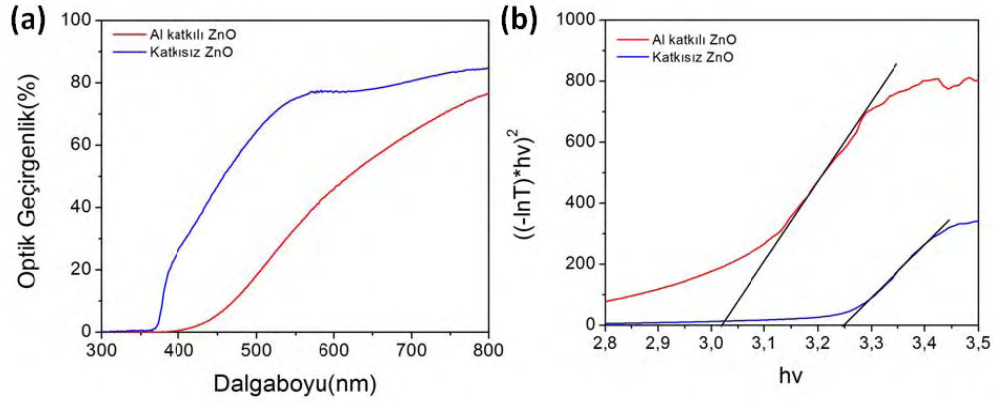
Şekil 4-71' de görüldüğü üzere, 3 farklı örneğin Ms değerleri karşılaştırıldığında, aşılınmamış ZnO nanotellerin Ms değerinin 0.002 emu/g, Cu aşılınmış ZnO nanotellerin Ms değerinin 0.005 emu/g, Cu aşılınmış ve tavllanmış numunenin Ms değerinin 0.056 emu/g olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, Cu asetat eklenerek büyütülmüş ZnO nanotellerin tavlandıktan sonra ferromanyetik özelliklerinin arttığı gözlenmiştir. Bu artışın, arayer çinko ve oksijen boşluklarının tavlamadan dolayı etkilenmesi ve Cu atomlarının homojen bir şekilde dağılımı sonucu olduğu söylenebilir (T. S. Heng et. al. "Magnetic anisotropy in the ferromagnetic Cu-doped ZnO nanoneedles", Appl. Phys. Lett. 90, 032509, 2007). Bu konuda çalışmalarımız devam etmektedir.

Aşılama için belirlenen bir diğer element alüminyumdur. ZnO yapısındaki Al' nin iletkenliği artırması beklenmektedir. ZnO nanotellerin Al ile aşılama sırasında, 19 mM Zn asetat ve 20 mM HMTA ile hazırlanan büyüme çözeltisi içerisine 1 mM; 15 mM Zn asetat ve 20 mM HMTA ile hazırlanan üretim çözeltisine 5 mM Al asetat eklenerek üretim gerçekleştirilmiştir. 1 mM Al asetat eklenerek hazırlanan çözeltide ZnO nanoteller üretilmiş, ancak 5 mM Al asetat eklendiğinde nanotel üretimi gerçekleşmemiştir. 1 mM Al asetat eklenerek üretilen nanotellerin SEM görüntüsü ve EDX sonuçları Şekil 4-72' de verilmiştir. EDX spektrasına bakıldığında, yapıda Al olduğu gözlenmiştir. Üretim çözeltisine eklenen Al asetatın miktarı arttıkça pH değerini düşürdüğünden daha önce bahsedilmiştir. Bunun için, çözeltiliye eklenen HMTA değerinin artırılması denenmiş, fakat olumlu sonuç elde edilememiştir. 5 mM Al asetat, 15 mM Zn asetat, 20 mM HMTA ile hazırlanan çözeltiye 20 mM sodyum hidroksit (NaOH) ilave edilerek pH değeri normalize edilmiş ve nanotel üretimi gerçekleştirilebilmiştir. NaOH ilavesi ile üretilen nanotellerin çapları normal üretimde elde edilen çaplara oranla düşüktür. Ayrıca söz konusu nanotellerin altlık yüzeyine dik olarak hizalanmadıkları görülmüştür.



Şekil 4-72 (a) 1 mM Al asetat +19 mM Zn asetat + 20 mM HMTA çözeltisinde üretilmiş ZnO nanotellerin üstten SEM görüntüsü (Büyütme 40000X) ve (b) EDX spektrası.

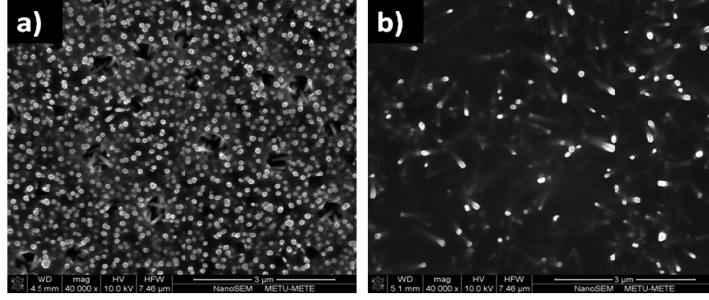
Daha önceki raporlarda bahsedildiği gibi, aşılama karakterizasyonu için kullanılan bir diğer ölçüm yöntemi UV-VIS spektroskopisidir. Aşılama ve Al aşılama nanotellerin optik geçirgenliği Şekil 4-73 (a)' daki gibidir.



Şekil 4-73 (a) ITO kaplı cam üzerinde üretilen aşılınmamış ZnO ve 1 mM Al asetat içeren çözeltide üretilmiş ZnO nanotellerin UV-VIS spektrası. **(b)** UV-VIS spektrasından elde edilen $(\alpha hv)^2$ nin enerjile değişimi eğrisi.

UV-VIS spektrası, 1.55 - 3.8 eV foton enerjisi aralığında, ITO kaplı cam üzerinde üretilen ZnO nanotellerde dik ışık geliş açısıyla ölçülmüştür. ITO kaplı cam arkaplan etkisi spektraya yansıtılmamıştır. Aşılınmamış ve Al aşılı ZnO nanotellerin yasak enerji aralığı doğrudan bant aralıklı yarıiletken malzemeler için kullanılan $(\alpha hv)^2$ nin enerji ile değişimi eğrisinden elde edilmiştir. Şekil 4-73 (b)' de görüldüğü üzere, aşılınmamış ZnO nanotellerin bant aralığı yaklaşık 3.25 eV, Al ile aşılınmış nanotellerin bant aralığı ise yaklaşık 3.02 eV' dir. Alüminyum ile aşılamanın ZnO nanotellerin bant aralığını azalttığı görülmektedir. Bu sonuç literatürdeki çalışmalarla paralellik göstermektedir. (E. Bacaksiz et. al. "Structural, optical and electrical properties of Al-doped ZnO microrods prepared by spray pyrolysis", Thin Solid Films, 518, 4076, 2010).

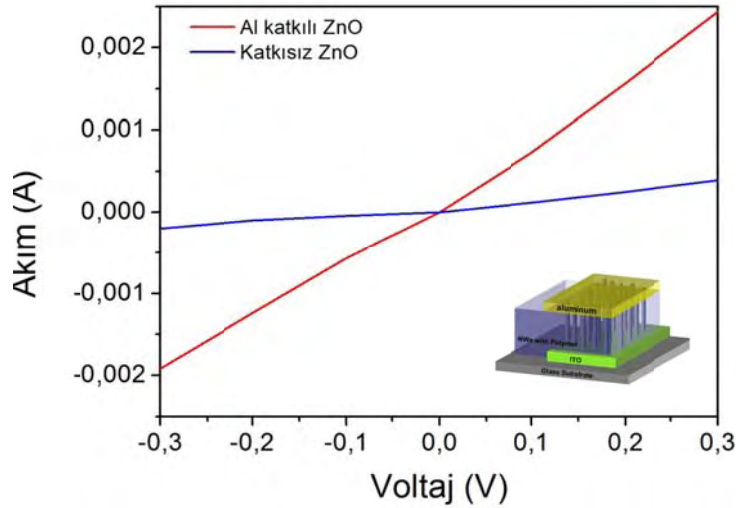
Aluminyumun ZnO' nun iletkenliğine etkisini incelemek üzere, aşılınmamış ve Al aşılı ZnO nanoteller ITO kaplı cam üzerinde üretilmiştir. Daha sonra, ZnO nanotellerin arası yalıtkan polimer ile doldurulmuştur. Bu işlem, daha önce de belirtildiği gibi nanotellerin iletkenliklerinin ölçümleri sırasında cihazın kısa devre yapmasını engellemek için uygulanmaktadır. Yalıtkan polimer olarak polistiren (PS, Mw ~ 280,000) kullanılmıştır. Polimerler tolüen içerisinde çözülerek (50 g/L) nanoteller üzerine 6 kez döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Her kaplama arasında numuneler 120°C' de 10 dakika tavlınmış, 20 dakika UV ışımaya tabi tutulmuştur. Bu şekilde üretilen numunelerin SEM görüntüleri Şekil 4-74' te verilmektedir.



Şekil 4-74 Araları yalıtkan polimer (PS) ile kaplanmış (a) aşılammış, (b) 1 mM Al asetat eklenerek üretilmiş ZnO nanoteller. Büyütmeler 40000X.

Nanoteller arasında kaplanan polimerin yalıtkan olması ve nanotel uçlarını da kapatması sebebiyle önceden belirtildiği gibi tellerin uçlarındaki polimerler oksijen plazma ile yakılarak ortadan kaldırılmıştır.

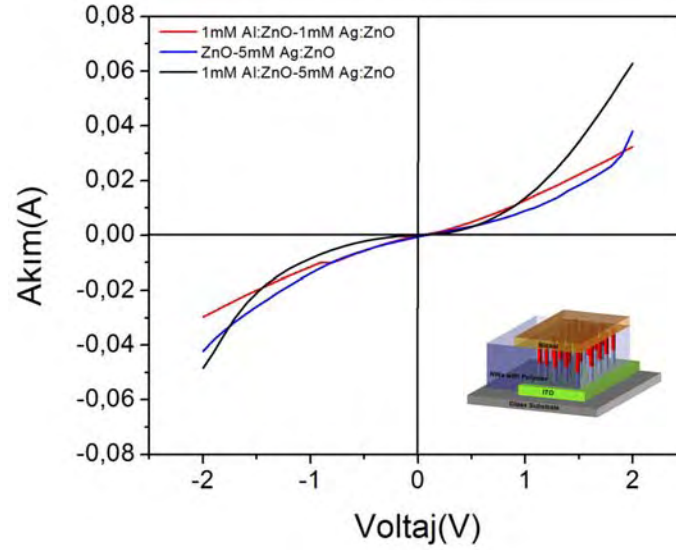
Oksijen plazma ile yakma işleminden sonra, nanotellerin üzerine termal buharlaştırma sistemi ile 100 nm kalınlığında alüminyum üst kontak kaplanmıştır. Aşılammış ve Al aşılı ZnO nanotellerden elde edilen akım-voltaj karakteristikleri Şekil 4-75' te verilmektedir. Üretilen cihazların taslağı içresimde görülmektedir. Ölçümler 3 ayrı numuneden, herbir numunede 10 ayrı noktadan alınmış, genel eğilimi göstermektedir.



Şekil 4-75 Aşılammış ve Al aşılı ZnO nanotellerin I-V eğrisi.

Şekil 4-75' teki I-V datası incelendiğinde, Al aşılı ZnO nanotellerin dirençlerinin daha düşük, dolayısıyla iletkenliklerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. 2 µm uzunluğundaki nanotellerin aşılınmamış halde dirençleri 1360 Ω iken Al ile aşılama sonucu bu değer 147 Ω' a kadar düşmüştür. Bu sonuçlar literatürden edinilen bilgilerle uyum göstermekte, iletkenlik artışının, iç yapıdaki Al varlığının sonucu olduğu düşünülmektedir (C.H. Hsu et. al. "Synthesis and conductivity enhancement of Al-doped ZnO nanorod array thin films", Nanotechnology, 21, 285603, 2010"). Bu konudaki çalışmalarımız devam etmektedir.

ZnO nanotellerin hidrotermal yöntemle aşılınması çalışmaları kapsamında yapılan deneyler ve literatürden edinilen bilgiler doğrultusunda, daha öncede belirtildiği gibi p-tipi aşılama işlemine gümüş kullanılarak devam edilmiştir. Elektriksel ölçümlerin elde edilebilmesi için, ITO kaplı cam üzerinde n-tipi aşılınmamış ZnO nanoteller ile p-tipi Ag aşılı nanoteller, monolitik p-n bağlantı yüzeyleri oluşturulacak şekilde üretilmiştir. Bu yapı, ZnO çekirdek parçacıkları ile kaplı ITO/cam altlıkların 1,5 saat standart üretim çözeltisinde ve hemen sonrasında, Ag asetat eklenmiş yeni bir çözeltide 1,5 saat daha bekletilmesiyle üretilmiştir. Nanotellerin araları yalıtkan polimer ile doldurulmuş, oksijen plazma ile nanotel uçları açılmış ve p-tipi ZnO ile ohmik kontak oluşturan Ni (10nm) - Au (110nm) üst kontak termal evaporasyon yöntemiyle kaplanmıştır. Ayrıca, yapılan ölçümler doğrultusunda Al' nin ZnO iletkenliğini arttırması sebebiyle p-n eklemesinin n-tipi kısmı Al aşılı ZnO şeklinde üretilmiştir. Elde edilen örneklerin I-V eğrileri Şekil 4-76' daki gibidir. Üretilen cihazların taslağı içresimde görülmektedir.



Şekil 4-76 Monolitik p-n bağlantı yüzeyleri şeklinde üretilen ZnO nanotellerin I-V eğrileri.

Şekil 4-76' da görüldüğü gibi üretilen cihazların hiçbirinden rektifikasyon alınamamıştır. 2V' da yaklaşık 30 - 40 mA' lik akım okunmaktadır. Benzer yapılarda tek bir nanotelden yaklaşık 20 nA (B. Pradhan et al. "Rectifying junction in a single ZnO vertical nanowire" Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 233109), civa elektroduyla birkaç nanotelden yaklaşık 4 μ A (K. Mohanta et al. "Diode Junctions in Single ZnO Nanowires as Half-Wave Rectifiers" J. Phys. Chem. C 113 (2009) 18047) ölçülmüştür. Üretilen nanotellerin yoğunlukları ve üst kontak metalinin çapı düşünüldüğünde elde edilen akım değeri bir miktar fazla gibi görünmektedir. Nanotellerin araları yalıtkan polimerle kaplı olsa bile üst kontak metalinin ITO kantağına ulaşarak cihazı kısa devre yaptırabileceği, her ne kadar Şekil 4-74' te böyle bir şeyin mümkün olamayacağı görünsede, düşünülebilir. Cihazlarda ölçülen akım değeri her ne kadar yüksek olsa da IV eğrisi lineer değildir. Dolayısıyla böyle bir ihtimal gözardı edilmiştir. Bir diğer ihtimal aşılana atomlarının aktivasyonu ile ilgilidir. Nanotellerin araları yalıtkan polimer ile doldurulduğu için cihazların tavlama mümkün olamamaktadır. Tavlama yapılamamasıyla alakalı olarak ohmik kontak formasyonu engelleniyor olabilir. Bu konuda çalışmalarımız devam etmektedir.

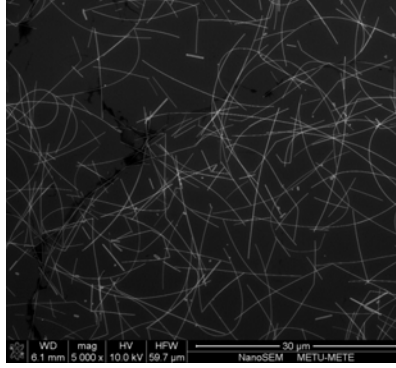
4.4 Hidrotermal Yöntemle Üretilen ZnO Nanotellerin UV Fotodedektör Olarak Kullanılması

Fotodedektörlerin üretimi proje teklifindeki B planını oluşturmaktadır. P-tipi aşılamanın başarılı olmaması halinde üretimleri öngörülmüştür. Fotodedektör ve LED cihaz yapıları birbirlerine çok benzer olduğu için kolaylıkla üretilip, optoelektronik ölçümleri yapılmıştır. Projenin bu bölümünde çözelti temelli ve şeffaf UV fotodedektörlerden bahsedilecektir.

4.4.1 Ag/ZnO Nanotel UV Fotodedektör

ZnO' nun ultraviyole (UV) ışığa karşı hassasiyeti onun UV dedektör olarak kullanılmasına olanak sağlamıştır. Bu çalışmada gümüş nanotellerin cam altlık üzerine kaplanarak şeffaf ve iletken elektrot olarak görev yapması sağlanmış ve sadece çinko oksit UV ışığa karşı tepkisini ölçebilmek için yaklaşık 30 µm'lik bir aralık oluşturulmuştur. Ardından hidrotermal yöntemle ZnO nanoteller gümüş nanoteller üzerinde büyütülerek dedektörler üretilmiştir.

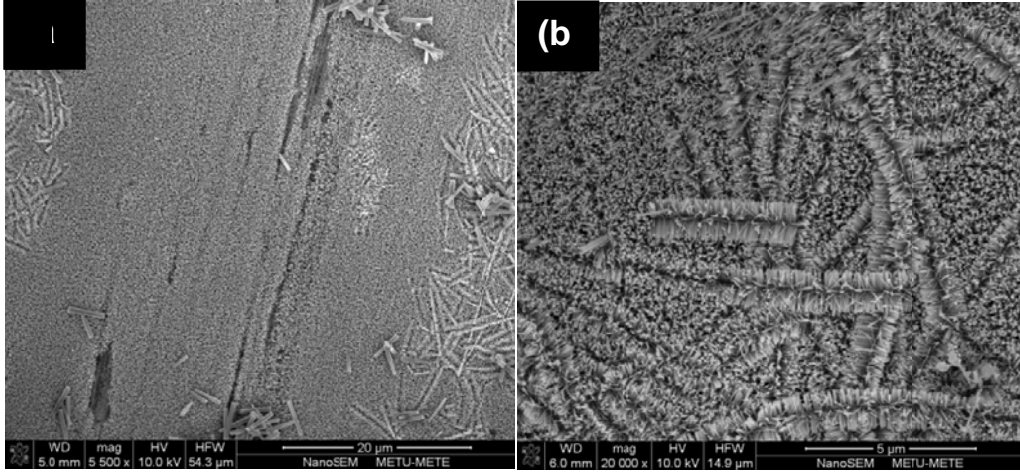
Üretilen dedektörlerde iletken kontak olarak kullanılan gümüş nanoteller polyol yöntemiyle üretilmiştir [Coşkun et. al., 2011]. Gümüş nanoteller santrifüj ile saflaştırıldıktan sonra etanol içerisinde dağıtılarak süspansiyon oluşturulmuştur. Daha sonra bu nanoteller sprey kaplama yoluyla cam altlıklar üzerine kaplanmıştır. Elde edilen kaplamaların düzlemsel direnci 5Ω/ iken görünür ışığa karşı şeffaflıkları ise %80 civarındadır. Yüzeylerinde mekanik yolla 30 µm' lik aralıklar (gap) oluşturulmuştur. Şekil 4-77' de üretilen gümüş nanotel kaplamanın SEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4-77 Gümüş nanotel kaplamanın SEM görüntüsü.

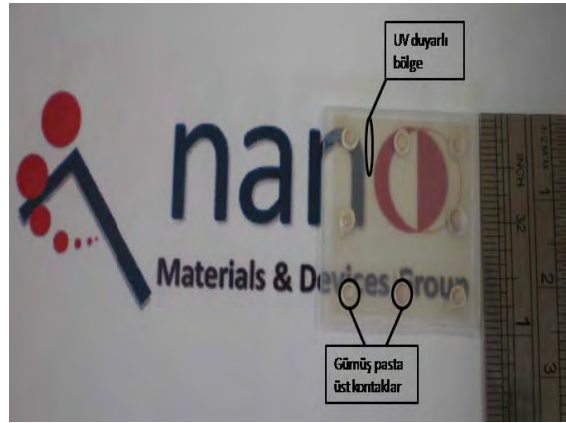
UV fotodedektör üretimi sırasında katkısız ve Al katkılı ZnO nanoteller, Ag nanotel kaplamada açılan aralıkta büyütülmüştür. Katkısız ZnO nanotellerin yanısıra, aşılama ile ZnO kafesine girmesi beklenen Al' nin, ZnO' nun iletkenliğini arttıracığı düşünülerek, Al katkılı nanoteller fotodedektör üretiminde kullanılmıştır.

Ag nanoteller arası boşluklarda katkısız ZnO nanoteller eşit molaritede (20mM) çinko asetat dihidrat ve HMTA içeren çözeltiler kullanılarak 90°C' de 120 dakikada üretilmektedir. ZnO nanotellerin Al ile aşılması sırasında, 19 mM Zn asetat ve 20 mM HMTA ile hazırlanan büyüme çözeltisi içerisinde 1 mM Al asetat eklenerek üretim gerçekleştirilmiştir. Şekil 4-78' de elde edilen aralıkta üretilen ZnO nanotellerin SEM görüntüsü verilmektedir. ZnO nanoteller sadece aralıkta değil; gümüş nanotellerin ve gümüş nanoteller arasındaki boş yüzeyde de büyümüştür. Şekil 4-78' deki SEM fotoğrafından görüleceği üzere gümüş nanoteller arasında büyüyen ZnO nanoteller yüzeye dik şekilde büyürken, Ag nanoteller üzerindeki ZnO nanoteller her yöne doğru büyümüştür. Boşluk dışındaki bölgelerde elektriksel iletim Ag nanoteller aracılığı ile olduğu için, bu bölgelerde ZnO nanotellerin varlığı sorun teşkil etmemektedir.



Şekil 4-78 a) Aralıkta büyüyen ZnO nanotellerin SEM görüntüsü. b) Yüzeyde kaplı olan Ag nanoteller üzerinde büyüyen ZnO nanoteller.

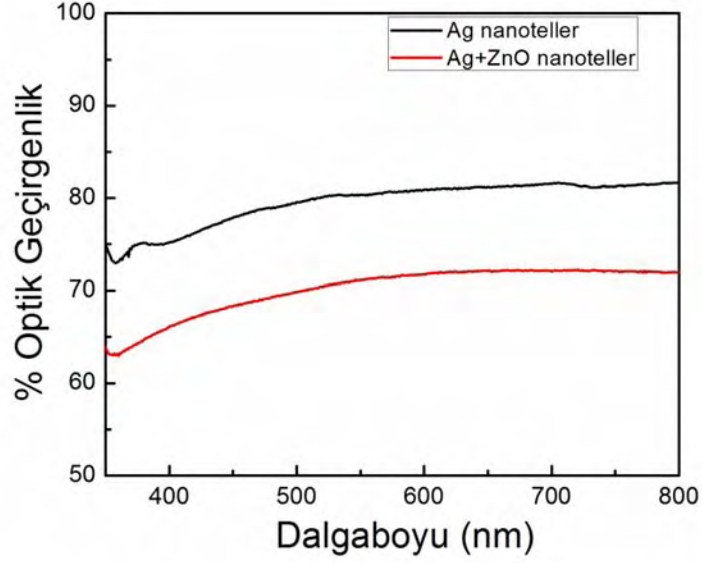
Ag nanoteller arası oluşturulan boşluklardaki ZnO nanotellerin UV hassasiyeti ölçümünü kolaylaştırmak için ZnO nanotelleri üretmeden önce Ag nanoteller üzerine gümüş pasta konulmuştur. Şekil 4-79' da yaklaşık 2.5 cm \square 2.5 cm lik bir numune üzerinde 8 ayrı şeffaf dedektör oluşturulabildiği görülmektedir.



Şekil 4-79 Üretilen UV fotodedektörün dijital fotoğrafı.

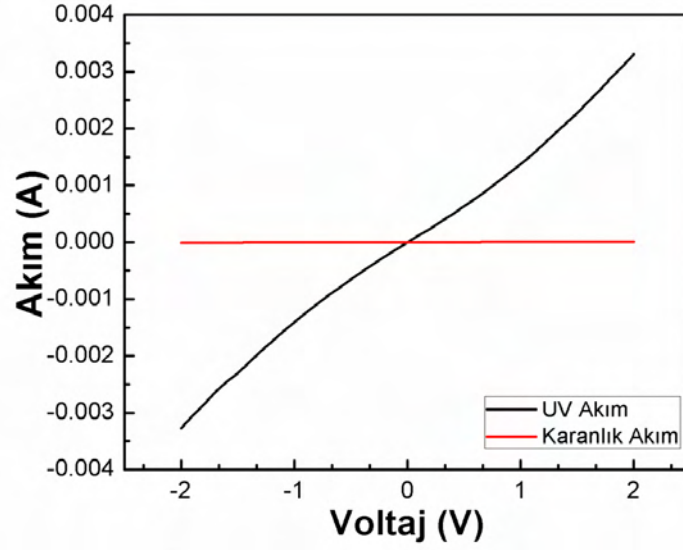
Ag ve ZnO nanotellerin görünür ışığa karşı şeffaflıkları, transparan dedektör üretimi için önemlidir. Ag nanotellerin kaplanması sonucu görünür ışık bölgesinde % 80 civarı olan optik geçirgenliğin ZnO nanoteller üretildikten sonra % 70'e düştüğü ölçülmüştür.

Şekil 4-80' de üretilen dedektörlerin dalgaboyuna karşı optik geçirgenliği grafiği verilmiştir.



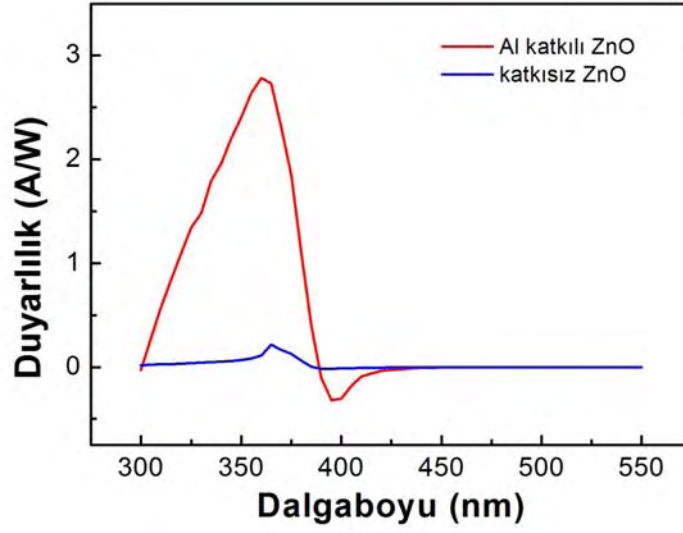
Şekil 4-80 Ag nanotellerin ve UV dedektörlerin optik geçirgenlik grafiği.

Üretilen UV dedektörlerin karakterizasyonu için akım-voltaj (I-V), akım/güç' e karşılık dalga boyu, sabit dalga boyu ve güçte duyarlılık ölçümleri yapılmıştır. Ölçümlerde 365 nm dalgaboyu ile 6 watt gücündeki taşınabilir UV lambası kullanılmıştır. Şekil 4-81' de üretilen UV dedektörün I-V eğrisi görülmektedir. Karanlıkta dedektörün direncinin çok yüksek olmasından dolayı maksimum akım 10 μ A iken; UV ışık altında direncin azalmasıyla akım 3.3 mA' e kadar çıkabilmektedir.



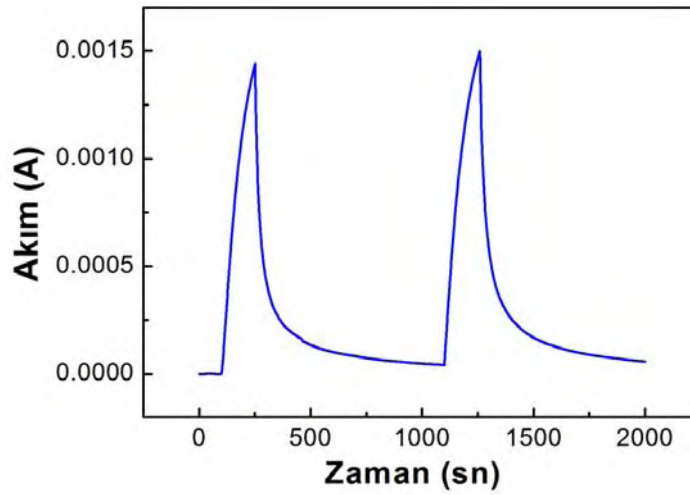
Şekil 4-81 Ag/ZnO UV fotodedektörün I-V eğrisi.

Akım/Güç spektral ölçümü fotodedektörlerin performansını göstermesi açısından önemli bir parametredir. Şekil 4-82' de katkısız ve Al katkılı Ag/ZnO UV fotodedektörlerin A/W'ye karşılık dalgaboyu grafiği görülmektedir. Katkısız ZnO kullanılan dedektörün duyarlılığı Al katkılı ZnO kullanılan dedektörlere göre oldukça düşük olmakla birlikte her iki dedektör de yaklaşık 365 nm' de pik vermişlerdir. İki grafikte de pikten hemen sonra negatif dataların olduğu görülmektedir. A/W' a karşılık dalgaboyu sonuçları monokromatör ve Keithley 2400 kullanılarak 300-550 nm arasında 5 nm artırılarak ölçülmüştür. Karanlıkta ölçülen akım değeri, ışıkta ölçülen akım değerinden çıkarılarak son elde edilen akım değerini vermektedir. 365 nm ışık altında elektronların uyarılma etkisi ışık kapatıldığında halen devam etmekte, karanlık ve aydınlık akım değerleri farkı bu yüzden bir süreliğine negatif çıkmaktadır.



Şekil 4-82 Katkisız ve Al katkılı Ag/ZnO UV dedektörlerin duyarlılığa karşılık dalgaboyu grafiği.

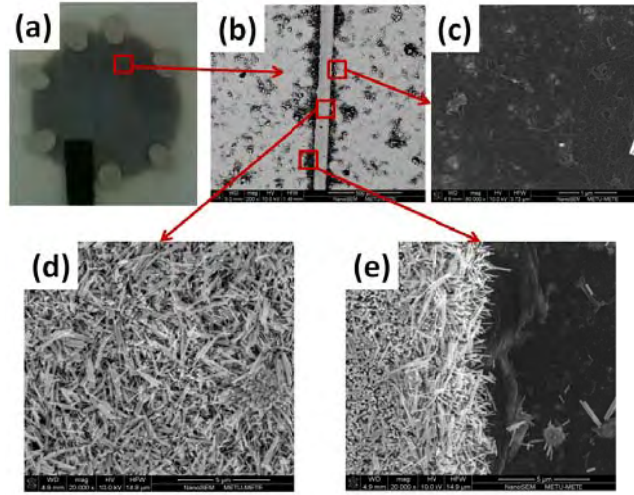
Şekil 4-83' teki grafikte dedektörlerin sabit voltaj (2V) altında UV ışığa karşı duyarlılığı gösterilmektedir. Ölçüm karanlıkta başlatılmış ve 100 sn bekleldikten sonra UV ışık açılmıştır. Yaklaşık 150 sn sonra akım 1.5 mA seviyesine ulaştığında UV lamba kapatılmıştır. Işık kapatıldıktan yaklaşık 250 sn sonra dedektörden geçen akım seviyesi 150 μ A seviyesine düşmüştür. Ölçüm tekrarlanarak devamlılık gözlenmiştir.



Şekil 4-83 Al katkılı Ag/ZnO UV dedektörlerin duyarlılık grafiği.

4.4.2 SWCNT/ZnO UV Fotodedektör

İletken ve şeffaf bir diğer elektrot olarak laboratuvarımızda halihazırda üretilen karbon nanotüp elektrotlar kullanılmış ve ZnO nanoteller ile bir diğer fotodedektör yapısı irdelenmiştir. Buradaki amaç yine çözelti esaslı yöntemlerle şeffaf, esnek fotodedektörlerin üretilmesidir. Üretilen fotodedektörün dijital fotoğrafı ve çeşitli bölgelerine ait SEM görüntüleri Şekil 4-84' te verilmiştir.

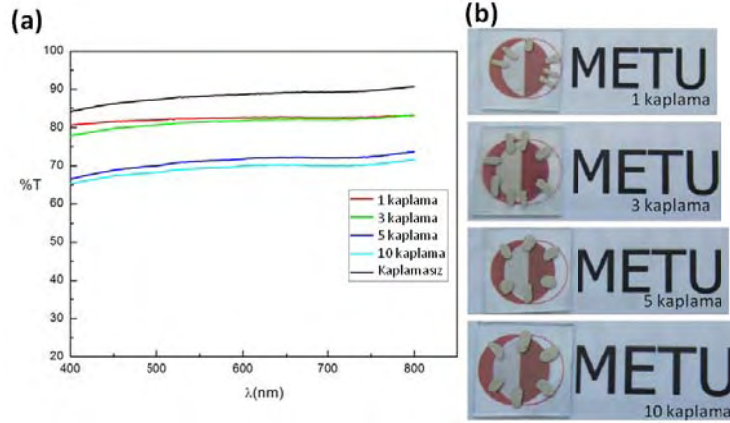


Şekil 4-84 (a) Üretilen UV fotodedektörün dijital fotoğrafı. (b) Açılan kanalın SEM görünümü. (c) Kanalın yanındaki boşlukta SWCNT ince filmin görünümü. (d) SWCNT ince film arasında açılan tünelde büyütülen ZnO nanotellerin SEM görüntüsü. (e) Kanal ve elektrot arasındaki boşluğun SEM görüntüsü.

UV fotodedektör üretiminin ilk aşamasında tek duvarlı karbon nanotüplerin (SWCNT) cam ya da PET üzerinde ince film oluşturması yer almaktadır. Bu işlem için öncelikle 2 mg/ml SWCNT, sodyum dodesil sülfat (SDS) ile DI su içinde tip sonikatör aracılığıyla dağıtılmıştır. Daha sonra SDS ile dağıtılmış süspansiyon MCE (Mixed Cellulose Ester) membran aracılığıyla cam ya da PET altlıklar üzerine kaplanmıştır. Hazırlanan örnekler ağırlık altında kurutulduktan sonra aseton ve isopropanol aracılığıyla membranlar eritilerek yok edilmiştir. SWCNT ince film kaplı cam ve polietilen teraftilat (PE)T örnekler iletkenliklerini artırmak için 3 saat süre ile nitrik asite (HNO_3) (65%) tabi tutulmuştur. Bu işlem sonucunda %83 optik geçirgenliğe sahip ince filmlerin dirençleri $100 \Omega/$ olarak ölçülmüştür.

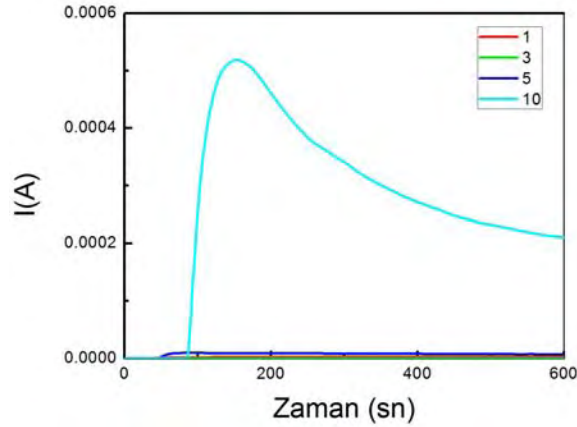
İnce filmler cam ve PET yüzeylere kaplandıktan sonra neşter aracılığıyla kanallar oluşturulmuştur. ZnO nanoteller açılan bu kanallarda üretilmiştir. ZnO nanotel oluşturmak için önce çekirdek kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Çekirdek kaplama işlemi, ZnO nanotel yoğunluğunun ışıl tepkisi üzerine etkisini incelemek üzere 1, 3, 5 ve 10 kez tekrarlanmıştır. Her bir kaplama arasında örnekler çözücünün uçup geriye sadece ZnO çekirdeklerinin kaldığından emin oluncaya kadar 100°C' de kurutulmuştur.

Üretim çözeltisi DI su içerisinde eşmolaritede (25 mM) çinko asetat dihidrat ve HMTA çözdürülerek oluşturulmuştur. Çekirdek tabakası kaplı örnekler bu çözeltiliye daldırılarak nanotel üretimi 2 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Numuneler DI su ile temizlenmiş azot gazı ile kurutulmuştur ve UV ışığına verdikleri tepki ölçülmeye başlanmıştır. Bu ölçümler ışık altında ve kapatıldıktan sonra zamana bağlı akım değişimini ve akım-voltaj değerlerinin değişimini kapsamaktadır. Ayrıca üretilen cihazların optik geçirgenlikleri de incelenmiştir ve Şekil 4-85 (a)' da verilen grafikte SWCNT ince film üzerine 1,3,5 ve 10 sefer kaplanan çekirdek tabakası üzerine üretilen ZnO nanotellerin UV-VIS geçirgenlikleri görülmektedir. ZnO nanotel üretilmemiş olan örneğin geçirgenliği en yüksekken çekirdek kaplama sayısı arttıkça geçirgenlik düşmektedir. Bu durumun nanotel yoğunluğu arttıkça iç yansımaların artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Fakat 10 kaplamada dahi cihazın optik geçirgenliği geçirgenliğinin %85' ten yüksek olduğu görülmektedir. Şekil 4-85 (b)' de de bu örneklerin dijital fotoğrafları verilmiştir ve en düşük ışıl geçirgenliğe sahip örneğin bile altındaki yazıları engellemeyecek kadar şeffaf olduğu görülmektedir.



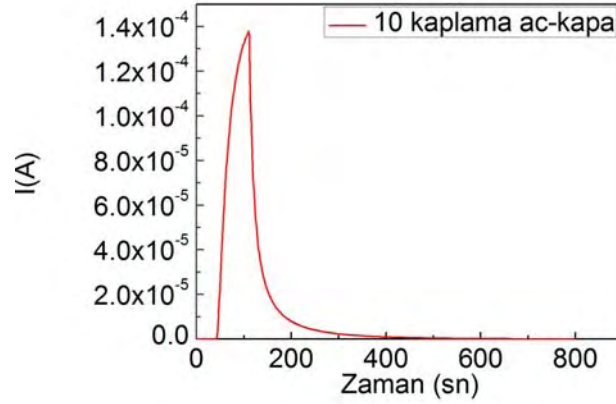
Şekil 4-85 (a) SWCNT ince film üzerine değişik yoğunluklarda üretilen ZnO nanoteller ile elde edilen fotodedektörlerin UV-VIS grafiği. (b) Bu fotodedektörlerin dijital fotoğrafları.

ZnO UV fotodedektörler genel olarak oksijen molekülünün yüzeye emilimi ve geri salınımına dayalı çalışmaktadırlar. Karanlıkta oksijen molekülleri ZnO nanotel yüzeylerine tutunur. Bu durum oksijen moleküllerinin ZnO nanotellerde bulunan serbest elektronlarla birleşerek $[O_{2(g)}+e^- \rightarrow O_{2(ad)}^-]$ taşıyıcı yoğunluğunu düşürmesinin yanı sıra yüzeyde kıtlık bölgeleri oluşturarak geriye kalan serbest elektronların hareketini de yavaşlatır. Yüksek yüzey-hacim oranı yüzünden oksijen molekülleri ZnO nanotellerin iletkenliğini bir hayli düşürür. UV ışınması altında electron- hole çiftleri oluşur $[h\nu \rightarrow e^-+h^+]$. Işıkla ortaya çıkan bu taşıyıcılar, ZnO nanotellerin taşıyıcı yoğunluğunu arttırdığı için iletkenliği anında artırır. Hemen ardından holler yüzeye ulaşır ve O_2^- tarafından tutulan elektronlarla birleşerek oksijen molekülünün geri salınımına sebep olur $[O_{2(ad)}^- + h^+ \rightarrow O_{2(g)}]$. Kalan eşleşmemiş elektronlar ana taşıyıcı haline gelir ve tekrar bir oksijen molekülü tarafından tutulana kadar akıma katkıda bulunur. Eşleşmemiş elektronların sayısı oksijen moleküllerinin soğurulması ve salınımı bir dengeye ulaşınca kadar artmaya devam eder ve bu durum UV ışığı altında doyum noktasına kadar azar azar bir akım artışına sebep olur. Şekil 4-86' da bu doyum noktasının 10 defa çekirdek kaplanmış numune için 152 saniye olduğu görülmektedir. Işık altında bekleme aşamasının sonunda hol yoğunluğu elektron yoğunluğunun çok çok altında kalır. UV ışığı kapandığında holler elektronlarla birleşmesine rağmen geriye bir yığın serbest elektron kalır. Oksijen molekülleri yavaş yavaş yüzeye tutunmaya ve bu serbest elektronları yakalamaya başlar. Bu durum ışık kapatıldıktan sonra Şekil 4-86' da görülen akım düşüşünün yavaşlığına sebep olur [Li et al 2009].



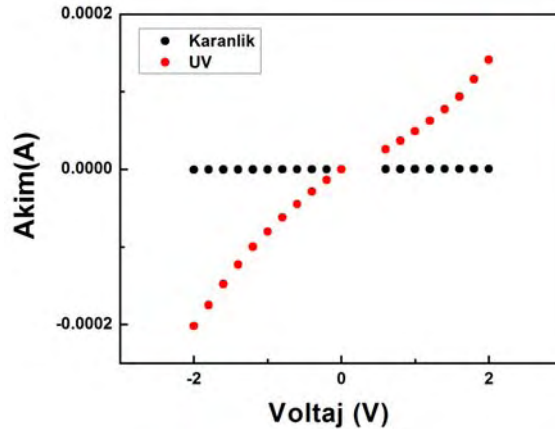
Şekil 4-86 1,3,5 ve 10 sefer çekirdek kaplanmış SWCNT elektrot üzerinde üretilen ZnO nanotellerin UV ışınması altında zamana bağlı olarak akım değerlerinin değişimi.

Şekil 4-866' da verilen grafiğe bakıldığında çekirdek kaplama sayısı arttıkça UV ışınması altında iletkenliğin arttığı görülmektedir. Bunun sebebinin çekirdek yoğunluğuna bağlı olarak ZnO nanotel yoğunluğunun da artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Daha çok ZnO nanotelin daha çok elektron kaynağı anlamına geldiği düşünülürse bu durum doğrulanmaktadır. Şekil 4-877' de 10 kaplama yapılmış numunenin UV ışığı açılıp 110 saniye sonra kapatıldığında verdiği tepki görülmektedir daha önce bahsedildiği gibi dedektörün ışık açılmadan önceki haline dönmesi zaman almaktadır.



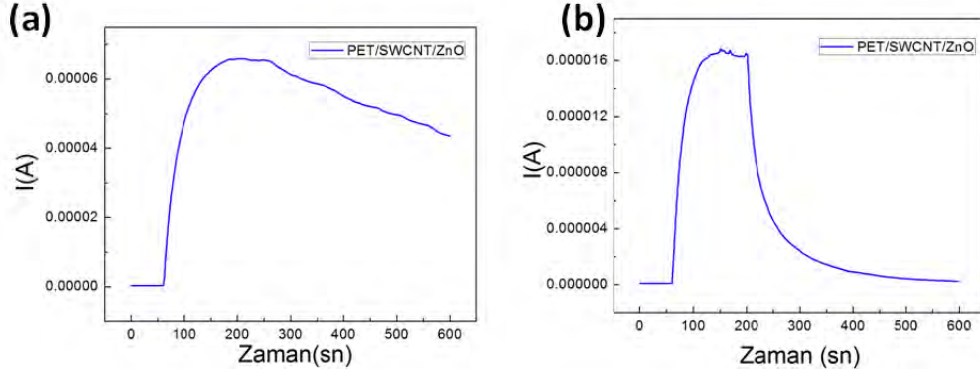
Şekil 4-87 10 sefer çekirdek kaplanmış SWCNT elektrot üzerinde üretilen ZnO nanotellerin UV ışığı açılıp kapatıldıktan sonra zamana bağlı olarak akım değerlerinin değişimi.

Şekil 4-88' de 10 sefer çekirdek kaplama sonucu elde edilen cihazın karanlıkta ve UV ışığı altında akım-voltaj değişimi görülmektedir. Karanlıkta var olan iletkenlik ışık açıldığında oluşan iletkenlikle kıyaslandığında yok denecek kadar azdır. Bu durum 1,3 ve 5 sefer çekirdek kaplanan cihazlardada da aynıdır.



Şekil 4-88 10 sefer çekirdek kaplanmış SWCNT elektrot üzerinde üretilen ZnO nanotellerin karanlıkta ve UV ışığı altında akım-voltaj değişimi.

Esnek fotodedektör denemesi için PET üstünde üretilen örneklerin de UV ışığına tepki gösterdiği görülmüştür. Şekil 4-89(a)' da PET üzerindeki ZnO nanotellerin UV ışığı altında 243 saniye sonunda doyum noktasına ulaştığı görülmektedir. Şekil 4-89 (b)' de ise aynı örneğin UV ışığı açılıp kapatıldıktan sonra zamana bağlı akım değişimi görülmektedir. Yine açıklanan sebepler dolayısıyla cihazın ışık açılmadan önceki haline geri dönüşü yavaş olmaktadır.



Şekil 4-89 (a) 10 sefer çekirdek kaplanmış PET üstünde bulunan SWCNT elektrot üzerinde üretilen ZnO nanotellerin UV ışığı altında (b) açılıp kapatıldıktan sonra zamana bağlı olarak akım değerlerinin değişimi.

5 SONUÇLAR

Bu proje kapsamında öncelikli olarak hidrotermal yöntemle üretilen ZnO nanotelleri optik açıdan aktif bileşen olarak kullanan çevreye duyarlı, enerji tasarrufu sağlayan LED'lerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda öncelikli olarak hidrotermal yöntemle üretilen ZnO nanotellerin üretim parametreleri belirlenmiştir. Parametreler belirlenirken ZnO çekirdek yoğunluğunun, kullanılan çinko tuzunun, üretim zamanının, çözelti sıcaklığının, çözelti konsantrasyonunun ve çözelti konsantrasyon oranının ZnO nanotel morfolojisine olan etkileri incelenmiştir. Bu incelemeler sonucunda, en yüksek en-boy oranına sahip ZnO nanotellerin çinko asetat dihidrat tuzuyla üretilebildiği tespit edilmiştir. Ayrıca, ZnO nanotel uzunluğunun üretim zamanı ve büyütme çözeltisi konsantrasyonu ile kontrol edilebildiği gözlenmiştir. Optimum üretim sıcaklığı 90°C olarak belirlenmiştir.

Daha sonra kontrollü deneylerle üretim parametreleri belirlenen ZnO nanoteller ve p-tipi yarıiletken polimerler kullanılarak kompozit LED'ler oluşturulmuştur. Kompozit LED üretimi için çeşitli polimerler ve polimer harmanları farklı üretim parametreleriyle denenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda ZnO nanotel aralarına doldurulan PF ve MEH-PPV p-tipi yarıiletken polimerlerinden olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Bu iki polimerle üretilen LED'lerin yapısal, elektronik ve optik karakterizasyonları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlarda kompozit cihazların, ZnO nanotellerin bant kenarı ve hata emisyonları ile p-tipi polimerlerden kaynaklı emisyonlarla birleşmesiyle beyaz ışığa yakın bir ışımaya yaptığı görülmüştür.

ZnO nanotellerin belirlenen büyüme parametreleri gözönünde bulundurularak üretim aşamasında aşılama çalışmaları yapılmıştır. Aşılama işlemi için çeşitli geçiş metali tuzları kullanılmıştır ve asetatlı tuzların kullanılmasına karar verilmiştir. Bu tuzların büyüme çözeltisi içerisinde çözünüp, metal atomlarının ZnO kafesine girmesi beklenmiştir. Aşılama işlemi için kullanılan geçiş metallere Cu manyetik özellikler, Al iletkenlik artırımı, Ag ve Li p-tipi aşılama için tercih edilmiştir. Yapılan yapısal karakterizasyon yöntemleri sonucunda ZnO yapısında aşılama sırasında kullanılan metallerin varlığı tespit edilmiştir. Fakat, elektriksel ölçümler sonucu üretilen tek tip bağlantı yüzeyli cihazlardan rektifikasyon alınamamıştır.

Bunların yanı sıra projenin B planında yer alan hidrotermal yöntemle üretilen ZnO nanotellerin UV fotodedektör olarak kullanılması üzerine de çalışmalar yapılmıştır. Üretimi tamamen çözelti tabanlı gerçekleştirilen şeffaf fotodedektörlerin UV ışığına tepkileri ölçülmüştür. Cihazların UV ışığına verdiği tepkinin çekirdek kaplama sayısı ve Al katkılama ile değişimi incelenmiştir. Bu incelemeler sonucunda çekirdek kaplama sayısını artırmanın ve Al katkılamanın UV ışığı altında elde edilen akım değerini artırdığı gözlenmiştir.

Projenin bitirilmesi ile laboratuvarımızda ZnO nanotellerin hidrotermal yöntem ile üretilmesi ve aşılması konusunda oldukça fazla bilgi birikimi oluşmuştur. Ayrıca, aynı şekilde optoelektronik cihazların üretilmesi konusunda da laboratuvarımız etkin ve tecrübeli bir konuma gelmiştir. Bundan sonraki çalışmalarımızda, bu projede adımları atılan konular daha detaylı şekilde incelenecektir. Bunlardan birincisi ve belki de en önemlisi ZnO nanotellerin aşılı olarak üretilmesidir. Aşılama bakır, oda sıcaklığında ferromanyetik özellikler gösteren nanotellerin üretimine olanak verdiği için oldukça önemlidir. Bu husus detaylı şekilde incelenecektir. Bir diğer çalışma konusu alüminyum aşılamanın nanotellerin iletkenliğini artırması üzerine olacaktır. Alüminyum aşılı nanotellerin iletkenlikleri daha detaylı şekilde incelenecektir. Bir diğer çalışma konusu ise gümüş aşılamanın daha detaylı irdelenmesidir. Altlık yüzeyine dik hizalanmış nanoteller ile Hall-Effect ölçümleri gerçekleştirilememiştir. Bu husus literatürde de gündeme getirilmiş ve nanotellerde böyle bir ölçümün yapılamayacağına altı çizilmiştir. Çok miktarda aşılı nanotelin altlık yüzeyden kaldırılıp toz haline getirdikten sonra preslenmesi ile üretilen pelletler bu problemi ortadan kaldırabilir. Bu hem gümüş hem de alüminyum aşılama için geçerlidir. Aşılama bir başka yaklaşım, aşılama metallerinin ZnO kafesinin neresinde oldukları ve miktarlarını bulmada yardımcı olabilecek Rietveld refinement yönteminin irdelenmesidir. Son olarak, daha sonraki çalışmalarımızda irdeleneceğimiz bir diğer nokta da ZnO nanotellerin farklı aygıtlarda kullanımı olacaktır. Bu aygıtlar güneş gözeleri, dokunmatik sensörler, gaz sensörleri olabilir.

KAYNAKÇA

Aoki T, Hatanaka Y, Look DC, "ZnO diode fabricated by excimer-laser doping", Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 3257.

Bacaksiz E, Aksu S, Yılmaz S, Parlak M, Altunbaş M, "Structural, optical and electrical properties of Al-doped ZnO microrods prepared by spray pyrolysis", Thin Solid Films 518, (2010), 4076

Coskun S, Aksoy B, Unalan HE "Polyol Synthesis of Silver Nanowires: An Extensive Parametric Study" *Cryst. Growth Des.*, (2011), 11

Djurisic AB, Leung YH "Optical Properties of ZnO Nanostructures" *Small* 2 (2006) 944.

Duan L, Lin B, Zhang W, Zhong S, Fu Z, "Enhancement of ultraviolet emissions from ZnO films by Ag doping", Appl. Phys. Lett. 88, (2006), 232110

Greene LE, Yuhas BD, Law M, Zitoun D, Yang P, " Solution grown zinc oxide nanowires", *Inorg. Chem.* 45 (2006) 7535.

Herng TS, Lau SP, Yu SF, Yang HY, Wang L, Tanemura M, Chen JS, "Magnetic anisotropy in the ferromagnetic Cu-doped ZnO nanoneedles", Appl. Phys. Lett. 90, (2007), 032509

Hsu CH, Chen DH, "Synthesis and conductivity enhancement of Al-doped ZnO nanorod array thin films", *Nanotechnology* 21,(2010), 285603

Huang ML, Mao S, Feick H, Yan H, Wu Y, Kind H, Weber E, Russo R, Yang P, " Room temperature ultraviolet nanowire nanolasers" *Science* 292 (2001) 189.

Kang HS, Ahn BD, Kim JH, Kim GH, Lim SH, Chang HW, Lee SY, "Structural, electrical, and optical properties of p-type ZnO thin films with Ag dopant", Appl. Phys. Lett. 88, (2006), 202108

Kim DC, Han WS, Cho HK, Kong BH, Kim HS, "Multidimensional ZnO light emitting diode structures grown by metal organic chemical vapor deposition on p-Si", Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 231901.

Li Y, Valle FD, Simonnet M, Yamada I, Delaunay JJ APPLIED PHYSICS LETTERS 94, (2009) 23110

Li X, Tan Y, Gessert TA, Perkins CL, Young D, DeHart C, Young M, Coutts TJ, "Chemical vapor deposition-formed p-type ZnO thin films", J. Vac. Sci. Technol. A 21 (2003) 1342.

Lupan O, Chow L, Ono LK, Cuenya BR, Chai G, Khallaf H, Park S, Schulte A, "Synthesis and Characterization of Ag- or Sb-Doped ZnO Nanorods by a Facile Hydrothermal Route", J. Phys. Chem. C, 114, (2010), 12401

Matsui H, Saeki H, Kawai T, Tabata H, Mizobuchi B, "N doping using N₂O and NO sources: From the viewpoint of ZnO", J. Appl. Phys. 95 (2004) 5882.

Mohanta K, Pal AJ, "Diode Junctions in Single ZnO Nanowires as Half-Wave Rectifiers" *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113

Nadarajah A, Word RC, Meiss J, Konenkamp R, "Flexible Inorganic Nanowire Light-Emitting Diode", Nano Lett. 8 (2008) 534.

Nizamoglu S, Mutlugun E, Özel T, Demir HV, Sapra S, Gaponik N, Eychmüller A, "Dual-color emitting quantum-dot-quantum-well CdSe-ZnS heteronanocrystals hybridized on InGaN/GaN light emitting diodes for high-quality white light generation" Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 113110.

Nizamoglu S, Zengin G, Demir HV, "Color-converting combinations of nanocrystal emitters for warm-white light generation with high color rendering index", Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 031102.

Ozgur U, Alivov YI, Liu C, Teke A, Reshchikov MA, Dogan S, Avrutin V, Cho SJ, Morkoc H, "A comprehensive review of ZnO materials and devices", J. Appl. Phys. 98, (2005) 041301.

Park CH, Zhang SB, Wei SH, "Origin of p-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective", Phys. Rev. B 66 (2002) 073202.

Park WI, Yi GY, "Electroluminescence in n-ZnO nanorod arrays vertically grown on p-GaN", Adv. Mater. 16 (2004) 8.

Park WI, Yi GC, Kim MY, Pennycook SJ, "ZnO Nanoneedles Grown Vertically on Si Substrates by Non-Catalytic Vapor-Phase Epitaxy" *Adv. Mater.* 14 (2002) 1841.

Pradhan B, Batabyal SK, Pal AJ "Rectifying Junction in a Single ZnO Vertical Nanowire" *Appl. Phys. Lett.* 89, (2006) 233109

Ryu YR, Kim WJ, White HW, "Fabrication of homostructural ZnO p-n junctions", *J. Cryst. Growth* 219 (2000) 419.

Sirringhaus H, "2nd Training Workshop on Flexible Displays", King's College, Cambridge, 29-30 March, 2007.

Sun XW, Huang JZ, Wang JX, Xu Z, "A ZnO Nanorod Inorganic/Organic Heterostructure Light-Emitting Diode Emitting at 342 nm", *Nano Lett.* 8 (2008) 1219.

Thomas MA, Cui JB, "Electrochemical Route to p-Type Doping of ZnO Nanowires", *J. Phys. Chem. Lett.*, 1 (7), (2010), 1090

Tsukazaki A, Ohtomo A, Onuma T, Ohtani M, Makino T, Sumiya M, Ohtani K, Chichibu SF, Fuke S, Segawa Y, Ohno H, Koinuma, H Kawasaki M, "Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO", *Nat. Mater.* 4 (2005) 42.

Unalan HE, Hiralal P, Rupesinghe N, Dalal S, Milne WI, Amaratunga GAJ, "Rapid Synthesis of Aligned Zinc Oxide Nanowires", *Nanotechnology* 19 (2008) 255608.

Vayssieres L., "Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions", *Adv. Mater.* 15 (2003) 464.

Wu JJ, Liu SC, "Low-Temperature Growth of Well-Aligned ZnO Nanorods by Chemical Vapor Deposition" *Adv. Mater.* 14 (2002) 215.

Wu ZF, Wu XM, Zhuge LJ, Chen XM, Wang XF, "Synthesis and magnetic properties of Cu doped ZnO nanorods via radio frequency plasma deposition", *Appl. Phys. Lett.* 93, (2008), 023103

Xiang B, Wang P, Zhang X, Dayeh SA, Aplin DPR, Soci C, Yu D, Wang D, "Rational Synthesis of p-Type Zinc Oxide Nanowire Arrays Using Simple Chemical Vapor Deposition" *Nano Lett.* 7 (2007) 323.

Xu WZ, Ye ZZ, Zeng YJ, Zhu LP, Zhao BH, Jiang L, Lu JG, He HP, Zhang SP, "ZnO light emitting diode grown by plasma assisted metal organic chemical vapor deposition", Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 173506.

Ye ZZ, Lu JG, Chen HH, Zhang YZ, Wang L, Zhao BH, Huang JY, "Preparation and characteristics of p-type ZnO films by DC reactive magnetron sputtering", J. Cryst. Growth 253 (2003) 258.

Zhao SL, Kan PZ, Xu Z, Kong C, Wang DW, Yan Y, Wang YS "Electroluminescence of ZnO nanorods/MEH-PPV heterostructure devices" Organic Electronics 11 (2010) 789

Zhuge F, Zhu LP, Ye ZZ, Ma DW, Lu JG, Huang JY, Wang FZ, Ji ZG, Zhang SB, "ZnO p-n homojunctions and ohmic contacts to Al-N-Co-doped p-type ZnO" Appl. Phys. Lett. 87, (2005) 092103.

EKLER

Proje kapsamında yapılan bilimsel yayınlar ve aktiviteler

Ek 1. *Yayın (SCI Science Citation core indeksli dergi)*

Elif Selen Ates, Husnu Emrah Unalan, "Zinc oxide nanowire enhanced multifunctional coatings for cotton fabrics", Thin Solid Films, DOI:10.1016/j.tsf.2011.10.073

Ek 2. *Yayın (SCI Science Citation core indeksli dergi)*

Mehmet Can Akgun, Yunus Eren Kalay, Husnu Emrah Unalan, "Hydrothermal Zinc Oxide Nanowire Growth Using Zinc Acetate Dihydrate Salt", Journal of Materials Research, DOI: 10.1557/jmr.2012.92

Ek 3. *Uluslararası kongre - Poster sunum*

E.S. Ates, H.E. Unalan, "Rapid Growth of Zinc Oxide Nanowires on Textiles", E-MRS 2011, Fransa.

Ek 4. *Uluslararası kongre - Poster sunum*

E.S. Ates, H.E. Unalan, "Zinc Oxide Nanowire Decorated Multifunctional Cotton Farbrics", NanoTR 7, Istanbul.

Ek 5. *Uluslararası kongre - Poster sunum*

A. Afal, H.E. Unalan, "Synthesis of Silver Doped Zinc Oxide Nanowires by Hydrothermal Method", NanoTR 7, Istanbul.

Ek 6. *Uluslararası kongre - Poster sunum*

A. Afal, H.E. Unalan, "Synthesis and Characterization of Silver doped Zinc Oxide Nanowires by Hydrothermal Method ", E-MRS 2011, Fransa.

Ek 7. *Uluslararası kongre - Poster sunum*

B. Aksoy, H.E. Unalan, "A Parametric Study Of Zinc Oxide Nanowires by Chemical Vapor Deposition Method", NanoTR 7, Istanbul.

**TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje No: 109M084
Proje Başlığı: Hidrotermal Yöntemle Üretilen Çinko Oksit Nanoteller ile Işık Yayan Diyotların Geliştirilmesi
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Yard. Doç. Dr. H. Emrah ÜNALAN Prof. Dr. Raşit TURAN Doç.Dr. Arcan F. DERİCİOĞLU Elif Selen ATEŞ Burcu AKSOY Ayşegül AFAL Mehmet Can AKGÜN
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Orta Doğu Teknik Üniversitesi Üniversiteler Mahallesi Dumlupınar Bulvarı, No: 1 Çankaya/ Ankara 06800
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 15/04/2010 – 15/04/2012
Öz (en çok 70 kelime) Bu çalışmada öncelikle çinko oksit nanoteller hidrotermal yöntemle üretilmiş, üretim parametrelerinin nanotel morfolojisine etkisi belirlenmiş, nanoteller üretim sırasında çeşitli geçiş metalleri ile aşılacaktır. Aşılı üretilen nanotellerin fiziksel özelliklerindeki değişim deneysel olarak ve analitik malzeme karakterizasyon teknikleri ile belirlenmiştir. Projenin ikinci aşamasında ise üretilen nanoteller ile ışık yayan diyotlar ve fotoalgılayıcılar üretilmiş ve özellikleri incelenmiştir. Işık yayan diyotların üretimi için nanoteller çeşitli yarıiletken polimerler ile kompozit yapısında kullanılmıştır.
Anahtar Kelimeler: çinko oksit, nanoteller, hidrotermal yöntem, ışık yayan diyotlar, fotoalgılayıcılar

[Fikri Ürün Bildirim Formu](#) Sunuldu mu?

Evet

Gerekli Değil

Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.

Projeden Yapılan Yayınlar:

Elif Selen Ates, Husnu Emrah Unalan, "Zinc oxide nanowire enhanced multifunctional coatings for cotton fabrics", Thin Solid Films, DOI:10.1016/j.tsf.2011.10.073

Mehmet Can Akgun, Yunus Eren Kalay, Husnu Emrah Unalan, "Hydrothermal Zinc Oxide Nanowire Growth Using Zinc Acetate Dihydrate Salt", Journal of Materials Research, DOI: 10.1557/jmr.2012.92

Ekte Bulunan "ARDEB Başarı Öyküsü Formu", "Kazanımlar" Bölümünde Belirtilen Kriterlere Göre Proje Çıktılarınızın Başarı Öyküsü Niteliği Taşıdığını Düşünüyorsanız "ARDEB Başarı Öyküsü Formu"nu doldurunuz.