

**GENİŞ BAND ARALIKLI ZnO’NUN
ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE TEK
KRİSTAL BÜYÜTÜLMESİ**

Harun GÜNEY

Y. Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Cevdet COŞKUN

2006

Her Hakkı Saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Y. LİSANS TEZİ

GENİŞ BAND ARALIKLI ZnO'NUN ELEKTROKİMYASAL
YÖNTEMLERLE TEK KRİSTAL BÜYÜTÜLMESİ

Harun GÜNEY

FİZİK ANABİLİM DALI

ERZURUM
2006

Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Y. Lisans Tezi

GENİŞ BAND ARALIKLI ZnO'NUN ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE TEK KRİSTAL BÜYÜTÜLMESİ

Harun GÜNEY

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Cevdet COŞKUN

Geniş ve direk band aralıklı ZnO ince filmi, büyütme parametreleri değiştirilerek Indium Tin Oxide (ITO) film üzerine elektrokimyasal işlemlerle büyütüldü. Yapılan denemeler sonucunda en kaliteli filmlerin, 0.1 molarlık $Zn(NO_3)_2$ çözeltisi kullanılarak, -0,9 V potansiyel altında 30 dk süreyle ve 5.2'lik pH değeri korunarak elde edildiği belirlendi. Bu şartların sağlandığı büyütme hücresi içerisinde O_2 gazı geçirilerek çözeltinin oksijence doymun olması ve dolayısı ile büyüme verimin artırılması sağlandı. Bu şartlar altında büyütülen filmler, tavlama işleminin numunenin optik ve yapısal özellikleri üzerindeki etkilerinin araştırılması için, $300^{\circ}C$ 'de 30 dk süreyle azot gazı (N_2) ortamında el yapımı bir tavlama fırını kullanılarak tavlandı. Tavlanan ve tavlamanmayan filmler üzerinde yapılan x-ışını kırınımı sonuçlarından, filmlerin (101) tercihli yönelime sahip oldukları ve tavlama işleminin (101) ve (100) piklerinin şiddetlerinde bir artışa sebep olduğu gözlemlendi. AFM ölçümleri, tavlama işleminin, büyütülen filmlerin yüzey morfolojileri üzerinde bir iyileşme olduğunu ortaya koydu. Soğurma ölçümlerinden ise tavlanan filmin yasak enerji aralığı 3,37 eV olarak ve tavlamanmayan filmin yasak enerji aralığı 3,23 eV olarak hesaplandı. Yapılan ısıtılma yöntemi ölçümleri ile tüm filmlerin n-tipi iletkenliğe sahip olduğu gözlemlendi.

2006, 50 sayfa

Anahtar Kelimeler: ZnO, Elektrokimyasal büyütme, Tavlama etkisi

ABSTRACT

Master of Science Thesis

SINGLE CRYSTAL GROWTH OF THE WIDE BAND GAP ZnO BY ELECTROCHEMICAL DEPOSITION

Harun GÜNEY

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Physics Department

Supervised by Assoc. Prof. Dr. Cevdet COŞKUN

ZnO thin films having wide and direct band gap were grown onto the conductive Indium Tin Oxide (ITO) substrates using electrochemical deposition technique, changing the growth parameters. The systematic studies have shown that the best quality films have been obtained under a potential of -0.9 V; a pH of 5.2 using a solution of 0.1 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ in 30 min. To pass oxygen gas through the solution during the growth process enhanced the growth rate and quality of the samples grown on ITO. An anneal at 300°C for 30 min under dry N_2 flow in a home-made furnace has been carried out in order to investigate the possible effect of annealing on the optical and structural characteristics of the samples. X Ray Diffraction (XRD) measurements which have been carried out on both the annealed and reference samples showed that all samples have grown with (101) preferred direction and annealing caused a increase in the peak intensities of (101) and (100) directions. Also, Atomic Force Microscopy (AFM) measurements have revealed that annealing process improved the surface quality of the samples. On the other hand, it has been observed from the absorption measurements that the band gap values of non-annealed and annealed samples were 3.23 and 3.37 eV, respectively. The conductivity type of the samples has been determined to be n-type by hot-probe measurements.

2006, 50 pages

Keywords: ZnO, Elektrochemical deposition, Annealing effect

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde yapılmıştır. Bu çalışmanın planlanması ve yürütülmesinde tecrübelerini ve bilgilerini esirgemeyen çok değerli hocam Sayın Doç. Dr. Cevdet COŞKUN'a en içten şükranlarımı arz ederim.

Çalışmalarım sırasında yapmış oldukları katkılardan dolayı Sayın Arş. Gör. Emre GÜR'e, XRD ölçümleri için K.T.Ü. Fizik bölümünde Sayın Yrd. Doç. Dr. Emin BACAKSIZ'a, elektrokimya hakkında her yardım talebimde bilgilerini esirgemeyen Kimya bölümünden Sayın Dr. Murat ALANYALIOĞLU'na ve AFM ölçüleri için Kimya bölümünden Sayın Dr. İlkay ŞİŞMAN'a teşekkür ederim.

Ayrıca Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Yusuf ŞAHİN ve tüm bölüm öğretim üyelerine teşekkürlerimi sunarım.

Harun GÜNEY

Temmuz 2006

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
1.GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1. ZnO	4
2.2. Elektrokimyasal Büyütme.....	6
2.2.1. Yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları	6
2.2.2. Referans elektrotlar.....	10
2.2.3. Potansiyometri uygulamaları.....	12
2.2.4. Kontrollü potansiyel cihazının çalışma prensibi.....	13
2.3. Soğurma Teorisi	14
2.4. Yapısal Karakterizasyon ve XRD Tekniği	18
2.4.1. Kristal yapıların incelenmesi ve difraksiyon	18
2.4.2. Karakteristik radyasyon.....	18
2.4.3. X-Işını difraksiyonu.....	19
2.4.3.a. Laue şartları.....	19
2.4.3.b. Bragg kanunu.....	20
2.4.4. X-Işınları difraktometresi.....	21
2.5. Atomik Kuvvet Mikroskobu.....	22
2.5.1. Uç ve denge çubuğu.....	24
2.5.2. Titreşim modu işlemi	25
2.5.3. Taramalı prop mikroskoplarının bazı tipik uygulamaları.....	26
2.6. Yarıiletkenin İletkenlik Tipinin Ölçülmesi	26
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	29
3.1. Elektrokimyasal Yöntemiyle Büyütme İşlemi Sürecinde İzlenilen Deneme Yanılgılar	29
3.2. Elektrokimyasal Büyütme İçin Gerekli Malzemelerin Hazırlanması.....	31
3.2.1. Çözeltinin hazırlanması	31
3.2.2. Büyütme işleminde kullanılan malzemelerin temizliği.....	32
3.2.3. Deney sisteminin kurulması.....	33
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	37
4.1. XRD	37
4.2. AFM.....	41
4.3. Soğurma	42
5. TARTIŞMA.....	47

KAYNAKLAR.....	49
ÖZGEÇMİŞ.....	51

SİMGELER DİZİNİ

α	Difraksiyona uğramış ışın açısı
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
C	Reosta üzerinde hareket eden anahtar
c	Işık hızı
cm	Santimetre
dk	Dakika
D.C.	Doğru akım
E_g	Yasak enerji aralığı
eV	Elektron volt
h	Plank sabiti
K	Kelvin
kV	Kilovolt
LED	Işık yayan diyot
M	Molarite
M_A	Molekül ağırlığı
meV	Mili elektron volt
n	Mol
nm	Nanometre
sn	Saniye
UV	Ultraviyole
V	Volt-Hacim
w	Dairesel frekans
μm	Mikrometre
Ω	Ohm
v	Frekans
λ	Dalga boyu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.2.1. Bir Galvanik Hücre.....	8
Şekil 2.2.2. Bir Elektrolitik Hücre.....	9
Şekil 2.2.3. Doygun Klomel Elektrot.....	11
Şekil 2.2.4. Ag/AgCl elektrot.....	12
Şekil 2.2.5. Potansiyometre	14
Şekil 2.3.1. Bir fotonun optik soğurması.....	15
Şekil 2.3.2. Işığın soğurulması.....	15
Şekil 2.3.3. Bir yarıiletken üzerine gelen ışığın dalgaboyunun α 'ya bağlılığı.....	17
Şekil 2.4.1. Bir boyutta Laue şartı için yansıma.....	20
Şekil 2.4.2. Bragg Yansıması.....	21
Şekil 2.4.3. XRD Sistemine ait blok şema.....	22
Şekil 2.5.1 Bir optik demet sapma dedektörünün yandan görünüşü. Ucun numune yüzeyini taraması sırasında sistem, 0,01mm'ye duyarlıdır.....	23
Şekil 2.5.2. Atomik kuvvet mikroskobu için blok şema.....	24
Şekil 2.5.3. (a) Bir SiO ₂ denge çubuğunun ve ucunun ve (b) bir SiO ₂ ucun mikrografı.....	25
Şekil 2.6.1. Isıl prob tekniği ile (a) sıcaklık ve (b) elektron Konsantrasyonunun dağılımı.....	27
Şekil 2.6.2. Termal EMK yöntemiyle (a) n-tipi ve (b) p-tipi yarıiletkenin iletkenlik tipini ölçme devresi.	28
Şekil: 3.2.1. Deney sisteminin çalışması.....	34
Şekil 3.2.2. Deney düzeneğinin fotoğrafı.....	35
Şekil 4.1.1. ITO filmin XRD grafiği.....	38
Şekil 4.1.2. Tavlanmamış numunenin XRD grafiği.....	40
Şekil 4.1.3. Tavlanmış numunenin XRD grafiği.....	40
Şekil 4.2.1. Tavlanmamış numunenin AFM görüntüsü.....	41
Şekil 4.2.2. Tavlanmış numunenin AFM görüntüsü.....	42
Şekil 4.3.1. ITO filminin soğurma spektrumu	43
Şekil 4.3.2. Tavlanmış ve tavlanmamış ZnO filmlerinin soğurma spektrumları..	44
Şekil 4.3.3. Tavlanmış ve tavlanmamış ZnO ince filmlerinin soğurma katsayısının karesinin enerjiye karşı grafikleri.....	45

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. ZnO ve ITO filmlerinin örgü sabitleri	39
--	----

1. GİRİŞ

Yirminci yüzyılın ortalarında ilk transistörle birlikte elektronik endüstrisinde bir devrim gerçekleşmiştir. Daha önceki yıllarda kullanılan tüplü devrelerin yerine, bununla aynı görevi yapabilecek, düşük maliyetli ve çok küçük hacimli yarıiletken tabanlı aygıtlar geliştirildi. Yarıiletkenin tüplü aygıtlara göre avantajları;

- Daha küçük ve hafif olmaları,
- Isıtıcı gereksinimi veya ısıtıcıdan dolayı kayıpların olmaması,
- Daha sert yapıda olmaları,
- Daha verimli olmaları,
- Isınma süresine gereksinim duymamaları,
- Daha ucuza mal edilmeleri

olarak sıralanabilir (Rosenberg 2000).

Nokta kontaklı transistorlerin elektronik teknolojisinde kullanılmaya başlaması ile birlikte, bu malzemelerin optik ve elektriksel karakteristikleri endüstriyel açıdan çok önemli hale gelmiştir. Bu malzemelerin ilki ve hala en çok kullanılanı silisyum (Si) kristalidir. Si, ilk aşamalarda bipolar eklem transistörlerin (pnp yada npn yapıda Si'den oluşmuş eklem) yapımında kullanılmıştır (Blakemor 1985). Optoelektronik uygulamalar, yüksek hız, yüksek güç ve yüksek frekans gerektiren uygulamalara olan gereksinim arttıkça Si'nin yeterli olmadığı görüldü. Bunun sebebi, Si'nin indirek bant yapısına, düşük mobiliteye ve düşük iletkenlik özelliklerine sahip olması olarak gösterilebilir. Si kristali birtakım teknolojik uygulamalara cevap veremeyince, farklı malzeme arayışına gidilmiş ve sonuçta; GaAs, AlAs, GaP, InP ve bunların üçlü bileşikleri olan bileşik yarıiletkenler öne çıkmıştır. Bu yeni bileşik yarıiletkenler genellikle direk bant yapısına sahip olmalarından dolayı daha çok optoelektronik uygulamalarda (ışık yayan diyotlar ya da lazerler) kullanılmaktadır. Daha sonraları, GaAs ve InP önemli özelliklerinden dolayı mikrodalga devrelerinde kullanılmışlardır. Bunun sebebi ise malzemelerin yüksek mobilite ve direk bant yapısına sahip olmaları ve bu malzemelerden yarıyalıtkan özellikte taban malzemesinin elde edilmesinin mümkün olmasıdır.

GaAs ve InP, Si'ye göre daha geniş yasak enerji aralığına, direk bant yapısına sahip olmalarına rağmen bu yarıiletkenlerin azınlık taşıyıcı ömürleri çok küçüktür. Bir malzemenin yüksek frekansta kullanabilmesi direk olarak taşıyıcıların hayat süreleri ile ilgili olduğundan dolayı, azınlık taşıyıcıların etkin olduğu aygıtların üretiminde verimli değillerdir.

III-V yarıiletkenler yasak enerji aralıkları ve alaşımlama teknolojilerinden dolayı optoelektronik uygulamalarda 500 nm ve üzerindeki uygulamalarla sınırlıdır (Singh, 1994). Dolayısı ile mavi ve morötesi bölgede çalışan aygıtların yarıiletkenlerden üretilmesi amacı için farklı malzeme arayışı II-VI grubuna ait bileşik yarıiletkenlerle sonuçlanmıştır. II-VI bileşik yarıiletkenler ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdO, CdSe, CdS, CdTe, HgTe gibi yarıiletkenler olarak gösterilebilir. II-VI bileşik yarıiletkenlerin çoğu wurtzite kristal yapısına sahiptirler ve genellikle geniş yasak enerji aralığına sahip olma eğilimindedirler. Wurtzite kristal yapısının birim hücresi dört atom içerir. Bunların ikisi anyon diğer ikisi katyondur (Kobayashi *et al.* 1983a). Geniş yasak enerji aralığından dolayı elektromanyetik dalga spektrumunun mavi ve morötesi bölgesinde LED yapımı için uygun malzeme olarak kabul edilmektedirler (Kobayashi *et al.* 1983b).

II-VI yarıiletkenlerinin ucuz ve daha basit yöntemlerle büyütülmeleri kolaylaştıkça bu bileşiklere olan ilgi arttı ve bunların değişik oranlarda büyütülmelerine ve istenilen yasak enerji aralığına göre bileşikleri elde edilmeleri başarıldı. Büyütme teknikleri içerisinde en hesaplı ve oksitlerin büyütülmesinin iyi sonuçlar vermesi nedeniyle elektrokimyasal büyütme tekniği son yıllarda hem kimyacılar hem de fizikçilerin ilgisini çekmiş ve bu teknik üzerine çalışmalarda artış gerçekleşmiştir.

Cu₂O, PbO₂, Y₂O₃ ve ZnO gibi metal oksitlerde elektrokimyasal büyütmenin diğer metotlara üstünlüğü şu şekilde sunulabilir (Lee and Tak 2001);

- I) Elektrokimyasal büyütmelerde etkili ve kontrol edilebilir parametreler olan akım ya da potansiyel değiştirilerek filmin yüzeyi (morphology) ve kalınlığı değiştirilebilir,
- II) Nispeten ince filmin yapısı ve özellikleri altlığın şekli ve materyalin cinsine bağlıdır,
- III) Geleneksel büyütmelerden daha yüksek büyüme oranı gözlenebilir,
- IV) Yüksek vakum ve yüksek reaksiyon sıcaklığına gereksinim olmadığından ekipmanlar pahalı değildir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. ZnO

GaN, 6H-SiC, ZnSe ve ZnO gibi geniş yasak enerji aralığına sahip yarıiletkenlere olan ilgi, kısa dalgaboylu fotonik aygıtlara (mor ötesi ışık yayan diyotlar (LED), mavi ve morötesi lazer diyotlar v.b.) ve yüksek güç, yüksek frekanslı elektronik aygıtlara olan ihtiyaçları karşılayabilmelerinden dolayı gün geçtikçe artmaktadır. Bu konudaki çalışmalar başlangıçta ZnSe ile başlamış ve sonrasında GaN tabanlı teknolojiler sayesinde büyük gelişmeler sağlanmıştır (Bagnall *et al.* 1997). 2 K'da 3,437 eV'luk geniş bant aralığına sahip olan çinko oksit (ZnO) yarıiletkeni mavi/morötesi ışık yayan aygıtlarda, dedektörlerde, yüksek hız gerektiren uygulamalarda, yüksek güç sıcaklık elektroniğinde GaN'dan daha avantajlıdır. Bu durum son yıllarda araştırmaların genellikle çinko oksit etrafında gelişmesini sağlamıştır (İzaki and Omi 1997). Çinko oksidin avantajlarından bazıları; 59 meV gibi yüksek eksiton bağlanma enerjisine sahip olması, daha yüksek saturasyon hızına ve daha yüksek radyasyon toleransına sahip olması olarak gösterilebilir (Coşkun *et al.* 2004). Özellikle yüksek eksiton bağlanma enerjisi oda sıcaklığında ve hatta yüksek sıcaklıklarda daha verimli eksitona dayalı davranış göstermesini sağlar (Huang *et al.* 2001; Tüzemen *et al.* 2003).

II –VI gurubu bileşik yarıiletkenler ailesinin bir üyesi olan ZnO; öz direncinin $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ile $10^5 \Omega \text{ cm}$ arasında kontrol edilebilmesi, yüksek geçirgenliği, akustik karakteri, yüksek elektrokimyasal dengesi, direk bant genişliği (3,3 eV), doğada bol bulunması ve çevre dostu olması gibi nedenlerle teknolojik önem arz etmektedir. ZnO seramiklerde, akustik dalga cihazlarının yüzeyinde piezoelektrik filmlerde, kimyasal sensörlerde ve fotovoltaiiklerde kullanabilmesi yönüyle çeşitli endüstriyel ve teknik uygulamalara sahiptir (Mahalingam *et al.* 2003). Ayrıca polikristal ZnO'in: piezoelektrik transduserler, değişken dirençler, fosforlar, şeffaf iletken filmler, güneş hücreleri için şeffaf pencereler (Gu and Fahidy 1999) veya nano boyutlarda elektrotlar gibi birçok uygulaması da mevcuttur.

Yukarıda verilen üstünlükleriyle yarıiletken elektroniğinde geniş bir uygulama alanı bulan ZnO bileşiği pek çok farklı tekniklerle büyütülmektedir (Mahalingam *et al.* 2003). Bunlar;

- Termal oksidasyon (Thermal oxidation)
- Elektron demeti buharlaştırması (Electron beam evaporation)
- Aktive edilmiş buharlaştırma (Activated reactive evaporation)
- Sprey prolisis (Spray pyrolysis)
- Metal organik buhar birikimi (Metal organic chemical vapour deposition (MOCVD))
- Kimyasal buhar birikimi (Chemical bath deposition)
- Radyo frekansı magnetron saçılma (R.F. Magnetron sputtering)
- Elektrokimyasal büyütme (Electrochemical deposition).

ZnO'nun ilk kez İzaki ve Omi 1997 yılında, ilk kez elektrokimyasal yolla ZnO'nu yasak enerji aralığının oda sıcaklığında 3,3 olduğunu göstermişlerdir. Büyütme işlemini 0,7–1,4 V arasında gerçekleştirmişler ve -1 V'a kadar büyütülen filmlerin (0001) kristolagrafik yönelimine sahip olduğunu ve oda sıcaklığında yasak enerji aralığının 3,3 eV olduğunu rapor etmişlerdir (İzaki and Omi 1997).

Lee ve Tak, 2001 yılında yaptıkları çalışmada, 0,1 M çinko nitrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) çözeltisi içerisine karşıt elektrot olarak çinko (Zn), çalışma elektrodu olarak indium tin oxide (ITO) kullanmışlar ve hücre içerisinden nitrojen ve oksijen gazı geçirerek büyüme oranlarını incelemişlerdir. Yapısal karakterizasyon incelemelerinden; oksijen ile doymuş çözelti içerisinde büyüyen film içerisindeki ZnO (100) ve (101) yönelimli büyürken, nitrojen ile doymuş çözeltide belirli pikler olmayıp iyi bir film elde edilememiştir (Lee ve Tak 2001)

2.2. Elektrokimyasal Büyütme

ZnO ince film yarıiletkenini büyütmek için birçok metot kullanılmasına rağmen, elektrokimyasal büyütmeye metodu sahip olduğu avantajlardan dolayı kullanıldı. Bu yöntemle büyütmeye işlemlerinin avantajları ise (Gu and Omi 1999);

- Düşük sıcaklıkta işletim
 - Keyfi taban malzeme yüzeyi
 - Kontrol edilebilir film kalınlığı ve morfolojisi
 - Düşük potansiyel
 - Düşük maliyet
- olarak verilebilir.

2.2.1. Yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları

Bir yükseltgenme/indirgenme reaksiyonu bir türden diğerine elektronların (e^-) aktarıldığı bir reaksiyondur. Çinko (Zn) elementinin elektron alarak katı çinkoya ($Zn(k)$) dönüşmesi buna örnek gösterilebilir.



Burada Zn^{+2} , 2 elektron alarak indirgenmiştir. Bu reaksiyonun tam tersi de doğrudur ve bu durumda, $Zn(k)$, iki elektron vererek yükseltgenecektir. Yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları iki şekilde oluşmaktadır.

i: Uygun kap içerisinde yükseltgen ve indirgen arasında doğrudan temas ile reaksiyon gerçekleşir

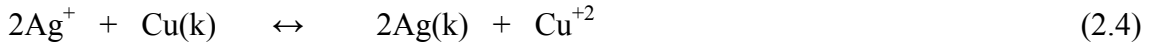
Örnek olarak gümüş nitrat (AgNO_3) çözeltisine bir bakır (Cu) çubuğun batırılmasıdır. Gümüş iyonları metale doğru akar ve indirgenir;



aynı zamanda eşdeğer miktarda bakır iyonları da yükseltgenir;



Gümüş yarı-reaksiyonunu iki ile çarparak, bu şekilde iki reaksiyonu toplarsak



Şeklinde yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları oluşur. Bu reaksiyonların gerçekleşmesi ile AgNO_3 çözeltisi içerisindeki Ag^+ iyonları Cu çubuğun batırılması neticesinde, Cu çubuk üzerine Ag(k) (katı gümüş) haline gelir ve bir gümüş ağacı oluşturur.

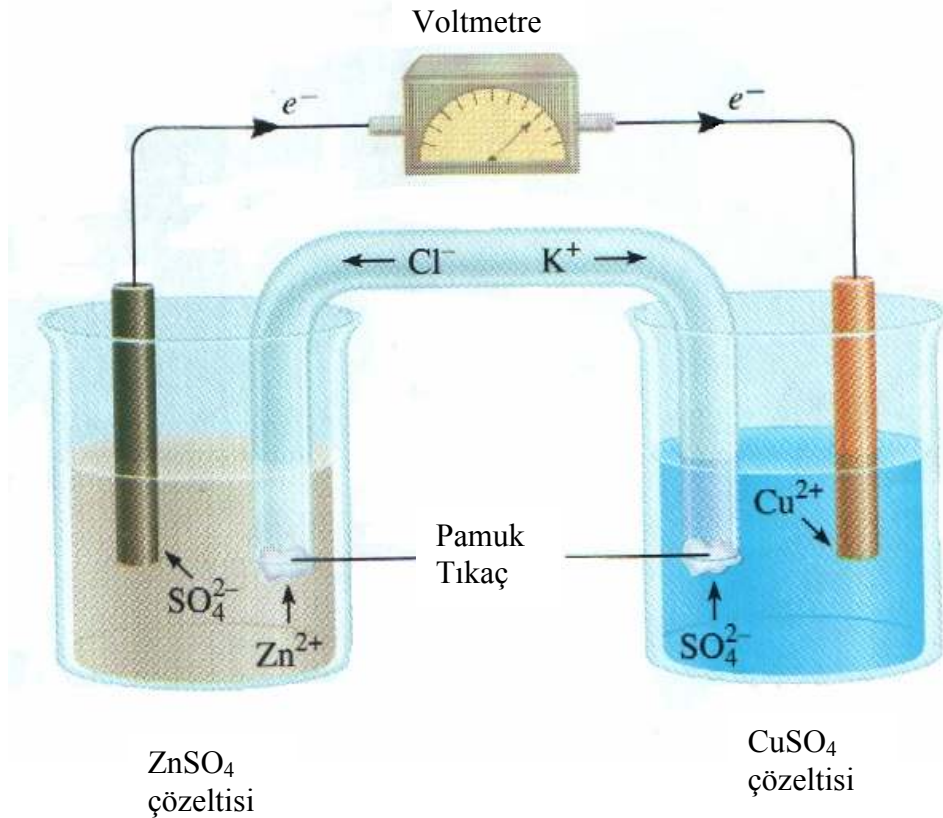
ii. Reaksiyona giren maddelerin birbirlerine doğrudan temas etmediği bir elektrokimyasal hücrede olduğu reaksiyondur

Yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının en önemli yönü, elektron aktarımının ve böylece de net reaksiyonun, indirgenin ve yükseltgenin fiziksel olarak birbirinden ayrı olduğu bir elektrokimyasal hücrede gerçekleşmesidir.

Bir elektrokimyasal hücre her biri elektrot olarak adlandırılan elektrolit çözeltisine daldırılmış iki iletken içerir. Bir elektrokimyasal hücrelerde katot indirgenme reaksiyonunun olduğu elektrot, anot ise yükseltgenmenin olduğu elektrottur. Dıştaki metalik bir iletken ise dıştan elektron akışını sağlar. İki elektrotun daldırıldığı çözeltiler

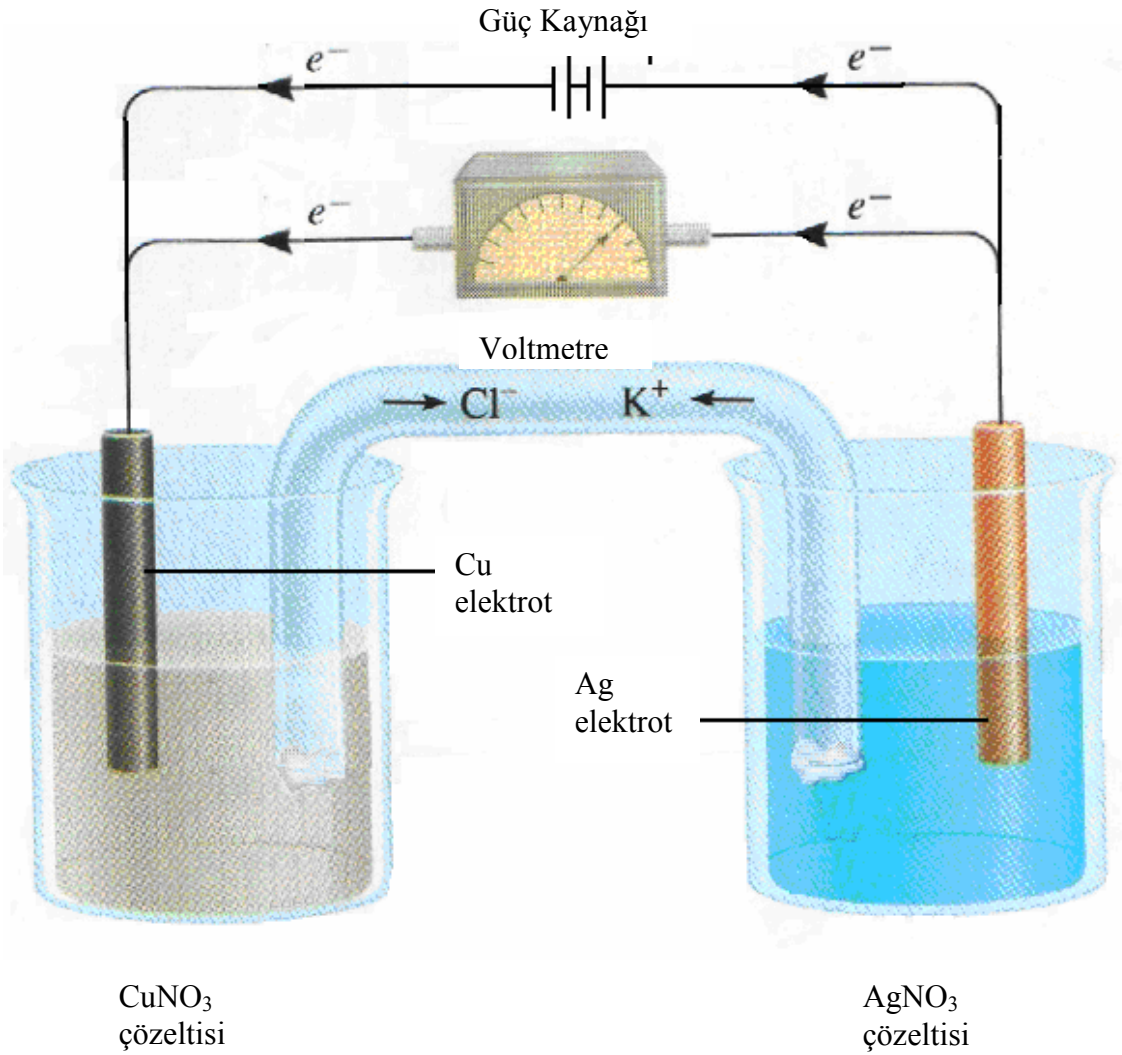
farklıdır ve reaktifler arasında doğrudan teması önlemek için birbirinden ayrılmalıdır. Karışmayı önlemenin en yaygın yolu çözeltiler arasına tuz köprüsü koymaktır. Tuz köprüsü; elektrokimyasal hücreleri oluşturan iki elektrolit çözeltisinin karışmasını önlemek için elektrokimyada yaygın olarak kullanılır. Hücreler arasında çözelti bağlantısını koparır fakat elektriksel teması sağlar.

Elektrokimyasal hücreler ise; galvanik ve elektrolitik olarak ikiye ayrılır. Galvanik hücrelerde iki elektrottaki reaksiyonlar kendiliğinden oluşur ve reaksiyon anottan katoda doğrudur. Galvanik hücreler elektrik enerjisi depolayan pillerdir. Böyle hücrelerde iki elektrottaki reaksiyonlar kendiliğinden oluşmaya meyillidir ve anottan katoda bir dış iletken yardımı ile elektron akışı olur (Şekil 2.2.1).



Şekil 2.2.1. Bir Galvanik Hücre

Elektrolitik hücrelerde ise tam tersi durum söz konusudur. Ayrıca dışarıdan bir potansiyel uygulanır (Şekil 2.2.2).



Şekil 2.2.2. Bir Elektrolitik Hücre

Elektrolitik hücrenin çalışması için, bir elektrik enerji kaynağı gereklidir. Bu hücrede akımın yönü terstir ve elektrotlardaki akımların yönü ters yöne doğrudur. Böylece gümüş anotta yükseltgenme ve bakır katotta indirgenme olur.

2.2.2. Referans elektrotlar

Referans elektrot, elektrot potansiyeli (E_{ref}) tam olarak bilinen bir yarı-hücredir ve potansiyeli, incelenen çözeltide bulunan analitin veya diğer iyonların konsantrasyonundan bağımsızdır. Potansiyometrik ölçümlerde daima anot olarak işlem görür.

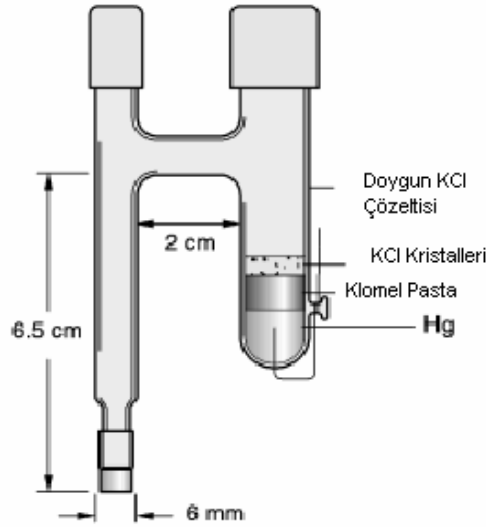
Referans elektrotlar; potansiyeli, daldırıldığı çözeltiden etkilenmeyen, sıcaklık değişmediği sürece sabit kalan elektrotlardır. Çünkü sıcaklık yükselmesi potansiyelin düşmesine neden olur. İdeal bir referans elektrot, tam olarak bilinen, sabit ve analit çözeltinin bileşiminden etkilenmeyen potansiyele (standart hidrojen elektroda karşı) sahiptir. Ayrıca referans elektrotun hazırlanması kolay olmalıdır ve küçük akımlar geçerken sabit bir potansiyel oluşmamalıdır. Üç tür referans elektrot vardır. Bunlar;

i: Standart Hidrojen Elektrot

Bağıl elektrot potansiyeli verileri elde edebilmek için, bütün diğer elektrotlarla karşılaştırabileceğimiz uygun bir referans yarı hücreye sahip olmalıyız. Böyle bir elektrot kolayca yapılabilmesi, tersinir olması ve yüksek tekrarlanabilirliğe sahip olmalıdır. Standart hidrojen elektrot bu özelliklerin hepsini göstermektedir. Metal iletken, ince öğütülmüş platin ile kaplanmış veya platinlenmiş bir metal parçasıdır. Bu elektrot, bilinen ve sabit hidrojen iyonu aktivitesine sahip sulu bir asit çözeltisine daldırılır. Elektrot yüzeyine sabit basınçta hidrojen gazı gönderilerek çözelti, hidrojen ile doymuş tutulur. Platin, elektrokimyasal reaksiyonlara katılmaz, sadece elektronların aktarılmasına yardımcı olur. Ayrıca geleneksel olarak standart hidrojen elektrotun potansiyeli bütün sıcaklıklarda sıfır olarak kabul edilir.

ii: Klomel Referans Elektrot

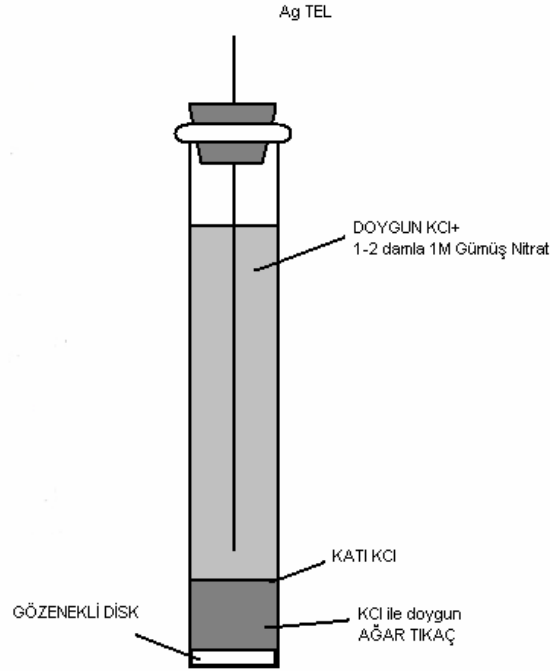
Doygun klomel elektrot oldukça kolay hazırlandığından en çok kullanılan elektrottur. Fakat diğer iki referans elektrota göre dezavantajı; oldukça büyük sıcaklık katsayısına sahip olmasıdır. Yani büyük sıcaklık değişimlerinde önem arz etmektedir. Bu elektrot Şekil 2.2.3’de gösterildiği gibi 5–10 cm boyunda, 0,5 cm ile 1,0 cm çapındadır. İçteki tüpte doymuş potasyum klorürdeki civa/civa (1) klorür pastası vardır ve bu küçük delik vasıtası ile dış tüpte bulunan doymuş potasyum klorür çözeltisi ile temas halindedir. Bir inert metal elektrot iç tüpteki karışıma daldırılmıştır. Analit çözelti ile temas ise, dıştaki tüpün dibinde bulunan gözenekli bir disk ile sağlanır. Bu elektrotun elektrot potansiyeli 25°C de 0,2444 V’dur.



Şekil 2.2.3. Doygun Klomel Elektrot

iii: Gümüş/Gümüş Klorür Referans Elektrot

Bu referans elektrotun yapısı Şekil 2.2.4’de gösterildiği gibi hem gümüş klorür (AgCl) hem de potasyum klorür (KCl) yönünden doymuş bir çözeltiye daldırılmış bir gümüş elektrottan ibarettir. Bu elektrotun elektrot potansiyeli 25°C de 0,199 V’dur.



Şekil 2.2.4. Ag/AgCl elektrot.

2.2.3. Potansiyometri uygulamaları

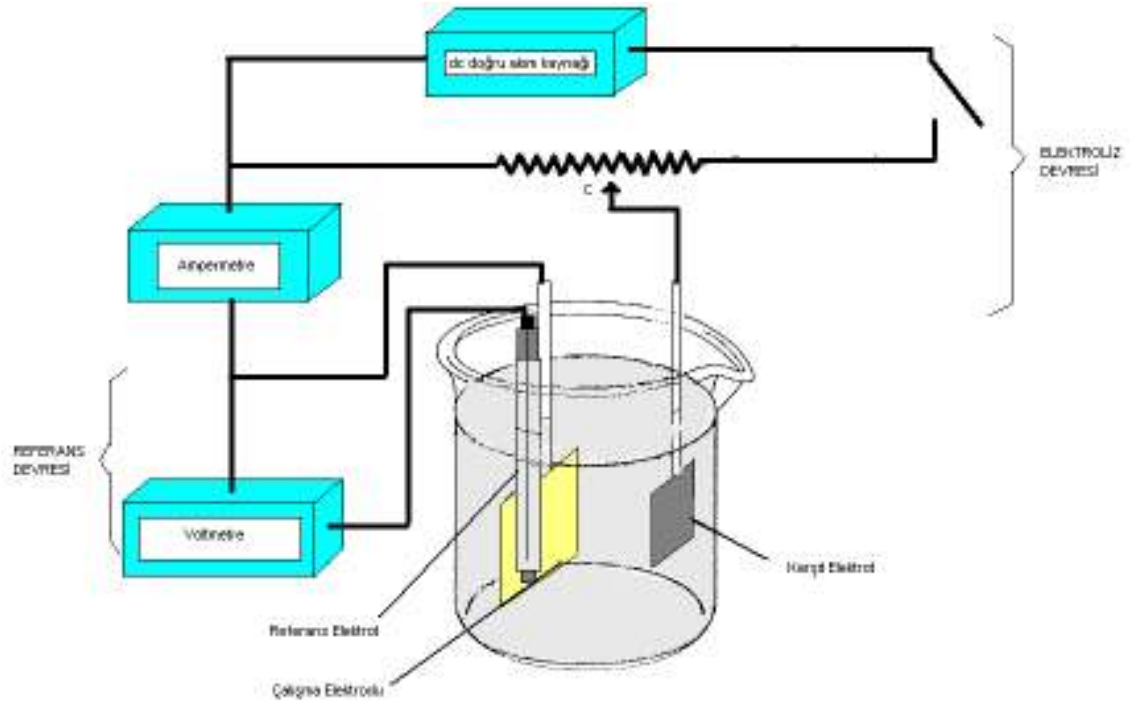
Bu tip uygulamalarda hücrelerin çoğu oldukça yüksek elektriksel dirence sahiptir. Böyle yüksek dirençli devrelerin potansiyellerini doğrudan ölçmek için, ölçüm yapılan hücrenin direncinden birkaç mertebe daha büyük elektrik direncine sahip bir voltmetre kullanmak gereklidir. Voltmetrenin direnci çok düşük ise, hücreden akım çekilir, bu da voltmetrenin çıkış potansiyelini düşürme etkisi yapar ve böylece negatif bir yükleme hatası ortaya çıkar.

Potansiyel farkı ölçmede voltmetrenin varlığı devreyi bozar ve bir yükleme hatasına sebep olur. Bu durum sadece potansiyel ölçümlerine özgü değildir. Aslında bu, herhangi bir fiziksel ölçümde karşılaşılabilen bir örnektir. Yani, ölçüm işlemi ölçülen büyüklüğün ölçümden önceki değerinden farklı olmasına sebep olacak şekilde sistemi etkiler. Bu tip hata hiçbir zaman tam olarak yok edilemez. Ancak ihmal edilebilecek oranda azaltılabilir.

2.2.4. Kontrollü potansiyel cihazının çalışma prensibi

Elektrot potansiyelleri bir voltun onda birkaçı kadar farklı olan türlerin ayrılması için, sabit potansiyel kaynağı gereklidir. Eğer potansiyel kontrol edilmezse katodun elektrot potansiyeli, analitin (katot üzerine biriken maddenin) çökmesi tamamlanmadan önce diğer mevcut türlerin birlikte çökmesine neden olacaktır.

Kontrollü potansiyel cihazı Şekil 2.2.5’de gösterildiği gibi bağımsız iki elektrik devresinden yapılmıştır ve analitin üzerinde biriktiği çalışma elektrotu her iki devre tarafından paylaşılmaktadır. Elektroliz devresi bir D.C. kaynağı, çalışma elektrotuna uygulanan potansiyelin devamlı değişmesini sağlayan bir potansiyel bölücüsü, karşıt elektrot ve ampermetreden ibarettir. Kontrol devresi bir referans elektrot, yüksek dirençli dijital bir voltmetre ve çalışma elektrotundan yapılmıştır. Kontrol devresinin görevi, çalışma elektrotu ve referans elektrot arasındaki potansiyeli devamlı olarak ayarlamaktadır. Bu potansiyel, bozucu türlerin de birlikte çökmeye başladığı bir değere geldiğinde, çalışma elektrotu ve karşıt elektrot arasındaki potansiyel, C anahtarı sola hareket ettirilerek azaltılır. Karşıt elektrotun potansiyeli bu değişim esnasında sabit kaldığından, katot potansiyeli daha küçük olur. Böylece birlikte çökme sonucu bozucu etkiler önlenir.

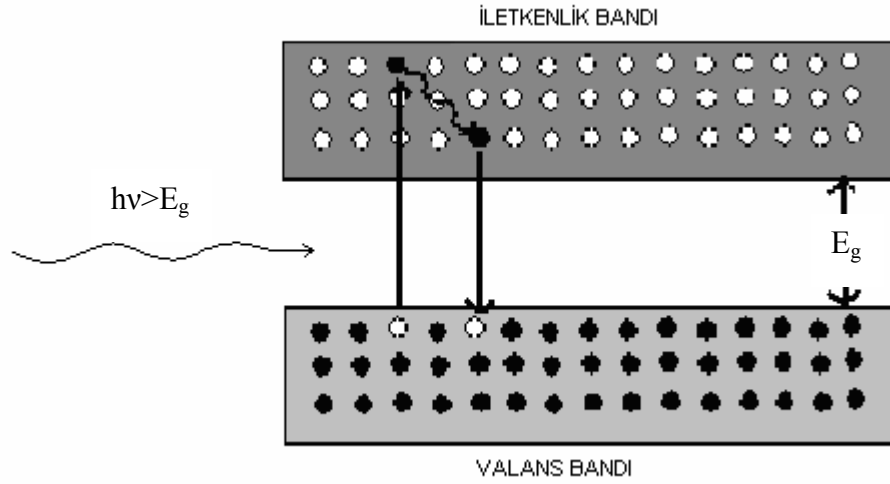


Şekil 2.2.5. Potansiyometre

2.3. Soğurma Teorisi

Soğurma olayı, bir yarıiletkenin yasak enerji bant aralığını ölçmek için en önemli tekniktir. Eğer fotonların enerjisi yarıiletkenin bant aralığından daha büyük ise foton soğurulur, eğer fotonların enerjisi yarıiletkenin bant aralığından daha küçük ise fotonlar soğurulmadan geçerler. Bu yöntemle bir yarıiletkenin bant aralığını doğru bir şekilde bulabiliriz.

Eğer valans bandında çok sayıda elektron ve iletkenlik bandında da çok sayıda boş seviye mevcut ise, elektronların foton soğurma oranı yüksektir.



Şekil 2.3.1. Bir fotonun optik soğurması

Şekil 2.3.1’de valans bandındaki bir elektronun, yasak enerji aralığından daha büyük bir enerjiye sahip bir fotonla uyarılmasını göstermektedir. Burada uyarılan elektron, iletkenlik bandında termal dengeye gelinceye kadar örgü saçılmalarından dolayı enerji kaybeder, iletkenlik bandının tabanına gelir ve burada yasak enerji aralığı enerjisi kadarlık enerji yayınlayarak valans bandına geçer.



Şekil 2.3.2. Işığın soğurulması

Tabaka kalınlığı d olan bir saydam ortam üzerine dik doğrultuda I_0 şiddetli bir ışık düşürülürse, ortam tarafından ışığın bir kısmı soğrulacak, çıkan ışığın şiddeti azalacak ve I olacaktır (Şekil 2.3.2). Ortamda meydana gelen bu soğrulmanın hangi kanuna uyduğunu belirlemek için uygun koordinat sistemini seçelim. Koordinat başlangıcını ışığın ilk vardığı yüzeye yerleştirelim. y eksenini bu yüzeye paralel, x eksenini bu yüzeye dik olsun. Ortamda sonsuz küçük bir dx kalınlığını göz önüne alalım. Kalınlığı dx olan tabakada ışık şiddetinin zayıflaması (dI); tabaka üzerine gelen ışığın şiddeti (I) ve soğurucu tabaka kalınlığı dx ile doğru orantılı olur;

$$dI = -\alpha I dx \quad (2.5)$$

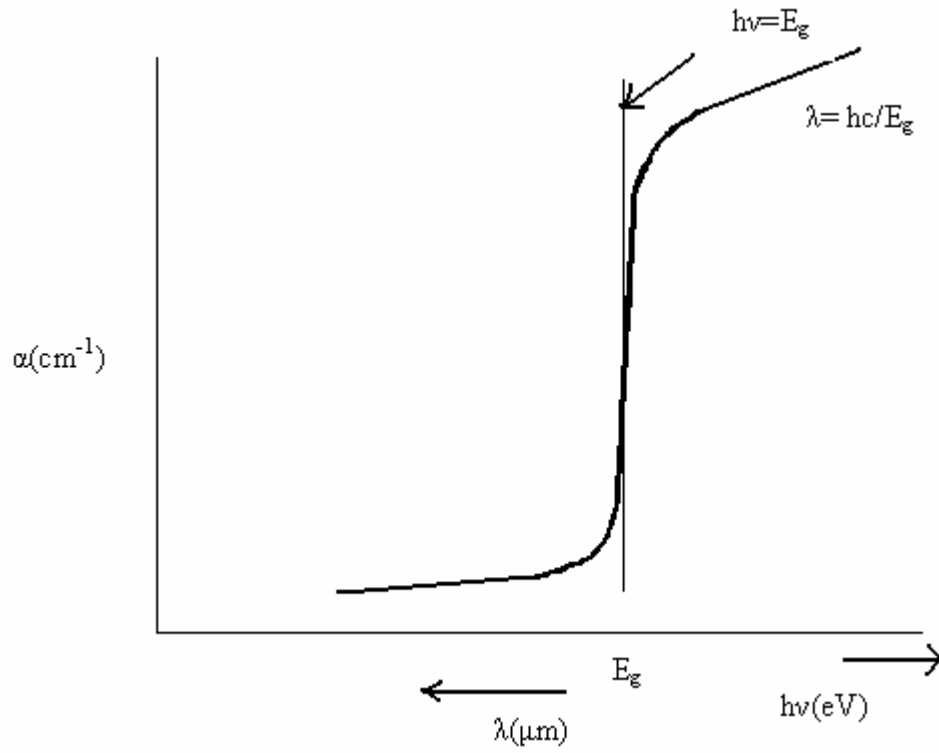
Burada α maddeyi karakterize eden ve gelen ışığın şiddetinden bağımsız bir orantı sabiti olup soğurma katsayısı olarak adlandırılır. Eksisi işareti soğurucu tabaka kalınlığının artması ile tabakadan geçen ışık şiddetinin azalmasını temsil etmektedir.

Ortam tek cins olduğundan, aynı zamanda her tabakadan gelen enerjinin aynı bağıl kısmının soğrulduğu kabul edildiğinden, ortamın soğurma yeteneğini karakterize eden α değeri x koordinatından ve gelen ışık şiddetinden bağımsız olacaktır. Bu durum göz önüne alınarak (2.5) ifadesinin sıfırdan I 'ya integrali alınıp düzenlenirse;

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (2.6)$$

Burada I_0 gelen ışığın şiddeti, I ise yüzeyden çıkan ışığın şiddetidir. Denklem 2.6, Bouger (1925) tarafından açıklandığından bu ifade *Bouger Kanunu* olarak bilinir (Gocayev 1993).

Bir yarıiletken üzerine gelen fotonun dalgaboyu ile yarıiletkenin yasak enerji aralığı arasındaki ilişki bulunabilir (Şekil 2.3.3).



Şekil 2.3.3. Bir yarıiletken üzerine gelen ışığın dalgaboyunun α 'ya bağlılığı.

Işığın dalgaboyu ile, yarıiletkenin yasak enerji aralığı arasındaki ilişki;

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad (2.7)$$

İle verilir. Burada;

h = plank sabiti ($6,62 \times 10^{-34}$ Js)

ν = fotonun frekansı

E_g = yasak enerji aralığı

c = ışık hızı (3×10^8 m/s)

λ = ışığın dalgaboyudur.

2.4. Yapısal Karakterizasyon ve XRD Tekniği

2.4.1. Kristal yapıların incelenmesi ve difraksiyon

Bir numunenin iç yapısının düzeni dış yüzeylerde de kendini ortaya koyabiliyorsa, bu kristalin özellikleri optik metotlarla incelenebilir. Eğer katının dış yüzeyi içyapısı hakkında herhangi bir bilgi vermiyorsa (metallerde ve çoğu kristallerde olduğu gibi) kristal yapıyı açığa çıkarabilmek için kristal içine nüfuz edebilecek ışınlara ihtiyaç duyulur. Küçük dalga boylarına sahip olmalarından dolayı X-ışınları, madde içine kolaylıkla nüfuz edebilme hatta belli bir kalınlığa kadar olan numunelerden geçebilme özelliğine sahiptirler. Bu tekniğin yıkıcı olmayan (indestructive) bir teknik olması ve kristalin elektriksel ve optik özelliklerini değiştirmemesi gibi özelliklerinden dolayı X-ışınlarına kristal yapı tayininde sıkça başvurulmaktadır.

1912 yılında kristal yapıların X-ışınlarını kırınıma uğrattığı Von Laue tarafından ortaya konulmasıyla kristalografide yeni bir çağır açılmış, araştırmacıların kristalin mikro yapısına ilişkin bilgi sahibi olmaları mümkün olmuştur. Kristal yapıdan geçerken kırınıma uğrayan X-ışınlarının bir fotoğraf filmi üzerine düşürülmesiyle (ya da bir dedektör tarafından algılanıp değerlendirilmesiyle) maddenin kristal yapısı açığa çıkarılır. Daha sonraları benzer mantıkla elektron ışınlarının kristal yapıdan geçerken kırınıma uğradıkları anlaşılmış olup elektron ışını difraktometreleri de geliştirilmiştir.

2.4.2. Karakteristik radyasyon

X-ışınları görünen ışığa kıyasla çok küçük dalga boyuna sahip elektromagnetik dalgalardır. Bir vakum ortamında elektronlarla bombardıman edilen bir hedef metalden çeşitli dalga boylarında elektromagnetik dalgalar yayınlanır. Bu dalgalardan bir kısmı beyaz radyasyon olarak açığa çıkarken, aynı hedeften çok küçük dalga boyunda ve yüksek şiddete sahip X-ışınlarının üretimi de mümkün olur. Bu şekilde elde edilen vakumlanmış özel ünitelere X-ışını tüpü adı verilir. Elde edilen X-ışınları özel filtrelerden geçirilerek beyaz radyasyon tutulur ve sadece yüksek enerjili karakteristik ışınların geçirilmesine izin verilerek monokromatik X-ışınları üretilir.

2.4.3. X-ışını difraksiyonu

2.4.3.a. Laue şartları

Dalga boyu λ olan X-ışınları bir kristal yapıda aralarındaki mesafe a olan bir atomlar dizisine rastladığında her bir atom ikinci bir dalga kaynağı gibi hareket eder. Difraksiyon teorisine göre belirli yönlerde dalgalar kuvvetlenerek bir, iki ve daha yüksek mertebede kırınıma uğramış ışınlar verirler. Komşu atomlar tarafından yansıtılan ışınların kat ettiği yollar arasındaki fark dalga boylarının tam katları olmalıdır. Şekil 2.4.1 ile bir boyutta Laue şartı açıklanabilir. Atom dizisi ile gelen ışın

bir α_0 açısı, difraksiyona uğramış ışın α açısı yapıyorsa, kuvvetlendirmenin meydana gelmesi için şart aşağıdaki gibidir:

$$a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = h\lambda \quad (2.8)$$

Burada λ , X-ışını dalgı boyu, h ise bir tam sayıdır. Yukarıdaki ilişki bir boyutta Laue şartıdır ve a eksenı etrafında, tepe yarı açısı α olan koni oluşturacak şekilde difraksiyona uğramış ışınlar bu şartı sağlar. Atomların kristal içinde üç boyutta dizildiğı gerçeğinden hareketle üç boyutta Laue şartları yukarıdakine benzer şekilde yazılabilir. x , y , z eksenleri boyunca atomlar arası mesafe a , b , c ise ve sırasıyla gelen ışının eksenlerle yaptığı açı α_0 , β_0 ve γ_0 ve difraksiyona uğramış ışının eksenlerle yaptığı açılar α , β ve γ ise Laue şartları;

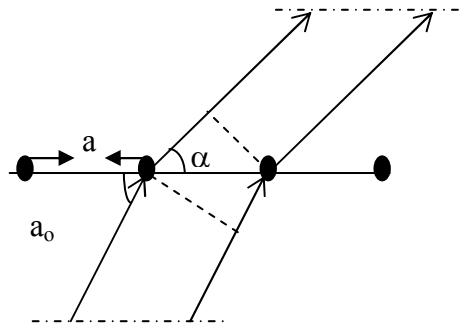
$$a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = h\lambda$$

$$a(\cos\beta - \cos\beta_0) = k\lambda$$

$$a(\cos\gamma - \cos\gamma_0) = l\lambda$$

(2.9)

şeklinde yazılabilir. Laue şartları üç boyutta aynı anda gerçekleşirse difraksiyon meydana gelir.



(i)

(ii)

(iii)

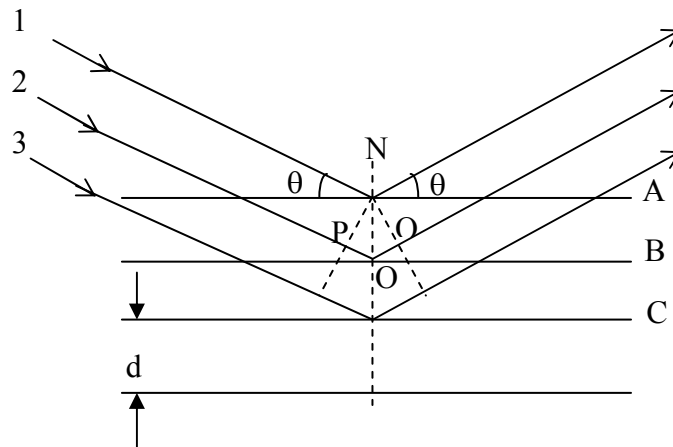
(iv) **Şekil 2.4.1.** Bir boyutta Laue şartı için yansıma

2.4.3.b. Bragg kanunu

Yukarıda açıklanan Laue şartları ve difraksiyonun kristalde ancak belirli şartlarda meydana gelmesi gerçeği Bragg tarafından (h, k, l) kafes düzlemleri dikkate alınarak daha basit bir şekilde açıklanmıştır. Şekil 2.4.2'deki (h, k, l) kristal düzlemlerine bir θ açısı ile gelen λ dalga boylu X-ışınlarını göstermektedir. Gelen ışının bu düzlemler tarafından yansıtılması ve difraksiyonun oluşması için gelen ışının her bir kristal düzlemine kuvvetlendirilmesi gerekmektedir. Bu kuvvetlendirmenin olabilmesi için A, B, C gibi (h, k, l) düzlemlerinden yansıyan 1, 2 ve 3 ışınlarının kat ettiği yolların farkı dalga boyunun tam katı ($n\lambda$) olması, yani yansıyan ışınların aynı fazda olması gerekir. (h, k, l) düzlemleri arasındaki mesafe $|NO| = d$ ise; 1 ve 2 ışınlarının kat ettiği yollar göz önüne alınırsa, 2. Işının fazladan kat ettiği yol $|PO| + |OQ|$ olacaktır ve yansımanın mümkün olması için bunun $n\lambda$ ' ya eşit olması gerekmektedir. Bu durum aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.10)$$

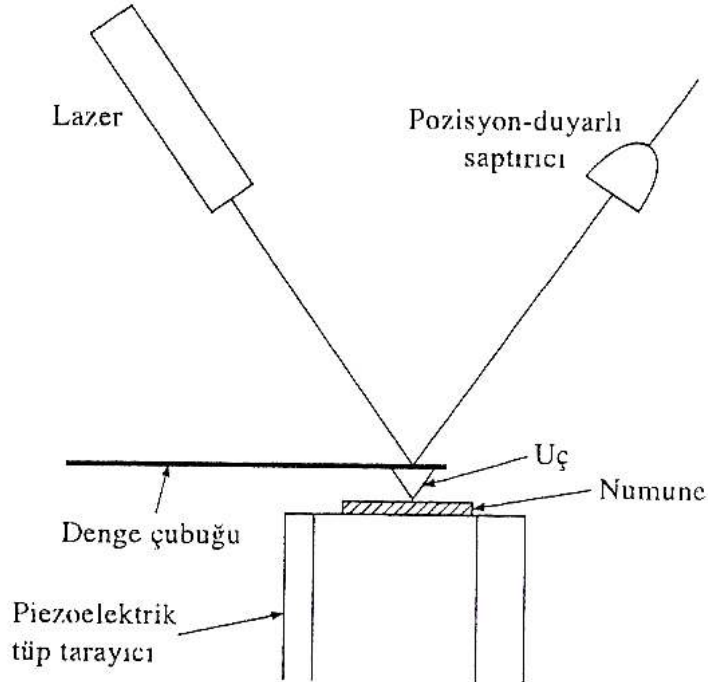
2.10 ifadesi Bragg Kanunu olarak bilinir. Burada n bir tamsayıdır.



Şekil 2.4.2. Bragg Yansıması

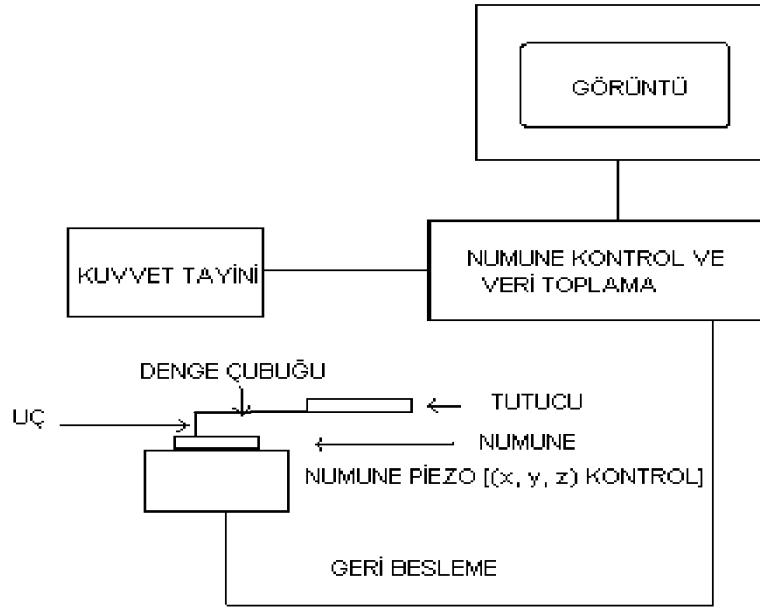
2.5. Atomik Kuvvet Mikroskobu

1986 yılında geliştirilen atomik kuvvet mikroskobu, hem iletken hem yalıtkan yüzeylerdeki atomların tek tek ayrılmasını sağlar. Bu sistemde kuvvete karşı duyarlı, bir ucu iğneli pikap koluna benzer denge çubuğu tüm numune yüzeyi üzerinde raster düzeninde taranır. Denge çubuğu ile numune arasında oluşan kuvvet, denge çubuğunda küçük oynamalara neden olur ve bu küçük oynamalar optik araçlarla tayin edilir. Taramalı tünelleme mikroskopta olduğu gibi, ucun veya bazen numunenin hareketi bir piezoelektrik tüple sağlanır. Tarama sırasında uçta oluşan kuvvet, ucun aşağı ve yukarı hareketiyle sabit tutulur ve bu topografik bilgi sağlar. Atomik kuvvet mikroskobun avantajı iletken olmayan numunelere uygulanabilmesidir.



Şekil 2.5.1 Bir optik demet sapma dedektörünün yandan görünüşü. Uçun numune yüzeyini taraması sırasında sistem, 0,01mm'ye duyarlıdır.

Şekil 2.5.1.; ucu tutan denge çubuğunun sapmasının tayininde kullanılan en yaygın yöntemi şematik olarak göstermektedir. Bir lazer demeti denge çubuğu üzerindeki bir noktadan yansıtılarak, hareketi tayin eden parçalara ayrılmış bir fotodiyoda ulaşır. Daha sonra fotodiyod çıkışı, uca uygulanan kuvveti kontrol ederek kuvvetin sabit kalmasını sağlar. Başka bir deyişle optik kontrol sistemi, taramalı tünelleme mikroskopunda tünel akımını kontrol eden sisteme benzer.



Şekil 2.5.2. Atomik kuvvet mikroskobu için blok şema

Şekil 2.5.2 atomik kuvvet mikroskobunun genel şemasını göstermektedir. Hareket ettirici tüplü piezoelektrik sistem, ucun altındaki numunenin x, y ve z yönlerinde hareket etmesini sağlar. Lazer demet dedektöründen alınan sinyal, daha sonra numune kontrolünü sağlayacak piezoelektrik transdüserine geri besleme şeklinde ulaşarak numune ile uç arasında sabit bir kuvveti korumak için numunenin aşağı yukarı hareket etmesine neden olur.

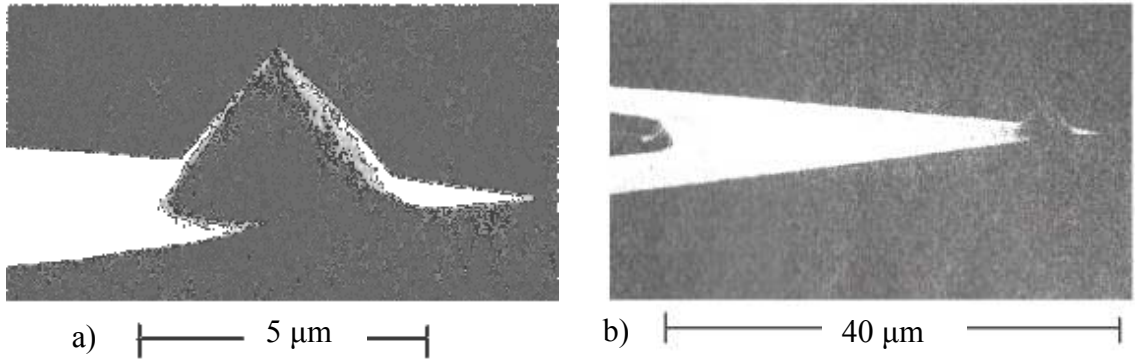
2.5.1. Uç ve Denge çubuğu

Bir atomik kuvvet mikroskobunun performansı, denge çubuğunun ve ucun fiziksel niteliklerine çok bağlıdır. İlk AFM’lerde denge çubukları metal folyodan kesilmekteydi. Uçlar kırılmış elmas parçalarından yapılmaktaydı. Uçlar çok zahmetli bir şekilde elle denge çubuklarına yapıştırılırdı. Günümüzde bu kaba yöntem yerine yarı iletken üretim yöntemleri uygulanmaktadır. Bu yöntemde denge çubuğu/uç sistemi silisyum, silisyum oksit veya silisyum nitrür tek çiplerinin aşındırılmasıyla bir bütün olarak elde edilmektedir. Denge çubukları ve uçlar hayli küçük ve hassastır. Denge çubukları ortalama olarak on, yirmi mikrometre uzunluğunda, on mikrometreden daha az genişlikte ve yaklaşık bir mikrometre kalınlığındadır. Piramit ve koni şeklindeki uçların yüksekliği ve taban genişliği birkaç mikrometredir.

2.5.2. Titreşim modu işlemi

Tarama işleminin dezavantajlarından biri, ucun numune yüzeyi ile sabit temas halinde olması nedeniyle uca aşağı doğru uygulanan kuvvetin yeteri kadar zayıf olmaması durumunda yüzeyin hasar görmesi ve bunun sonucunda görüntünün bozulmasıdır. Bu problem özellikle biyolojik numuneler ve polimerler gibi yumuşak malzemelerde önemlidir (Şekil 2.5.3).

Yüzeyin hasar görmesini önlemek için uygulanan bir süreçte, uç yüzeye sadece çok kısa sürelerle periyodik olarak temas edip sonra tekrar yüzeyden uzaklaşmaktadır. Titreşimli (tapping) mod adı verilen bu teknikte denge çubuğu birkaç yüz kilohertz’lik bir frekansla salınım yaparak yüzeye çarpar. Bu salınım hareketi sabit bir sürücü kuvvetle sağlanır ve genlik sürekli olarak izlenir. Denge çubuğu, her salınım döngüsünde yüzeye değecek şekilde yerleştirilmiştir. Bu teknik sabit temas modunda görüntüsü alınamayan veya çok zor alınan çeşitli malzemenin görüntüsünü başarılı bir şekilde elde etmek için kullanılır.



Şekil 2.5.3. (a) Bir SiO₂ denge çubuğunun ve ucunun ve (b) bir SiO₂ ucun mikrografi

2.5.3. Taramalı prop mikroskoplarının bazı tipik uygulamaları

Taramalı prop mikroskopları bilim adamlarına ve mühendislere bu güne kadar hiç ulaşılmamış ayırıcılıkta yüzey yapılarını görme olanağını sağlar. Bu nedenle bu teknikler birçok alanda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Örneğin yarıiletkenlerde silikon yüzeylerin karakterizasyonunda, bunların yüzey hatalarının tespitinde ve manyetik merkezlerin görüntülenmesinde: biyoteknoloji alanında DNA, kromatin, protein/enzim etkileşiminde, membran virüslerin vb. görüntülenmesinde kullanılır. Yumuşak numunelerde genellikle uç/yüzey ara kesitinde oluşan bir mikro su damlası nedeniyle şekil bozukluğu meydana gelir. Bu damladan oluşan kapiler kuvvetler, genellikle uçla numune arasındaki normal kuvvetlerden daha büyük olur ve yüzey ayrıntılarını engeller. Eğer numune su içinde ise şekil bozulması olmaz, çünkü ucun üstündeki ve altındaki su nedeniyle yukarı ve aşağı yöndeki kapiler kuvvetler birbirini yok eder (Skoog 1992).

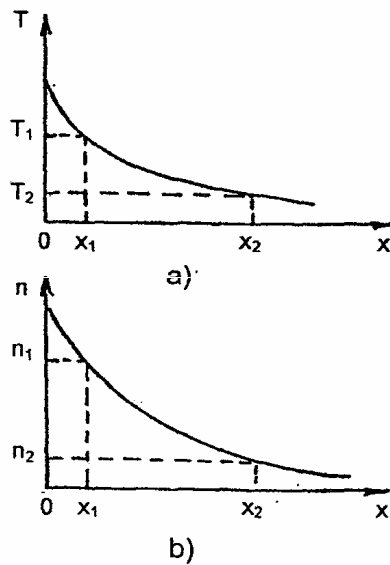
2.6. Yarıiletkenin İletkenlik Tipinin Ölçülmesi

Yarıiletkenin iletkenlik tipini (n-tipi veya p-tipi) bulmak için, birkaç yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan biri Hall tekniği olup (R_H) işareti numunenin tipini verir. n-tipi yarıiletken için Hall sabitinin işareti negatiftir, p-tipi yarıiletken için Hall sabitinin

işareti pozitifdir. Bununla birlikte termoelektrik ölçümlerden daha basit yöntemle yarıiletkenlerin iletkenlik tipi belirlenebilir.

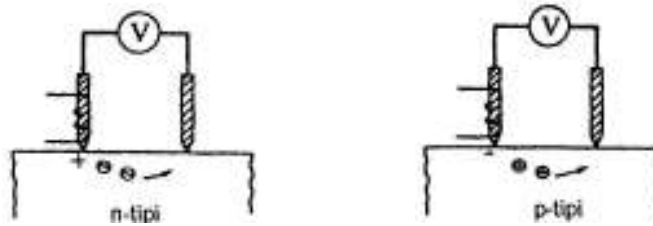
Önce, yarıiletkenlerde termoelektrik olayını göz önüne alalım. Yarıiletken (örnek olarak n-tipi yarıiletken) homojen olmayacak şekilde ısıtıldığında, $T_1(x_1) > T_2(x_2)$ (Şekil 2.6.1a), elektronların konsantrasyonu daha sıcak bölgede artmakta, x-ekseninin pozitif yönünde elektronların konsantrasyon gradyenti oluşmakta ve bu nedenle elektronlar daha sıcak bölgeden daha soğuk bölgeye hareket etmektedir (Şekil 2.6.1b). n-tipi yarıiletkende elektronların daha sıcak bölgeden daha soğuk bölgelere difüzyonu neticesinde, daha sıcak bölgede pozitif hacimsel yük (pozitif donör iyonlarından oluşmuş), ve daha soğuk bölgede elektron konsantrasyonunun fazlalığından oluşmuş negatif yük meydana gelmektedir. Böylece, sıcaklık gradyanı şartında ısınan yarıiletkende, x_1 ve x_2 noktaları arasında termal elektro-motor kuvveti (TEMK) oluşmaktadır. Eğer yarıiletkenin bu noktaları kapalı devre şekline getirilirse, devreden termoelektrik akımı geçer.

p-tipi yarıiletkende, tersine, pozitif yüklü deliklerin daha sıcak bölgeden daha soğuk bölgeye difüzyonu nedeniyle, daha sıcak bölgede hacimsel negatif elektrik yükü oluşur.



Şekil 2.6.1. Isıl prob tekniği ile (a) sıcaklık ve (b) elektron konsantrasyonunun dağılımı.

Böylece, sıcaklık gradyenti şartında ısınan yarıiletken, kapalı devrede termoelektrik akım oluşur. n-tipi yarıiletken, elektronlardan oluşmuş akım, ve p-tipi yarıiletkenlerde, deliklerden oluşmuş akım, daha sıcak bölgelerden daha soğuk bölgelere doğru hareket eder. n-tipi yarıiletken daha sıcak bölgenin elektrik kutbu pozitifdir, p-tipi yarıiletken ise daha sıcak bölgenin elektrik kutbu negatifdir. Şekil 2.6.2, termal elektro-motor kuvveti yöntemiyle yarıiletkenin yük taşıyıcılarının tipini bulmak için kullanılan devreleri göstermektedir. Bu yöntemde iki prob kullanılır. Probu birisi (T_1) ısıtılmakla (yaklaşık 200–300°C kadar), ikinci probun sıcaklığı (T_2) oda sıcaklığında tutulmaktadır. n-tipi yarıiletken elektronlar daha sıcak (T_1) probun civarından, oda sıcaklığında (T_2) tutulan probun yönünde hareketlenmektedirler. Neticede, daha sıcak probun civarındaki yarıiletken bölgesinin elektrik kutbu pozitifdir ve bu işaret devredeki voltmetre ile kaydedilir (Şekil 2.6.2.a). p-tipi yarıiletken ise tersine, daha sıcak probun elektrik kutbu negatif olur (Şekil 2.6.2.b). Deneysel ölçümlerde, yarıiletken örneklerin iletkenlik tipini bulmak için, öncelikle belirli tipe sahip yarıiletkenin TEMK ölçümü ile devredeki voltmetrenin kalibrasyonu yapılır ve sonra incelenen örneğin tipi belirlenir. TEMK yöntemiyle düşük öz dirençli ve katkılı yarıiletkenlerin tipini belirlemek daha uygundur. Özden yarıiletkenlerin iletkenlik tipi, daha yüksek mobilitesi olan yük taşıyıcılarının (elektronların) mobilitesi ile belirlenir (Caferov 1998).



a)

b)

Şekil 2.6.2. Termal EMK yöntemiyle (a) n-tipi ve (b) p-tipi yarıiletkenin iletkenlik tipini ölçme devresi.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Elektrokimyasal Yöntemiyle Büyütme İşlemi Sürecinde İzlenilen Deneme Yanılgılar

Son yıllarda önemli derecede ilgi gören ve teknolojiye birçok uygulama alanında kullanılan ZnO ince filmi, birçok metot yardımıyla büyütülmesine karşın hem kaliteli hem de düşük maliyetli büyümeyi sağlayan elektrokimyasal büyütme işlemini gerçekleştirebilmek için uygun şartların sağlanabilmesi için elektrokimyasal büyütme tekniğinde değişken özellikler araştırılıp en uygun parametrelere ulaşmaya çalışılmıştır:

- a) **Sıcaklık:** Elektrokimyasal büyütme tekniğinde çok önemli bir parametre olan çözelti sıcaklığı 50°C'den 80°C'ye 5°C adımlarla değiştirilerek büyütme gerçekleştirilmiştir (Mahalingam *et al.* 2003). Yapılan deneyler ve belirlemeler sonucunda en uygun çözelti sıcaklığının 65°C olduğu anlaşılmıştır. 65°C'den düşük sıcaklıklarda filmin gelişmediği, daha yüksek sıcaklıklarda ise altlık malzemenin yandığı anlaşılmıştır.
- b) **Potansiyel:** Elektrokimyasal büyütme tekniğinde bir diğer önemli parametre olan potansiyel değeri büyüttüğümüz filmi oluşturan Zn'nin karakterine göre devre potansiyeli -0,6 V'dan -1,2 V'a 0,1 V aralıklarla değiştirilerek büyütme gerçekleştirilmiştir (Gu and Fahidy 1999, Yoshida *et al.* 2004). Yapılan deneyler ve belirlemeler sonucunda en uygun potansiyelin -0,9 V olduğu sonucuna varılmıştır.
- c) **Zaman:** Büyütme işleminin gerçekleşme süresi numunenin kalınlığına doğrudan etki ettiği için büyütme zamanı 10 dakikadan (dk) 60 dakikaya 5'er dakikalık aralıklarla değiştirilerek büyütme gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda uygun olan zamanın 30 dk olduğu sonucuna varılmıştır. Elektrokimyasal büyütme tekniğinde zaman numunenin kalınlığını belirler ve uygun bir düzenek (dışarı ile etkileşmeyecek,

vakum bir ortam) yardımı ile (belirli aralıklarda) istenilen film kalınlığı elde edilebilmektedir (Lee and Tak 2001).

d) **Çözelti Konsantrasyonu:** Çözelti konsantrasyonu elektrokimyasal büyütme tekniğinde çok önemli bir yer tutar. Çünkü düşük ya da yüksek çözelti konsantrasyonu film kalitesini kalınlığını ve büyüme oranı üzerinde olumsuz etkilere yol açabilir. Zn kaynağı olarak $Zn(NO_3)_2$ ve $ZnCl_2$ tuzlarının her ikisi de denendi ve $Zn(NO_3)_2$ tuzu ile üretilen filmlerin büyüme oranının daha yüksek olduğu gözlemlendi. Sonuç olarak Zn kaynağı olarak $Zn(NO_3)_2$ tuzu tercih edildi. Numunenin büyümesi için en uygun çözelti konsantrasyonunun belirlenmesi için yapılan denemelerde, kullandığımız $Zn(NO_3)_2$ tuzunun konsantrasyonu 0,05M'dan 0,15M'a 0,025M'lık adımlarla değiştirilmiştir. Yapılan deneyler ve belirlemeler sonucunda uygun olan çözelti konsantrasyonunun 0,1M olduğu sonucuna varıldı.

e) **pH:** Çözeltinin pH değeri literatürde genellikle 5,2 olarak verilmektedir (Lee and Tak 2001). Bu pH değeri direk olarak oluşturulan çözeltinin pH değerine karşılık gelmektedir. pH değerinin etkisini araştırılması amacı ile çözeltiye NaOH ilavesi ile pH değeri 7 ye artırılmış ve büyütme gerçekleştirilmiştir. Fakat ITO üzerine herhangi bir büyüme gerçekleşmemiş olup, oluşan ZnO bileşikleri çözeltinin dibine çökmüştür. Dolayısı ile tüm büyütme işlemlerinde pH değeri 5,2 olarak alınmıştır.

f) **Karşıt Elektrot:** Yukarıda gerçekleştirilen işlemlerin hepsi karşıt elektrot olarak hem Pt (platin) hem de Zn (çinko) kullanılarak tekrarlanmıştır. Deneyler sonucunda Zn karşıt elektrot olarak kullanıldığında, Pt'ye nazaran daha homojen bir film elde edildiği gözlemlendi karşıt elektrot olarak Zn kullanıldı. Bunun sebebi olarak, Zn karşıt elektrot olarak kullanıldığı zaman çözeltideki Zn kaynağını çözeltiye Zn miktarının büyüme esnasında azalmasını çözeltiye Zn sağlaması olarak gösterilebilir (Yoshida *et al.* 2004).

g) **Oksijen:** Elektrokimyasal deney düzeneği ile ITO taban malzemesi üzerine ZnO oluşturabilmek amacı için, Zn kaynağı olarak $Zn(NO_3)_2$ tuzu kullanılmış olup, Oksijen

kaynağı olarak da çözelti içerisinde ki Oksijen iyonları kullanılmıştır (Lee and Tak 2001). Başlangıç ta bu şekilde ürettiğimiz ZnO filmlerinin optik özelliklerinin yeterince iyi olmaması sonucunda, çözelti içerisine Oksijen gazı uygulanarak çözeltinin O miktarı açısından doygun olması sağlanmıştır. Böylece üretilen filmlerin literatürle kıyaslanabilecek uygun optik karakteristiklere sahip olduğu gözlenmiştir.

3.2. Elektrokimyasal Büyütme İçin Gerekli Malzemelerin Hazırlanması

3.2.1. Çözeltinin hazırlanması

Büyütme işlemi için deneyde $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2)$ tuzu kullanılmış ve bu tuz $18 \text{ M}\Omega$ 'luk özdirence sahip deiyonize (DI) su ile çözeltinin hacmi 100 ml olacak şekilde hazırlanmıştır. Yapılan çalışmalarımız neticesinde büyütmenin en iyi olduğu optimum çözelti molaritesi 0,1 M olarak belirlendi. Zn'nin 65,5 g/mol, O'nun 15,99 g/mol ve N'nin 14,05 g/mol olduğu göz önüne alınarak $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ tuzunun molekül ağırlığı 297,48 g olarak belirlendi.

$$M = \frac{n}{V} \quad (3.1)$$

$$n = \frac{m}{M_A} \quad (3.2)$$

$$M = \frac{m}{M_A \times V} \quad (3.3)$$

Yukarıda verilen 3.1, 3.2, 3.3 formüllerinden yararlanarak, 100 ml, 0,1 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi için çözelti içerisine koyulacak olan $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ tuzunun değeri aşağıda bulunmuştur.

$$0,1 = \frac{m}{297,48 \times 0,1} \quad (3.4)$$

$$m = 2,9748 \text{ gr.}$$

Formüllerde M molarite, n mol sayısı, V hacim, m kütle, M_A molekül ağırlığıdır. 2,9748 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 0,1 mg hassasiyete sahip GEC Avery marka hassas terazide tartılarak, çözelti 100 ml'lik cam kap içerisinde karıştırılıp 0,1M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ için 100 ml çözelti hazırlandı.

3.2.2. Büyütme işleminde kullanılan malzemelerin temizliği

a) Karşıt elektrot olarak Pt ve Zn elektrot kullanılmıştır. Kullanılan bu farklı elektrotlar için uygulanan temizleme işlemleri aşağıda verilmiştir.

Pt elektrot bir beher içerisine eşit miktarda H_2SO_4 ve H_2O_2 katılarak ve Pt bu çözelti içerisine yaklaşık 3 dakika daldırılarak gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonrasında Pt elektrot ayna parlaklığına sahip olduğu gözlenmiştir.

%99,99 saflığa sahip olan Zn elektrotunun temizleme işlemi için aşağıda ki işlem sırası takip edilmiştir;

- 2 dk trikloretilen
- 1 dk deiyonize su
- 2 dk aseton
- 1 dk deiyonize su
- 2 dk metanol
- 1 dk deiyonize su

b) İletken altlık olarak kullanılan ITO filmleri Alfa Aesor firmasından 25 Ωcm öz dirence sahip bir lamel ebatlarında satın alındı. Yaklaşık 0,5 cm'ye 1,5 cm boyutlarında keserek çalışma elektrotlarını oluşturduk. Elde edilen bu altlık ITO

parçaları bir beher içerisine doldurulan bir miktar aseton içerisinde yaklaşık 3 dk ultrasonik banyoda bekletilerek ile temizlenmiştir (Lee and Tak 2001). Çıkarılan ITO'lar deiyonize su ile de temizlendikten sonra kullanıma hazır hale gelmiştir.

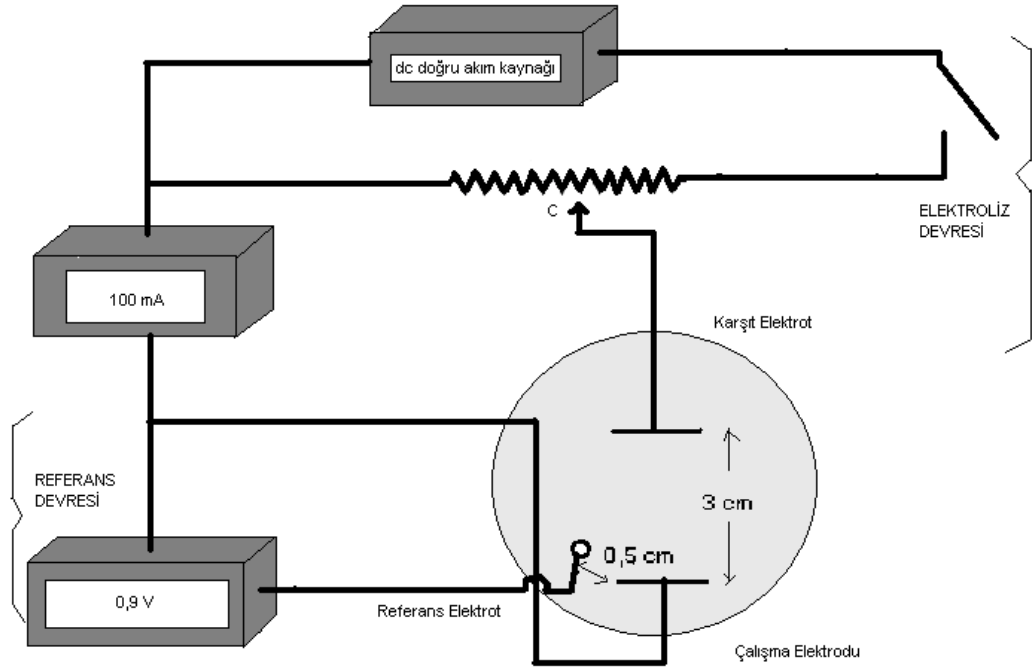
3.2.3. Deney sisteminin kurulması

Deney sisteminde kullanılacak olan materyallerin temizlenmesi işlemine müteakip en uygun parametrelere göre takip edilecek basamaklar şu şekildedir;

- Karşıt elektrotla çalışma elektrodu arası mesafenin belirlenen mesafeye (3 cm) ayarlanması (Gu and Fahidy 1999),
- Çalışma elektrotu ile referans elektrot arası mesafenin 0,5 cm'ye ayarlanması,
- Şekil 3.1'de elektrokimyasal büyütme işlemi için hazırlanan düzenek gösterilmiştir. Perkin Elmer marka, model 363 Potantostat/ Galvanostat aygıtının aşağıdaki işlemlerin yapılması ile sabit voltaj uygulayacak duruma getirilmesi,

Mod=E	(sabit potansiyel uygulayan konum)
Ölçüm= E	(potansiyel ölçer konumu)
Akım Aralığı= 100 mA	(ölçü aletinin skalasının 100 mA ayarlanma konumu)
Hücre butonu= ON	(Hücreye potansiyel uygulamaya başlama konumu)
Güç= ON	(Büyütme işleminin başlaması konumu)

- Elektrokimyasal büyütmenin yapımında kullandığımız Perkin Elmer model 363 Galvanostat/ Potantostat kullanılarak filmin büyütülmesi için gerekli olan sabit voltajın uygulanması,
- Deney hücremizin içerisine büyümede katkıda bulunduğunu tespit ettiğimiz O₂'nin basıncının ayarlanması,



Şekil: 3.2.1. Deney sisteminin çalışması

Tüm bu ayarlamalar gerçekleştirildikten sonra deney hücremizin içerisine oluşturduğumuz sistemi daldırıp potatiostatı çalıştırarak belirlediğimiz zaman içerisinde büyüme işlemi gerçekleştirildi.

Büyütme işlemleri için elde edilen sonuçlar ışığında belirlenen en uygun şartlar aşağıda verilmiştir;

- Karşıt elektrotla çalışma elektrot arası mesafe 3 cm,
- Çalışma elektrotu ile referans elektrot arası mesafe 0,5 cm,
- Belirlenen potansiyel -0,9 V,
- Karşıt elektrot Zn,
- Referans elektrot Ag/AgCl,
- Çözelti molaritesi 0,1 M,
- Büyümenin gerçekleşme süresi 30 dk.



Şekil 3.2.2. Deney düzeneğinin fotoğrafı

Büyüme esnasında gerçekleşen reaksiyonlar:



Öncelikle $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ tuzu deiyonize su içerisinde parçalanarak Zn^{+2} ve NO_3^{-} oluşturur.



Parçalanmış NO_3^{-} su ile tepkimeye girerek ihtiyacımız olan OH^{-} oluşturur.



Hücre içerisine pompaladığımız O_2 yine ihtiyacımız olan OH^{-} oluşturur.



Çözeltide parçalanmış Zn^{+2} oluşturduğumuz OH^- iyonu ile bir araya gelerek



Sonuç olarak Zn(OH)^+ oluşturduğumuz OH^- iyonu ile bir araya gelerek büyümesini istediğimiz ZnO kristali oluşturur.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Tavlama işleminin etkilerinin araştırılması amacı için büyütülen filmlerin bir kısmı tavlama işlemine maruz bırakıldı. Tavlama işlemi el yapımı iki zonlu fırın kullanılarak 300⁰C’de 30 dakika süreyle gerçekleştirildi.

Tavlanan ve tavlanmayan malzemelerin elektriksel iletkenlik tipleri ısıtıl uç metodu kullanılarak gerçekleştirildi. Bu metot da iletkenlik tipi daha önceden bilinen bir yarıiletken olarak University Wafer firmasından satın alınan p-GaN malzemesi kullanıldı. Numunenin üzerine uçlar yerleştirilerek uçlardan biri ısıtılıp voltajın polarite belirlendi. Sonrasında büyüttüğümüz filmlerde aynı işlemi uygulayıp, voltajın polaritesine göre filmlerin iletkenlik tipleri belirlendi.

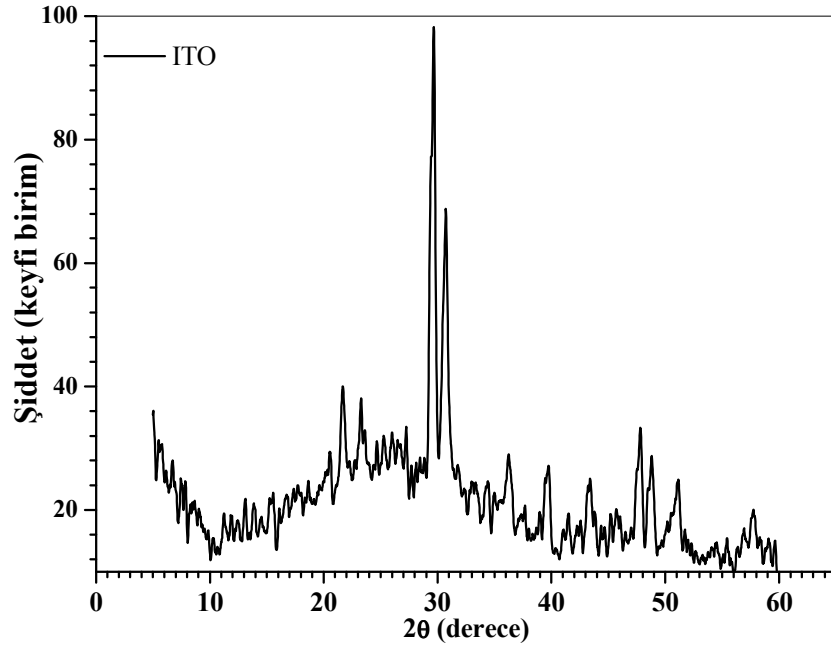
Oluşan ZnO yarıiletkenlerinin elektriksel iletkenlik tipleri sıcak uç metodu kullanılarak gerçekleştirildi. Metot gereği iletkenlik tipi daha önceden bilinen bir yarıiletken olarak p-GaN malzemesinin üzerine bir voltmetrenin uçları yerleştirildi. Uçlardan biri ısıtılıp voltajın polaritesi belirlendi. Polarite, filmin p-tipi olması nedeniyle ve çoğunluk taşıyıcıların da holler olması sebebiyle artı yönde oldu. Bu durum göz önüne alınarak, büyüttüğümüz filmlerde de aynı işlem uygulandı. Büyütmüş olduğumuz film üzerinde herhangi farklı iki noktaya multimetrenin uçları konuldu. Bu uçlardan p-GaN malzemesinin üzerinde uygulama yaparken ısıtılan uç ısıtılarak multimetre göstergesinde polarite negatif yönlü olduğu için (hem tavlanmış hem de tavlanmamış) numunelerin tiplerinin n-tipi olduğu anlaşıldı.

4.1. XRD

Yapısal karakterizasyon için kullanılan X-ışını kırınım ölçümleri Rigaku D/Max-IIIC difraktometresi yardımıyla gerçekleştirildi. Ölçümler esnasında difraktometredeki bakır hedefe 40 kV'luk gerilim ve 30 mA'lik uygulanarak elde edilen Cu K α

(Dalgaboyu=1,5418 Angstrom) X-ışınları kullanıldı. Ölçümler 0,02 derecelik açılarla 5-60 derece arasında alındı.

Oluşturduğumuz filmlerde ZnO olup oluşmadığını anlayabilmek amacıyla X-ışını kırınım ölçümleri gerçekleştirildi. Tüm filmler ITO üzerine büyütüldüğünden dolayı, ITO taban malzemesinden gelen X-ışını yansımalarını ayırt edebilmek için sadece ITO filminin kırınım sonuçları alındı ve Şekil 4.1.1’de verildi.



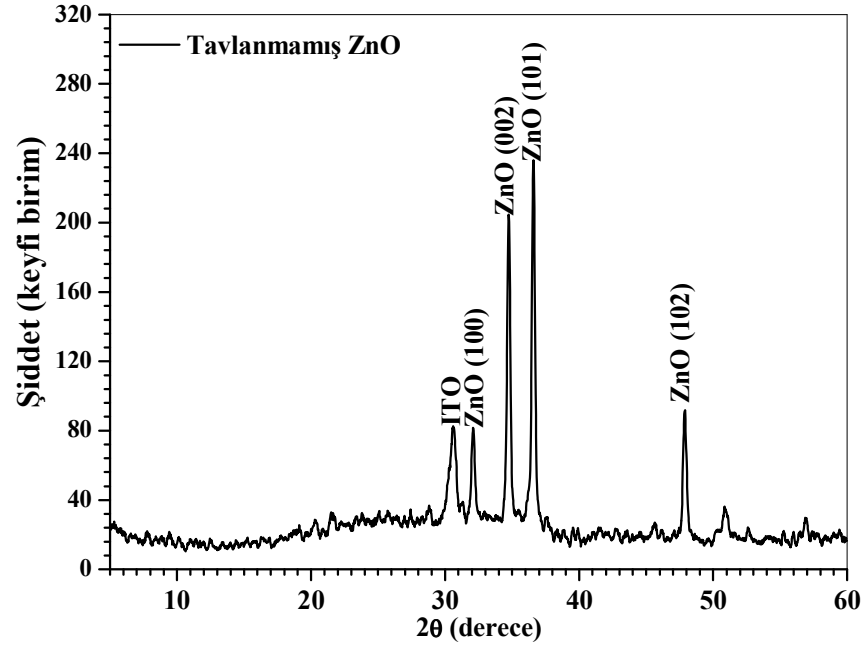
Şekil 4.1.1. ITO filmin XRD grafiği

Aşağıdaki Çizelge 4.1’de elde edilen filmler için piklerin 2θ açılarına karşılık örgü sabitleri verilmiştir. Isıl işlem sonucunda 2θ açılarında çok küçük miktarda kaymalar gözlenmektedir. Bununla birlikte örgü sabitlerinde de azalmalar gözlenmektedir.

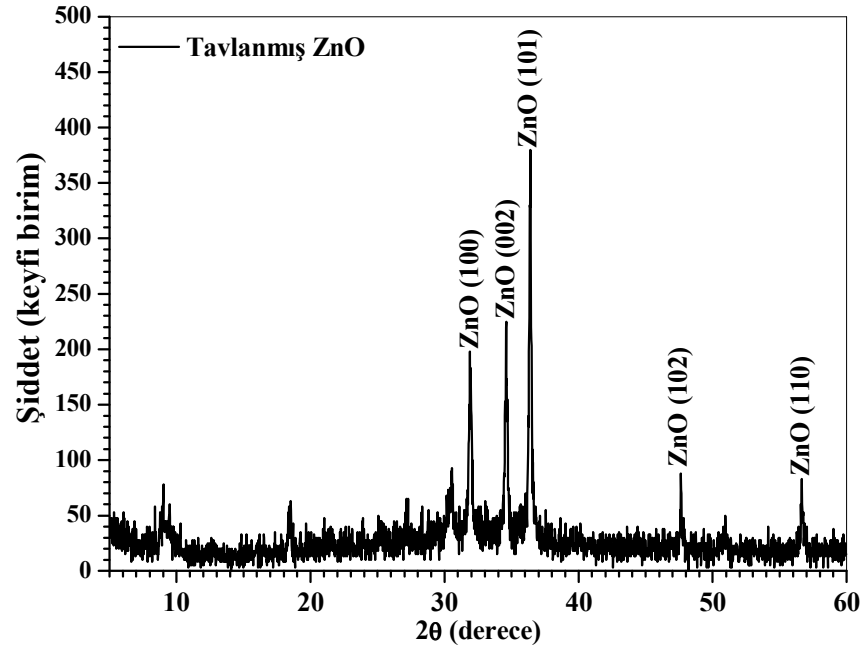
Çizelge 4.1. ZnO ve ITO filmlerinin örgü sabitleri

Numune adı	2 θ (derece)	d (Angstrom)
ITO	29.393	3.0363
ITO	29.663	3.0092
ITO	30.503	2.9282
ITO	30.777	2.9030
Tavlanmamış ZnO (100)	31.883	2.8046
Tavlanmamış ZnO (002)	34.600	2.5903
Tavlanmamış ZnO (101)	36.380	2.4676
Tavlanmamış ZnO (102)	47.626	1.9078
Tavlanmış ZnO (100)	32.044	2.7908
Tavlanmış ZnO (002)	34.776	2.5776
Tavlanmış ZnO (102)	47.824	1.9004

300⁰C’de N₂ gazı ortamında 30 dakika süreyle tavlanan ve hiçbir işlem yapılmayan filmler üzerinde alınan X-ışını kırınım sonuçları Şekil 4.1.2 ve 4.1.3’de verilmiştir. Alınan ölçümler ışığında piklerin yönelimleri JCPDS kartındaki değerler kullanılarak elde edilmiştir. Hiçbir işlem yapılmamış filmin tercihli (101) yönelimine sahip olduğu görülmektedir. Benzer olarak, Lee ve Tak (2001) tarafından yapılan çalışmada da 0,72V altında büyüttükleri filmlerin (101) tercihli yönelime sahip olduğunu gözlemişlerdir. Gu ve Fahidy (1999) yaptıkları benzer çalışmada yine ZnO filmlerinin (101) tercihli yönelime sahip olduğunu bildirmişlerdir. Bunun yanında (002), (100), (102), (110) yönelimlerine ait piklerde büyüyen ZnO filmi polikristal yapısını göstermektedir. Azot gazı ortamında tavlanan ZnO filminin X-ışını kırınım sonuçları tavlanmayan ZnO filmi ile benzerlikler göstermektedir. Tavlama işlemi uygulandıktan sonra (101) ve (100) piklerin şiddetinde belirgin artış, (002) pikinin şiddetinde az bir artış, (102) pikinin şiddetinde hemen hemen değişme olmamış ve (110) piki oluşmuştur. Bundan yola çıkarak filmlerin (101) tercihli büyüdüğü dolayısıyla ısıtılma işlemin süresinin artırılması veya tavlama sıcaklığının artışı neticesinde filmin bu yönelime sahip daha kaliteli film oluşacağı tahmin edilmektedir. Farklı ısıtılma işlem sonucunda oluşabilecek kristalografik etkileri daha detaylı sonraki çalışmalarda incelenecektir.



Şekil 4.1.2. Tavlanmamış numunenin XRD grafiği

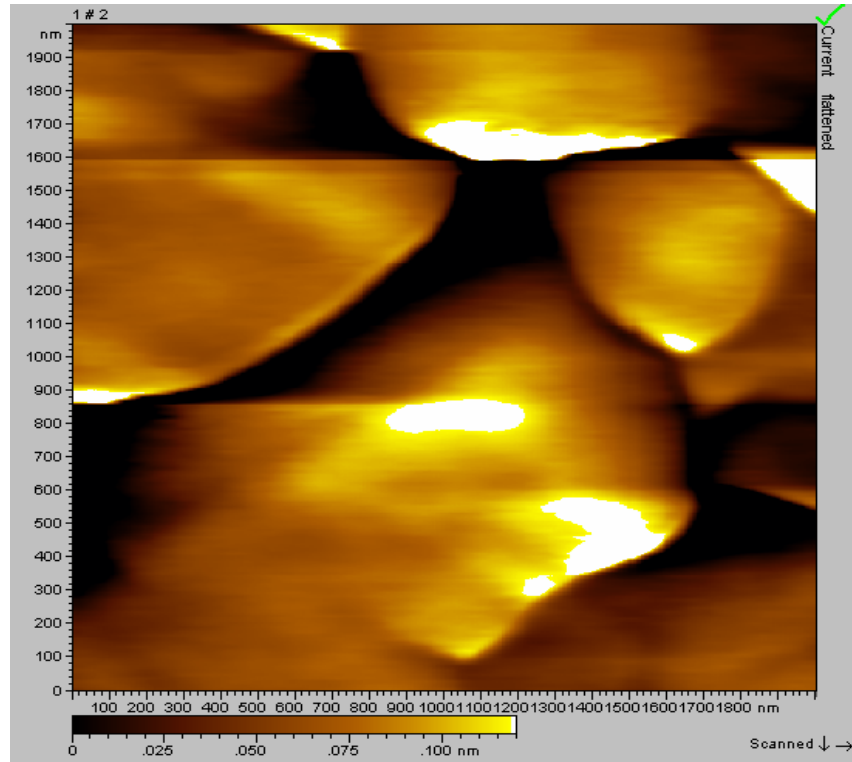


Şekil 4.1.3. Tavlanmış numunenin XRD grafiği

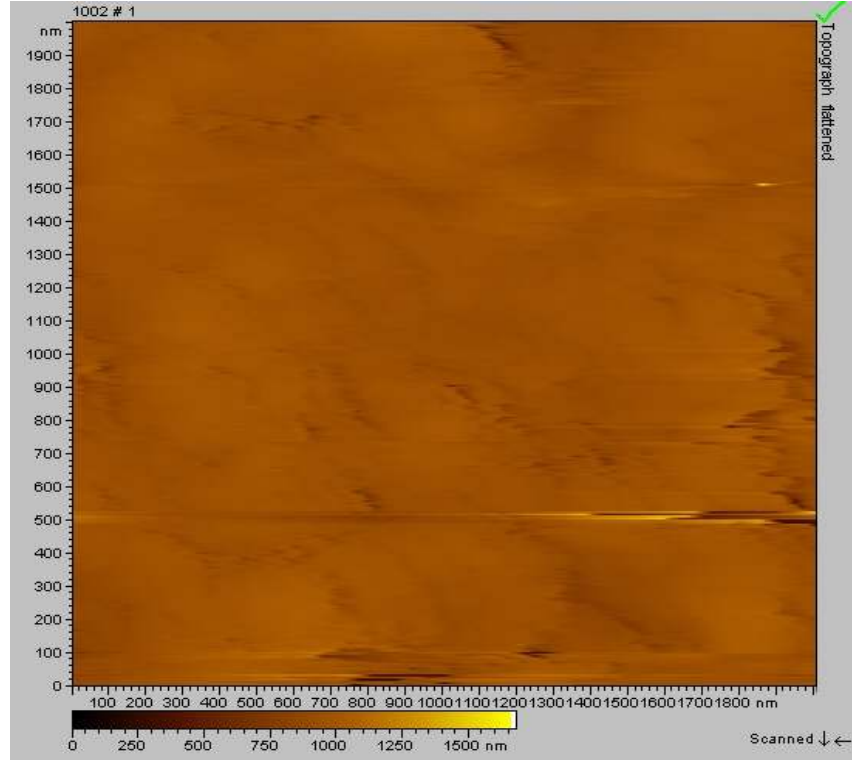
4.2. AFM

Büyütülen filmlerin yüzey morfolojilerini belirlemek amacı ile Atomik Güç Mikroskopi (AFM) kullanılmıştır. Tüm ölçümler Molecular Imaging 2100 Picoscan STM/AFM marka mikroskop kullanılarak gerçekleştirildi. Ölçümler 0,1 V gerilim altında 2000nm x 2000nm büyüklüğündeki alan taranarak yapıldı.

Referans (tavlanmamış) ve 300⁰C'de 30 dk tavlanmış filmlerin yüzey morfolojilerini belirlemek amacı ile 0,1 V gerilim altında 2000nm x 2000nm büyüklüğündeki alan taranarak AFM ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Alınan sonuçlar Şekil 4.2.1 ve 4.2.2'de verilmiştir. Bu ölçümlere göre tavlanmamış filmin yüzeyinin taneler gözlenirken tavlanmış filmde bu tane sınırlarının ortadan kalktığı gözlenmektedir.



Şekil 4.2.1. Tavlanmamış numunenin AFM görüntüsü



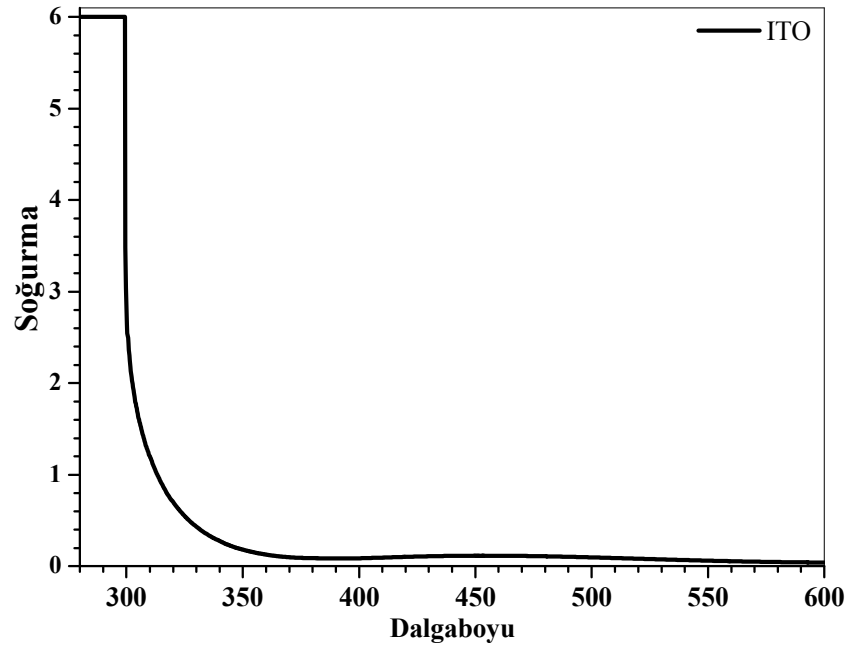
Şekil 4.2.2. Tavlanmış numunenin AFM görüntüsü

Şekil 4.2.1 ve Şekil 4.2.2.'ye göre wurtzite yapıya sahip elektrokimyasal olarak büyütülmüş olan ve XRD ölçülerine göre ZnO olduğu belirlenen numunelerin; tavlama işlemine maruz bırakıldıktan sonra yüzeyinde iyileşme gösterdikleri ve daha iyi bir yüzey morfolojisine sahip oldukları anlaşılmaktadır.

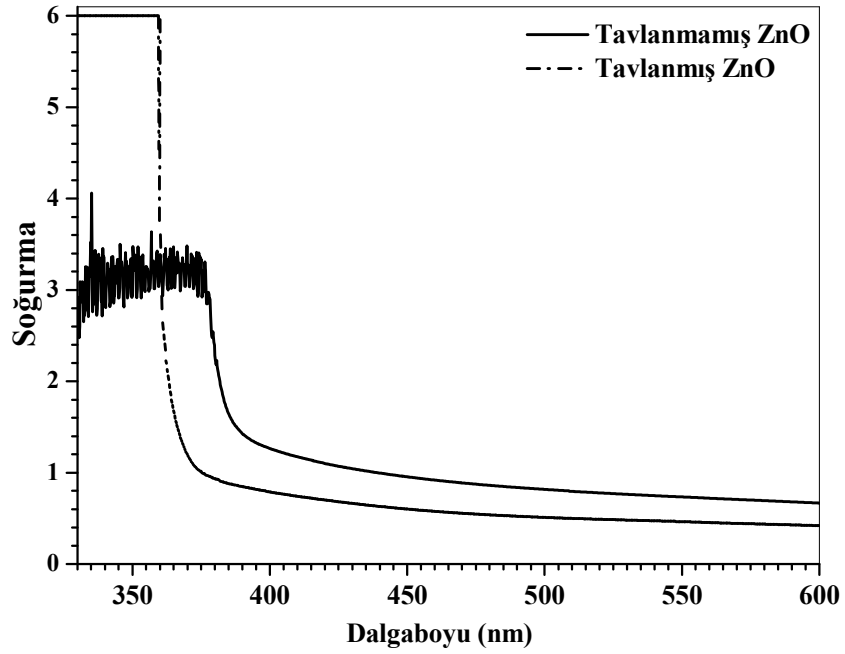
4.3. Soğurma

Üretilen ZnO filmlerinin yasak enerji aralıklarını belirlemek amacı için yapılan soğurma ölçümleri oda sıcaklığında yaklaşık olarak ± 3 nm hassasiyete sahip Perkin Elmer UV-Visible Lambda 2S spektrometresi yardımıyla alındı. Tüm ölçümler 300–700 nm aralığında oda sıcaklığında spektrometre arasına numune tutucu vasıtasıyla yerleştirilerek gerçekleştirildi.

Filmlerin optik özelliklerinin belirlenmesi amacı ile soğurma ölçümleri ± 3 nm hassasiyete sahip UV-VIS spektrometre kullanılarak gerçekleştirildi. ITO filminin yasak enerji aralığının 300 nm (~ 4 eV) civarında olması, büyüttüğümüz ZnO filmlerinin soğurmalarının da 350 nm civarında olmasından dolayı alınan soğurma datasının ITO filminden mi yoksa ZnO filminden mi geldiği karışabilecektir. Bunu önlemek amacı ile tüm soğurmalar ITO filminin soğurması referans alınarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.3.1’de ITO filminin soğurma spektrumu gösterilmiştir.



Şekil 4.3.1. ITO filminin soğurma spektrumu



Şekil 4.3.2. Tavlanmış ve tavlanmamış ZnO filmlerinin soğurma spektrumları

Şekil 4.3.2’de 300 ⁰C’de 30 dk süreyle N₂ ortamında ısıtılma maruz bırakılmış ve büyütme işleminden sonra hiçbir ısıtılma işlem gerçekleştirilmemiş ZnO ince filmlerinin soğurma spektrumları gösterilmektedir. Tavlama işlemine maruz bırakılan filmin soğurma şiddetinde azalma gözlenmektedir. Bununla birlikte bant kenarı soğurma kıyısında belirgin bir kayma gözlenmektedir. Bu filmlerin yasak enerji aralığını belirlemek amacı için soğurma verileri aşağıdaki genel olarak III-V yarıiletkenler de kullanılan formül vasıtasıyla gerçekleştirildi (Doğan *et al.* 1999).

$$T = \frac{(1 - R)^2 \exp(-\alpha t)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha t)} = \exp(-A) \quad (4.1)$$

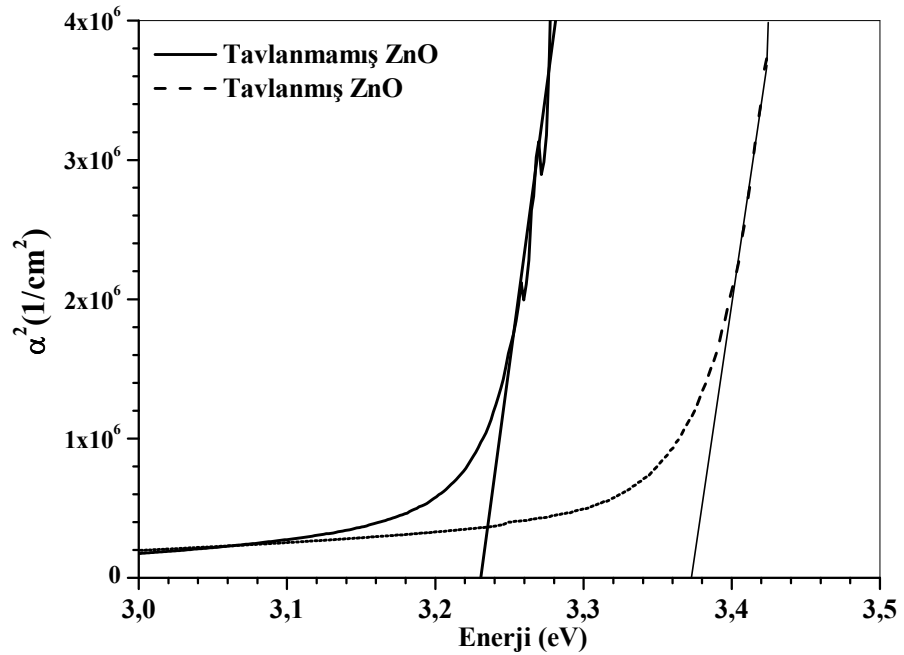
Burada R yansıtma katsayısı, T geçirgenlik, A soğurma, α soğurma katsayısı ve t’de filmin kalınlığıdır.

Yasak enerji aralığında dalgaboyuna bağlı soğurma değerlerinin sabit olduğunu ve yaklaşık 600 nm (2,06 eV) civarında minimum olduğunu gözlemledik. Dolayısıyla yasak enerji aralığında derin seviyelerden kaynaklanan soğurmanın sıfır olduğunu kabul ettik ve denklem (4.1)

$$T = \frac{(1 - R)^2}{1 - R^2} = \exp(-A) \quad (4.2)$$

şekline dönüştü. R değerini bulduktan sonra denklem 4.1'den yararlanarak soğurma verileri soğurma katsayısına dönüştürüldü.

Yukarıdaki işlemlerden sonra soğurma katsayısının karesinin enerji ye karşı grafiği çizildi (Şekil 4.3.3). Çizilen bu grafikten bant kenarı soğurmasının lineer olduğu bölgenin enerji eksenine fit edilmesiyle yasak enerji aralıkları bulundu. Isıl işleme maruz bırakılmadan önce filmin yasak enerji aralığının 3,23 eV olduğu ve tavlanan filmin yasak enerji aralığının 3,373 eV olduğu bulundu.



Şekil 4.3.3. Tavlanmış ve tavlanmamış ZnO ince filmlerinin soğurma katsayısının karesinin enerjiye karşı grafikleri

Tavlanmadan önce yarıiletken filmlerin yasak enerji aralıklarının literatürle uyum gösterdiği gözlenmiştir. Izaki ve Katayama elektrokimyasal olarak büyütülen ZnO filmlerinin yasak enerji aralığını 3,3 eV, Izaki ve Omi'nin yaptığı bir başka çalışmada ise 3,25 eV olarak, Gal ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise 3,3 eV olarak bulmuşlardır. Fakat tavlanmadan sonra yarıiletkenin bant aralığında artış gözlenmiş bu durum da literatürle uyum göstermektedir (Elliot *et al.* 2005).

5. TARTIŞMA

Elektronğin temelini oluşturan yarıiletken teknolojisi, gün geçtikçe daha dayanıklı, daha kolay üretilen, daha ucuz yarıiletken malzeme üretebilme arayışı içinde olup bu yolda birçok bilim adamı araştırmalar ve deneme yanılmalar gerçekleştirmektedir.

Daha çok analitik kimyacılar tarafından araştırılan Elektrokimyasal büyütme, yarıiletken film büyütme teknikleri arasında diğerlerinden birçok avantaja sahip bir yöntemdir. Bu yöntem son dönemlerde fizikçilerin de ilgisini çekmiştir. Bununla birlikte halen, fizikçilerin eksik oldukları ve tamamlamaları gereken noktalar bulunmakta ve gün geçtikçe bu eksiklikler de azaltılmaktadır.

Çalışmada ITO film üzerine elektrokimyasal olarak ZnO filminin tek kristal büyütülmesinin optimum şartları belirlenmeye çalışılmıştır.

Büyütülen filmler 300⁰C’de 30 dk süreyle tavlama işlemine maruz bırakıldı. Tavlamanın büyütmüş olduğumuz filmlerin yasak enerji bant aralığı, kristal yapısında ve yüzey özellikleri üzerindeki etkisi üç farklı karakterizasyon tekniği ile belirlenmeye çalışıldı. Bunlar;

- Soğurma
- XRD
- AFM

teknikleridir.

Soğurma ölçümleri ile; büyütülen filmin yasak enerji bant aralığı incelendi. Tavlamanmış filmin yasak enerji aralığının 3,23 eV olduğu ve tavlama sonrasında ise 3,373 eV olduğunu görüldü. Literatürle karşılaştırma yaptığımızda tavlanan filmin

yasak enerji aralığının diğer yöntemlerle elde edilen değerlerle uyum gösterdiği görülmüştür (Elliot *et al.* 2005).

XRD ile; büyütülen filmlerin iç yapısı incelendi. Alınan verilere göre filmlerin (101) tercihli büyüdükleri, tavlama işlemine maruz bırakıldığında yine aynı tercihte büyüdüğünün, bu pikinin şiddetinde ve (100) pikinin şiddetinde belirgin artış, (002) pikinin şiddetinde artış, (102) pikinin şiddetinde hemen hemen değişme olmamış ve (110) piki oluşmuştur.

AFM ile; büyütülen filmlerin yüzey yapıları incelendi. Bu ölçümlerden alınan görüntüler ışığında tavlama öncesi ile tavlama sonrası filmlerin yüzeyinde değişiklikler gözlemlendi ve tavlama işleminin filmin yüzeyi üzerinde olumlu etkiler yaptığı sonucuna varıldı.

Bütün bunların yanında büyütülen filmlerin tiplerinin belirlenmesi için de ısıtılma ucu metodu kullanıldı. Bu metot ile iletkenlik tipini önceden bildiğimiz p-GaN ile aldığımız ölçümü ile büyütmüş olduğumuz ZnO filminin ölçümünün karşılaştırılması neticesinde, filmlerin tipinin n-tipi olduğu anlaşılmıştır.

Büyütme tekniklerinden bağımsız olarak n-tipi büyüyen ZnO kristalinin p-tipi büyütülmesi, bu kristalden yapılabilecek elektriksel ve optik aygıtların üretimi için son derece önemli olduğundan, ileriki aşamalarda p-ZnO tek kristali üretimi üzerinde yoğunlaşılacaktır.

KAYNAKLAR

- Ateş, A., 1997. Yüksek Lisans Tezi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Bagnall, D. M., Chen, Y. F., Zhu, Z., and Yao. T., 1997. optically pumped lasing of ZnO at room temperature. Appl. Phys. Lett., 70(17), 2230-2232.
- Blakemore J. S., 1985, Solid State Physics, Cambridge University, Newyork.
- Caferov T., 1998 Yarıiletken Fiziği.
- Coşkun, C., 2000. Doktora tezi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Coşkun, C., Look D. C., Farlow G.C. and Sizelove J. R., 2004. Radiation hardnes of ZnO at low tempereatures. Semiconducter science and technology. 752–754
- Doğan S., Tüzemen S., Gürbulak B., Ateş A. and Yıldırım M., 1999. In situ Optical Assessment of Semi-Insulating Iron Doped InP Grown by Liquid Encapsulated Czochralski Process. J. Appl. Phys. 85(9), 6777.
- Coşkun C., García-Lourairo A., Garg S., Gasanly N. M., Gonzáles B., Hernández A., Hyatt N. C., Jiang Q., Lopez-Gonzáles J. M., Ozkan H., Sinha N. S., Yuksek N. S. and Zhao M. 2005. Focus on semiconductors research. Elliot T. B., New York, 135.
- Gal D., Hodes G., Lincot D., Schock H.-W., 2000. Electrochemical deposition of ZnO films from non-aqueous solution: a new buffer/window process fort hin film solar cell. Thin Solid Films, 361–362, 79–83.
- Gedik, N., 2005. Yüksek Lisans Tezi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Gocayev, M., 1993. Optik, Atatürk Ünivertesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, Erzurum.
- Goux A., Pauporte T., Chivot J., Lincot D. 2005. Temperature effect on ZnO electrodeposition. Electrochemica Acta 2239–2248.
- Gu Z.H. and Fahidy T.Z. 1999. Elektrochemical Deposition of Thin Films on Tin-Coated Glasses. Journal of The Electrochemical Society, 146 (1) 156–159
- Huang M. H., Mao S., Feick H., Yan H., Wu Y. Kind H., Weber E., Russo R. And Yang P. 2001. Science 292, 1897.
- İzaki M., Omi T. 1997. Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction. American Institute of Physics 2439–2440.
- İzaki M., Katayama J. 2000. Characterizsation of boron-incorporated ZnO film Chemically prepared from an aqueous sıolution. Journal of the Electrchemical Society, 147, 210–213
- İzaki M., Takahashi H. 2003. Room-temperature ultraviyolet light-emitting zinc oxide micropatterns prepared by low-temperature electrodeposition and photoresist. Applied Physics Letters. Volume 83, Number 24, 4930–4932.

- Kaboyashi, A., Sankey, O. F., Voltz, S.M. and Dow, J.D. 1983a. Semiempirical tightbinding band structures of wurtzide semiconductors: AlN, CdS, ZnS and ZnO. *Physical Review B*, 28(2), 935–945.
- Kaboyashi, A., Sankey, O. F., Voltz, S.M. and Dow, J.D. 1983b. Deep energy levels Defects in the wurtzide semiconductors AlN, CdS, ZnS and ZnO. *Physical Review B*, 28(2), 945–956.
- Lee and Tak 2001. Elektrodeposition of ZnO on ITO Electrode by Potential Modulation Method. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4 (9) C63-C65
- Look, D.C., Hemsley, J.W., Sizelove, J.R., 1999b. Residual native shallow donor in ZnO. *Physical review letters*, 82(12) 2252–2255
- Look, D.C., 2001. Recent advances in ZnO materials and devices. *Materials Science and Engineering*, B80, 383–387.
- Look D.C., Jones R.L., Sizelove J.R., Garces N.Y., Giles N.C. and Halliburton L.E. 2003. The path to ZnO devices: donor and acceptors dynamics. *Phys. Stat. Sol. (a)* 195, 171–177
- Mahalingam T., John V.S., Sebastian P.J. 2003. Growth and characterization of electrosynthesized zinc oxide thin films. *Materials Research Bulletin* 296–277
- Minegishi, K., Koivai, Y., Kikuchi, Y., Yano, K., Kasuga, M. and Shimizu, A., 1997. Growth of p-type ZnO films by chemical vapor deposition. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36(2), L1453-L1455.
- Önel K ve. Aksoy, T., 1985. Malzeme Bilgisi, Dokuz Eylül Ün. Mühendislik Fak. Yayınları, İzmir.
- Rosenberg H. M., 2000. *The Solid State*, Oxford University
- Singh J, *Semiconductor devices an introduction* 1994 McGraw- Hill Inc. p87, 88
- Skoog W. H., 1991. *Analitik Kimya*.
- Skoog D. A., F, 1992. James Holler, Timothy A. Niemen. *Principles Of Instrumental Analysis*. 557–561
- Tüzemen S., Doğan Seydi, Ateş Aytunç, Yıldırım M., Xiong Gang, Wilkinson John and Williams R.T. 2003. Convertibility of conductivity type in reactively sputtered ZnO thin films. *Phys. Stat. Sol. (a)* 165–170.
- Yoshida T., Komatsu D., Shimokawa N., Minoura H., 2004. Mechanism of cathodic electrodeposition of zinc oxide thin films from aqueous zinc nitrate baths. *Thin solid films*, 451–452, 166–169

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Erzurum’da doğan Harun GÜNEY; ilk, orta, lise ve üniversite eğitimini Erzurum’da tamamladı. 2003 yılında Erzurum Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fizik bölümünden mezun oldu. Yüksek lisansını da aynı ilde Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda yapan Harun GÜNEY 2006 yılında yüksek lisans tez çalışmasını bitirdi.