

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BÜKÜLEBİLİR Al/Al₂O₃/ZnSe METAL OKSİT YARI
İLETKEN AYGITIN ÜRETİMİ, YAPISAL, OPTİK VE
ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYONU

Halil GÜRSOY

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Fizik Anabilim Dalı
Fizik Programı

Danışman
Doç. Dr. Murat ÇALIŞKAN

Temmuz, 2022

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BÜKÜLEBİLİR Al/Al₂O₃/ZnSe METAL OKSİT YARI İLETKEN
AYGITIN ÜRETİMİ, YAPISAL, OPTİK VE ELEKTRİKSEL
KARAKTERİZASYONU**

Halil GÜRSOY tarafından hazırlanan tez çalışması 20.07.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Fizik Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Murat ÇALIŞKAN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Murat ÇALIŞKAN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Merih SERİN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Ercüment AKAT, Üye
Yeditepe Üniversitesi

Danışmanım Doç. Dr. Murat ÇALIŞKAN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Bükülebilir Al/Al₂O₃/ZnSe Metal Oksit Yarı İletken Aygıtın Üretimi, Yapısal, Optik ve Elektriksel Karakterizasyonu başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Halil GÜRSOY

İmza

Kardeřim Gürkân Gürsoy'a atfediyorum



TEŞEKKÜR

Çalışma konusunun belirlenmesi ve şekillenmesinde, araştırma sürecinde desteğine, hissettiğim sonsuz anlayışı, anlamlı yönlendirmeleri, bana hem laboratuvar kültürünü gösterdiği ve çalışma içinde öğrettikleri her şey için danışmanım Doç. Dr. Murat ÇALIŞKAN'a teşekkür ediyorum.

Halil GÜRSOY



SİMGE LİSTESİ	vii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ	xiii
ÖZET	xiv
ABSTRACT	xvi
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür İncelemesi, Tarihsel gelişimi	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Hipotez	4
2 TEORİK BİLGİ	5
2.1 Elektrokimyasal Hücreler ve Reaksiyonlar	5
2.1.1 Faradaik ve Faradaik Olmayan Süreçler	7
2.1.2 Kapasitans ve Elektrotun Yüğü	7
2.1.3 Voltaj (or Potansiyel) Adım	7
2.1.4 Akım Adımı	9
2.2 Alüminyumun Anodik Oksidasyon	9
2.3 Enerji Band Teorisi	11
2.3.1 Direkt ve Dolaylı Elektronik Geçişler	14
2.4 ZnSe Yarı İletkeni	15
2.5 Yarıiletkenin İletkenlik Tipinin Ölçülmesi	15
2.6 Sprey Piroliz Yöntemi	16
2.7 Görünür ve UV Moleküler Spektrometre	17
2.8 XRD Analizi	20
2.9 Metal-Oksit-Yarı İletken(MOS) Yapılar	21
2.9.1 Düz Band Durumu	21
2.9.2 Yüzey Birikimi Modu	23
2.9.3 Yüzey Arınma Modu	23
2.9.4 Eşik Modu	24
2.9.5 Katkı Safsızlık Yoğunluğu	26
2.10 Arayüz Durum Yoğunluğu	27
2.11 İletkenlik Metodu	28

3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR	34
3.1 Anodik Oksidasyon ile Al_2O_3 Üretimi	34
3.2 Sprey Piroliz Yöntemi ile ZnSe:Al Kaplanması	34
4 BULGULAR	38
5 SONUÇ VE ÖNERİLER	49
KAYNAKÇA	51
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	56



SİMGE LİSTESİ

C_{sub}	Alttaş Kapasitansı
D_{dos}	Ana Taşıyıcı Bandın Efektif Durum Yoğunluğu
j_a	Anyon Akım Yoğunluğu
R_{it}	Arayüz Tuzak Direnci
C_{it}	Arayüz Tuzak Kapasitansı
D_{it}	Arayüz Tuzak Yoğunluğu
C_{dep}	Arınma Bölge Kapasitansı
W_{dep}	Arınma Bölge Uzunluğu
k_B	Boltzmann Sabiti
C	Coulomb
R_s	Çözelti Direnci
k	Dalga Vektörü
C_d	Dielektrik Kapasitansı
κ	Dielektrik Sabiti
τ	Durumun Cevap Süresi
V_{fb}	Düz Band Gerilimi
d	Düzlemler Arası Mesafe
μ	Elektrokimyasal Potansiyel
j_e	Elektron Akım Yoğunluğu
χ	Elektron İlgisi
q	Elektron Yüğü
k_i	Elektronun Etkileşim Öncesi Dalga Vektörü
k_f	Elektronun Etkileşim Sonrası Dalga Vektörü
E_{fi}	Esas Fermi Seviyesi
G_p	Eşdeğer Paralel İletkenlik
C_p	Eşdeğer Paralel Kapasitans

E_f	Fermi Enerji Seviyesi
E_c	İletim Bandı Sınır Enerjisi
ψ_g	Kapı İş Fonksiyonu
V_g	Kapıya Uygulanan Gerilim
j_c	Kasyon Akım Yoğunluğu
n^*	n Anti Bağı
n	n Bağı
C_{ox}	Oksit Katmanın Kapasitansı
C_m	Ölçülen Sığa Değeri
π^*	Pi Anti Bağı
π	Pi Bağı
σ^*	Sigma Anti Bağı
σ	Sigma Bağı
$\alpha(E)$	Soğurma Katsayısı
σ	Tuzağın Yakalama Kesit Alanı
E_0	Vakum Enerjisi
E_V	Valans Band Sınır Enerjisi
ψ_s	Yarı İletken İş Fonksiyonu
ϵ_s	Yarı İletkenin dielektrik Geçirgenliği
E_{gap}	Yasak Enerji Aralığı
C_D	Yüzey Arınma Modunda Kapasitans

KISALTMA LİSTESİ

AC	Alternatif Akım
LUMO	En Düşük Boş Moleküler Yörünge
HOMO	En Yüksek Dolu Moleküler Yörünge
IPE	İdeal Polarize Elektrot
MOS	Metal-Oksit-Yarı İletken
MO	Moleküler Yörünge
RC	Direnç-Kapasitör
SEM	Taramalı Elektron Mikroskop
UV/VIS	Ultraviyole/Görünür Işık
XRD	X-ray Difraktometresi

Şekil 2.1	Çözeltilerdeki (a) indirgenme ve (b) yükseltgenme sürecinin temsili, yeniden çizildi [22]	6
Şekil 2.2	Metal, (a) negatif ve (b) pozitif bir yük ile bir kapasitör olarak metal-çözelti arayüzü, yeniden çizildi [22]	8
Şekil 2.3	Sabit potansiyel uygulanırken, RC devresi [22]	8
Şekil 2.4	Sabit potansiyelde akım değişimi, yeniden çizildi [22]	8
Şekil 2.5	Bariyer tipi alüminyum oksit ve gözenekli tip alüminyum oksit için şematik diyagram, yeniden çizildi [24]	10
Şekil 2.6	Brillouin Bölge merkezine yakın tipik bir yarı iletken band yapısı, (a) uyarma süreci; Bir elektron, dolu, alt banttan boş, üst banda yükseltilebilir ve delik bırakılabilir, (b) Zıt k-vektörü ile valans bandındaki elektronların hareketine eşdeğer olan bir deliğin hareketi, yeniden çizildi [27]	11
Şekil 2.7	Metaldeki fermi denizi, yeniden çizildi [27]	12
Şekil 2.8	(a)Lityum atomunun, (b) Li ₂ molekülünün, (c) lityum katı haldeyken enerji durumu, yeniden çizildi [29]	13
Şekil 2.9	Bir lityum kristalinde 2s ve 2p seviyelerinin enerji bantlarına genişlemesi (a ₀ , Bohr yarıçapıdır, 0,53 Angstrom), yeniden çizildi [29]	14
Şekil 2.10	(a) Si ve (b) GaAs'ın enerji bantı yapıları. Daireler (o) değerlik bantlarındaki delikleri, noktalar (·) ise iletim bantlarındaki elektronları gösterir, yeniden çizildi [30]	14
Şekil 2.11	Termal elektromotor kuvvet yöntemiyle (a) n-tipi ve (b) p-tipi yarı iletken iletkenlik tipini ölçme devresi, [31]'den yeniden çizildi	16
Şekil 2.12	Formaldehit molekülündeki σ , π , n bağları	18
Şekil 2.13	Bir kristalden x-ışınlarının yansıması, dedektör kristalden uzağa yerleştirildiği için yansıyan ışınlar neredeyse paraleldir, yeniden çizildi [29]	20
Şekil 2.14	(a) Bir metal oksit-yarı iletken (MOS) kapasitörün görünümü. (b) Bir MOS kapasitörünün kesiti, yeniden çizildi [30]	21
Şekil 2.15	Polisilikon kapı/oksit/yarı iletken kondansatör ve (b) voltaj uygulanmamış enerji band diyagramı, yeniden çizildi [39]	22
Şekil 2.16	MOS sisteminin düz band koşulu altında enerji band diagramı, esinlenerek çizildi [39]	22
Şekil 2.17	(a) Bu MOS kapasitörün yüzey birikimi modu, (b) enerji band diyagramı, yeniden çizildi [39]	23

Şekil 2.18 (a)Bu MOS kapasitörün yüzey arınma modu, (b)enerji band diyagramı, yeniden çizildi [39]	24
Şekil 2.19 (a)Bu MOS kapasitörün eşik modu, (b)enerji band diyagramı, yeniden çizildi [39]	25
Şekil 2.20 İki olası MOS kapasitör C–V karakteristiği, yeniden çizildi [39] . . .	25
Şekil 2.21 Oksit-yarı iletken arayüzünde arayüzey durumlarını gösteren şematik diyagram, yeniden çizildi [43]	28
Şekil 2.22 Bir p-tipi yarı iletkendeki enerji-band diyagramı, MOS kapasitörünün (a) birikimde, (b) orta boşlukta ve (c) eşik modunda olduğu durumlarda arayüzde tutsaklanan yükü gösterir, yeniden çizildi [43]	29
Şekil 2.23 Bir MOS kapasitörünün eşdeğer devresi (a) kapasitör devresi (b) sadeleştirilmiş devre (c) ölçülen devre [45]	31
Şekil 2.24 (a)Tek seviyeli arayüz tuzağının eşdeğer devresi (b) Tek seviyeli arayüz tuzaklarının eşdeğer dağıtım devresi, yeniden çizildi [46]	32
Şekil 2.25 Seri direncin dahil olduğu eşdeğer devreler. MOS kondansatörünün basitleştirilmiş devresi, (b) üç elemanlı devre [45]	33
Şekil 3.1 Anodik oksidasyon deney düzeneği. Katot olarak platin tel kullanıldı. Elektrolit ise %5,10,15’lik sülfürik asit ile 0.05 Molar sitrik asit çözeltisi üzerine 50 ml metanol eklenerek hazırlandı	35
Şekil 3.2 Alüminyumun anodik oksidasyonu sırasındaki akım yoğunluğunun voltaja göre grafiği. Kullanılan elektrolit %10’luk sülfürik asit ile 0.05 Molar sitrik asit üzerine eklenilmiş 50 ml metanolden oluşuyor	36
Şekil 3.3 Al\Al ₂ O ₃ \ZnSe:Al yapısı	36
Şekil 3.4 Elde edilen Al/Al ₂ O ₃ /ZnSe:Al MOS kapasitör	37
Şekil 4.1 Düşük akımda, 15 dakika anodik oksidasyon olan Alüminyum Oksitin yüzey morfolojisi	38
Şekil 4.2 Düşük akımda, 30 dakika anodik oksidasyon olan Alüminyum Oksitin yüzey morfolojisi	39
Şekil 4.3 Düşük akımda, 45 dakika anodik oksidasyon olan Alüminyum Oksitin yüzey morfolojisi	39
Şekil 4.4 %20 katkılı ZnSe:Al yarı iletkeninin XRD spektrumları	40
Şekil 4.5 %20 katkılı ZnSe yarı iletkeninin UV-Görünür spektrumları	41
Şekil 4.6 %10 Al katkılı Al/Al ₂ O ₃ /nZnSe MOS kapasitörlerinin C ⁻² –V grafikleri	42
Şekil 4.7 %10 Alüminyum katkılı Al/Al ₂ O ₃ /ZnSe MOS kapasitörünün G _p /ω - ω grafiği	43
Şekil 4.8 %10 Alüminyum katkılı Al/Al ₂ O ₃ /ZnSe MOS kapasitörlerinin D _{it} - Δ E grafiği	44
Şekil 4.9 %20 Al katkılı Al/Al ₂ O ₃ /ZnSe MOS kapasitörlerinin C ⁻² –V grafikleri	45

Şekil 4.10 %20 Alüminyum katkılı Al/Al ₂ O ₃ /ZnSe MOS kapasitörünün $G_p/\omega - \omega$ grafiği	46
Şekil 4.11 %20 Alüminyum katkılı Al/Al ₂ O ₃ /ZnSe MOS kapasitörünün büyütülmüş $G_p/\omega - \omega$ grafiği	47
Şekil 4.12 %20 Alüminyum katkılı Al/Al ₂ O ₃ /ZnSe MOS kapasitörünün $D_{it} - \Delta E$ grafiği. Arayüzey tuzak durum yoğunluğu iletim bandından valans bandına doğru azaldığı görülmüştür	48



TABLO LİSTESİ

Tablo 4.1 Anodik oksidasyon ile oluşturulan oksitlerin, yalıtkan tabaka kalınlıkları	40
---	----



Bükülebilir Al/Al₂O₃/ZnSe Metal Oksit Yarı İletken Aygıtın Üretimi, Yapısal, Optik ve Elektriksel Karakterizasyonu

Halil GÜRSOY

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Murat ÇALIŞKAN

Metal Oksit Yarı iletken (MOS) aygıtlar için yalıtkan filmler ile ilgili çalışmalar devam etmektedir. Yalıtkan katmanı ve bu katman ile yarı iletken ara yüzeyi , sensörler [1], dönüştürücüler, fototransistörler [2] ve bellek aygıtları [3] gibi çeşitli uygulamalar için geniş alanda yer bulan MOS kapasitörlerin performansını etkilediği için, önemlidir. MOS kapasitörler ayrıca yalıtılmış kapılı alan etkili transistörler (IGFET'ler)[4] ve iyona duyarlı alan etkili transistörlerin (ISFET) [5] ayrılmaz bir parçasıdır. Bu aygıtların üretiminde çevreye zarar veren süreçleri en aza indirmek önemlidir. Bu çalışmada, sürdürülebilirlik ve çevre dostu süreçler için çözeltide inorganik asit ile birlikte organik asit kullanılmıştır.

ZnSe ince filmi, birçok optoelektronik aygıtlar içerisinde ve güneş hücrelerinde geniş uygulaması nedeniyle yıllar boyunca büyük ilgi görmüştür. ZnSe, 2.7 eV'lık bir direkt band aralığına sahiptir ve geniş bir görünür spektrum aralığında şeffaftır [6]. Alüminyum, yerkabuğunda yüksek miktarlarda bulunan ağır bir metaldir [7] ve kolayca okside edilebilir. Bu çalışmada, n tipi alüminyum katkılı ZnSe(nZnSe:Al) ile Al/Al₂O₃/nZnSe:Al MOS kapasitör üretilmiştir. nZnSe:Al, spre y piroliz yöntemi ile, Al₂O₃ yalıtkan katmanı üzerine 430°C'da kaplanmıştır. Al₂O₃ ince film, anodik oksidasyon ile alüminyum folyo üzerine kaplanmıştır ve alttaş nedeniyle bükülebilir MOS kapasitör elde edilmiştir. Oksidasyon sürecinde ise, 10ml sülfürik asit olan 100 mL'lik 0,05 molar sitrik asit(organik asit) çözeltisine 50mL metanol eklendi. Gerilim 3 volta kadar artırılıp sabit tutuldu.

Üretilen MOS kapasitör aygıtının yapısal elektriksel ve optik özellikleri, XRD, UV-görünür spektrometre, 40 Hz ile 110MHz arasında I-V, C-V dielektrik spektroskopisi ölçümleri araştırıldı. XRD ölçümleri, kaplanan ZnSe'nin paterninin literatüre uygun olduğunu gösterdi. nZnSe'nin yasak enerji aralığı 2,80 eV olarak bulundu. Nicollian-Goetzberger iletkenlik metodu ile MOS kapasitörün iletkenliği belirlendi.

ZnSe:Al'un iletkenlik tipi, n tipi olarak, termoelektrik metot ile belirlendi. MOS kapasitörün performansını belirleyen, Valans bandın maksimum enerjisi ile arayüzey durum enerji farklarının bir fonksiyonu olarak, ara durum yoğunluğu hesaplandı.

Anahtar Kelimeler: MOS-kapasitör, anodik aluminyum oksit, anodik oksit



Production Of Flexible Al/Al₂O₃/ZnSe Metal Oxide Semiconductor Device And Its Structural, Optical And Electrical Characterization

Halil GÜRSOY

Department of Physics
Master of Science Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Murat ÇALIŞKAN

Research on the production of insulating layer for the MOS capacitors still continues. The insulator layer and its semiconductor interface are significant as it affects the performance of MOS capacitors which finds places in broad field for various applications such as sensors [1], transducers, phototransistors [2] and memory devices [3]. MOS structure is also an integral part of insulated gate field effect transistors (IGFETs)[4] and ion-sensitive field effect transistor (ISFET) [5] It is important to minimize environmentally damaging processes in the manufacture of these devices. In this study, organic acid was used along with inorganic acid in the solution for environmentally friendly processes and sustainability.

ZnSe thin films have attracted considerable interest over the years owing to their wide range of applications in various optoelectronic devices and in solar cells. ZnSe has a direct bandgap of 2.7 eV and is transparent over a wide range of the visible spectrum [6]. Aluminum is a heavy metal present in high amounts in the earth's crust[7] and can easily be oxidized. By using Aluminum doped n-type ZnSe(nZnSe:Al), Al/Al₂O₃/ZnSe MOS capacitor was produced. nZnSe:Al is coated by spray pyrolysis method on Al₂O₃ insulating layer at 430°C. Al₂O₃ thin films were deposited on aluminum foils by anodic oxidation and then because of substrate, flexible MOS capacitor is obtained. In oxidation process, 50 ml methanol is added to the 100ml mixture of 0,05 molar citric acid(organic acid) and 10ml H₂SO₄ acid. When the voltage was increased up to 3 Volts, the voltage was kept constant.

The structural, electrical and optical properties of the produced MOS capacitor devices were investigated by using XRD, UV-VIS spectrometer, I-V, C-V dielectric spectroscopy measurements between the frequency range from 40Hz to 110MHz. XRD studies revealed the structure of coated ZnSe as in literature. The bandgap of n-type ZnSe:Al is found as 2,8eV. Conductivity of the MOS capacitor were determined by

using Nicollian-Goetzberger conductivity method . Conductivity type of ZnSe:Al was determined as n-type by thermoelectric method. Density of interface states which determine the performance of the MOS capacitor device was specified as a function of energy of interface states to maximum energy of valance band.

Keywords: MOS-Cap, anodic alumina, anodic oxide



1.1 Literatür İncelemesi, Tarihsel gelişimi

Valf metallerinin (Valve metals), özellikle alüminyumun anodik oksidasyonu, teknolojinin çeşitli alanlarındaki geniş uygulaması nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Anodik alüminyum oksitin metali aşınmaya karşı korumak, aşınma ve adsorpsiyon özelliklerini vb. iyileştirmek için kullanılırken, mükemmel dielektrik özellikleri, üretimde iyi tekrarlanabilirliği ile elektronikte de yeni ve hızla büyüyen uygulamalar içinde yer bulmuştur [8].

Alüminyum oksitin ilk uygulaması, 1875'de Fransız bilimsel alet üreticisi Eugene Ducretet, elektrokimyasal çözünmeyle oluşan anodik oksidin mühendislik değerine sahip olduğunu belirlemesiyle başlamıştır. Elektrolit olarak suda seyreltik asit bulunan bir hücreye katot olarak alüminyum kullandığı bir elektrokimyasal hücrenin icadını bildirerek bir "yalıtkan kaplama" oluşturur. Kaplama, akımın bir yönde geçmesine izin verirken diğer yönden akan elektrik akımına direndiğini görür. Eugene metal kaplamanın bu davranışa "valf metali" terimini kullanmıştır. Ducretet hafif asidik olan dışında hiçbir spesifik elektrolit tanımlanmamıştır. 1896'da Alman Charles Pollak alüminyum elektrotlu bir elektrikli sıvı kondansatörün patentini alıp farklı elektrolitlerin farklı özellikler elde edilebileceğini yayınında önermiştir. Alüminyum tuzları içeren hem nötr hem de alkali olan farklı elektrolit türleri ile anotlama işlemlerini anlatmış ve bariyer tipinde anodik alüminyum oksit oluşturmuş. 1904 yılında, William Roy Mott "The Corrosion of Aluminum and its Prevention," makalesiyle anot alüminyumun üzerindeki filmin belirli elektrolitlerle oluştuğunu tartışmıştır. Aldığı ölçümlerde korozyona karşı korumanın uygulanan voltajla doğru orantılı olduğunu tartışmış. "Dimensions of Films on Aluminum Anodes" makalesinde filmin oluşumuna anotta az ya da çok korozyon eşlik ettiğini bildirmiş. 1923 yılında İngiliz araştırmacılar Guy Dunstan Bengough and John McArthur Stuart yayınladıkları patentte kromik asit ile anodik oksidasyon ile Alman patentli alüminyum-bakır alaşımını kaplanmış. Bu alaşımların I. Dünya Savaşı sırasında uçan uçaklarda kullanılmış olması dikkat çekicidir. Bu uygulama, deniz suyunun neden olduğu korozyona karşı koruma içindir, bu da anodize alüminyumun yeni deniz uygulamalarının önünü açar. 1927'de İngiliz araştırmacı Charles High Roberts Gower, bir sülfürik asit elektroliti kullanarak dökme ve dövme alüminyum ve alüminyum alaşımlı ürünler için bir anodik oksidasyon işleminin patentini aldı.

1932 yılında, kompakt veya bariyer tipinin kimyasal ve kristalografik yapısını belirlemek için Burgers ve ekip arkadaşları tarafından kapsamlı bir çalışma yapılmıştır. Parametrelerdeki değişiklikler, özellikle voltaj ve sıcaklığın, oksit tabakasında yapısal gelişime etkisi incelenmiştir. Boraks-borik asit elektroliti kullanıldı. Yapının X-ışını kırınımı yoluyla kübik $\gamma - Al_2O_3$ olduğu bulundu. Oksit tabakadaki kristal yapının voltaja ve elektrolit konsantrasyonuna, akıma bağlı olduğu sonucuna ulaşıldı. 1935'de alüminyum ve alaşımlarının yüzey işlemlerinin süreçlerini, zorluklarını, başarısını ve başarısızlığını, hem anodik oksidasyonu hem de elektrokaplama tekniklerini metodik olarak adım adım anlatılmış ilk el kitabı *Das Handbuch der Anorganische Chemie: Oberflächenbehandlung des Aluminiums und seiner Legierungen*'dir. Anodik oksidasyon için bütün bilinen işlemler ele alınmış, anodik oksidasyon öncesi ve sonrası yapılan işlemler, elektrolitlerin çeşitler ve etkileri, elektrolit konsantrasyonun etkileri, banyo sıcaklığı, akım yoğunluğu ve bunlara karşılık gelen oksit özellikler parametreleri ile sunulmaktadır [9].

1936'da Theodor Rummel, oksit tabakaya bağlı hidroksit miktarına bağlı olarak anodik alüminyum oksidin dielektrik özelliklerinin ayarlanmasını tartıştığı "Über Wachstum und Aufbau elektrolytisch erzeugter Aluminiumoxydschichten" (Elektrolitik Alüminyum Oksit Katmanlarının Büyümesi ve Gelişimi Üzerine) makale yayınladı. Burada iki tip katman tartışıldı. Rummel'e göre, ince bir oksit tabakasının oluşum mekanizması, oluşum voltajının uygulanmasıyla ilerler ve ince, kompakt bir bariyer tipinde, düşük dielektrik dayanımlı bir tabaka oluşur ve oksitte voltaj atımı yoluyla gözenekler oluşur. Gözenekli tabakanın altında, voltaj atımının gerçekleştiği yerde yeni oksit tabaka oluşur ve döngü, yapı katmanının direnci, oluşum voltajının atımına engel olacak ve voltajın geri kalanı kırılmaya devam edecek kadar güçlü olmayana kadar kendini tekrar eder; ve büyüme biter. 1940 yılında "Formation of Anodic Coatings on Aluminum," yayınlarıyla Junius Edwards and Fred Keller iki tip anodik oksidasyon olduğundan bahsetti; bariyer ve bariyer tipli yapısıyla gözenekli yapı. Gözenekli oksitler elektrolit içinde çözünür olarak tanımlanır, özellikle sülfürik, oksalik ve kromik asit elektrolitlerinde [9]. F. Keller ve ekip arkadaşlarının 1953 yılında yayınladıkları "Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum" makalelerinde de gözenek boyutunun kullanılan elektrolite bağlı olduğunu oluşum voltajından bağımsız olduğu tartışmış, oksit filmin bariyer kalınlığının voltaja bağlı olduğunu ve elektrolit tipinden küçük bir dereceye kadar etkilendiğini tartışmış [10].

1970 yılında geçirimli elektron mikroskobu kullanımıyla anodik alüminyum oksitin doğası üzerine kapsamlı yayın olan "The Morphology and Mechanism of formation of Porous Anodic Films on Aluminium," yayınlandı. O'Sullivan ve Wood bu yayında oksit kısmın alttaş yapısına bağlı olduğunu, gözeneklerin raslantısal olarak yüzey morfolojisi denge durumuna gelene kadar büyüdüğünü, gözenek çaplarının ve voltajla

doğru orantılı olduğunu göstermiştir [11].

1978 yılında, Thompson ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmada anodik oksidasyon için iyonik iletim yönleri, film gelişim yönleri ve elektrolit anyon katılımı açıklanmış. Çalışmaya göre nötre yakın elektrolit içerisinde, bariyer tipinde katman oluşumu sırasında film/elektrolit arayüzünde çözülmenin önemsiz olduğu vurgulanmış. Oksit tabakanın büyümesi dielektrik bozulma başlangıcına kadar, zamanla nispeten düzgün film kalınlaşması ile yüksek akım kullanılarak ilerler. Kritik akım yoğunluğu değerin altındaki akım yoğunluk seviyelerinde elektrolitlerde anotlama için, film/elektrolit ara yüzeyinde oksit tabakanın büyümesine hiçbir katkı vermez; sonunda alan tarafından desteklenerek çözünmeye uğrar. Özel koşullarda metal/oksit arayüzünde de mobil Al^{3+} iyonları sayesinde metale doğru oksit tabaka büyür [12].

Alüminyum anodik oksidasyonu $15mA/cm^2$ akım yoğunluğu ile sitrik asit, borik asit, boraks karışımı kullanılarak [13], sitrik asit kullanılarak değişik voltajlarda Alüminyum oksitlenmiş [14], yine 0.1 M sitrik asit kullanılarak Alüminyum oksitlenirken akım yoğunluğu $10 mA/cm^2$ 'ye kadar düşürülmüş [15], Alüminyumun magnezyum alaşımları kullanılarak [16], bakır, krom, titanyum, manganez, demir alaşımları kullanılarak [17] çalışmalar yapılmış, elektrolit viskozitesinin oksidasyondaki etkisi incelenmiş [18], değişik alkol karışımları kullanılarak elektrolit hazırlanmış, alkolün anodik akımı düşürdüğü görülmüş [19], alüminyum folyo kullanılarak gözenekli alüminyum oksit elde edilmiş [20].

Anodik alüminyum oksit filmler, yüksek kaliteli dielektrik malzemesi olarak kapasitör endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır [21]. Ama ince filmlerde ve alüminyum folyo için bariyer tipinde anodik alüminyum oksitle ilgili çok az çalışma var.

Anodik oksit oluşumu için yayınlanan modeller bir kaç farklı teoriye dönüşmüştür, hiçbiri %100 doğru kabul edilemez, ancak her teori ilgili sayılabilir [9].

1.2 Tezin Amacı

İnce yapılarda alüminyumun anodik oksidasyonu çalışıp, doğasını anlamaya çalışmak, sülfürik asit gibi endüstride çok sık kullanılan asitin oranını azaltıp yerine organik asit kullanımını sunmaktır. Organik ve düşük miktarda inorganik asit ile MOS yapılarda tercih edilen bariyer tip Al_2O_3 üretimidir. Elde edilen Al_2O_3 yüzeyine ZnSe:Al kaplayarak $Al/Al_2O_3/n-ZnSe:Al$ MOS kapasitor üretmek ve elektriksel karakterizasyonunu yapmak olacaktır.

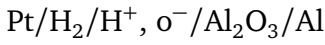
1.3 Hipotez

Bu çalışmada endüstride alüminyum oksitlenmesinde sık kullanılan sülfürik asitin kullanılan miktarının minimuma getirilmesi amaçlanmıştır. Anodik oksidasyonda çözeltide alkol ve organik asit eklenerek, bariyer tipinde alüminyum oksit elde edilmek istenmiştir. Bu oksitin üzerine yarı iletken kaplanarak MOS kapasitörün elektriksel özellikleri araştırılmak amaçlanmıştır.



2.1 Elektrokimyasal Hücreler ve Reaksiyonlar

Elektrokimyasal sistemlerde, örneğin bir elektronik iletken (bir elektrot) ve bir iyonik iletken (bir elektrolit) gibi kimyasal fazlar arasındaki arayüz boyunca yükün taşınmasını etkileyen süreçler ve faktörlerle ilgilenirsek, kullandığımız hücre yapılarını ifade etmek için kısaltılmış gösterimi;

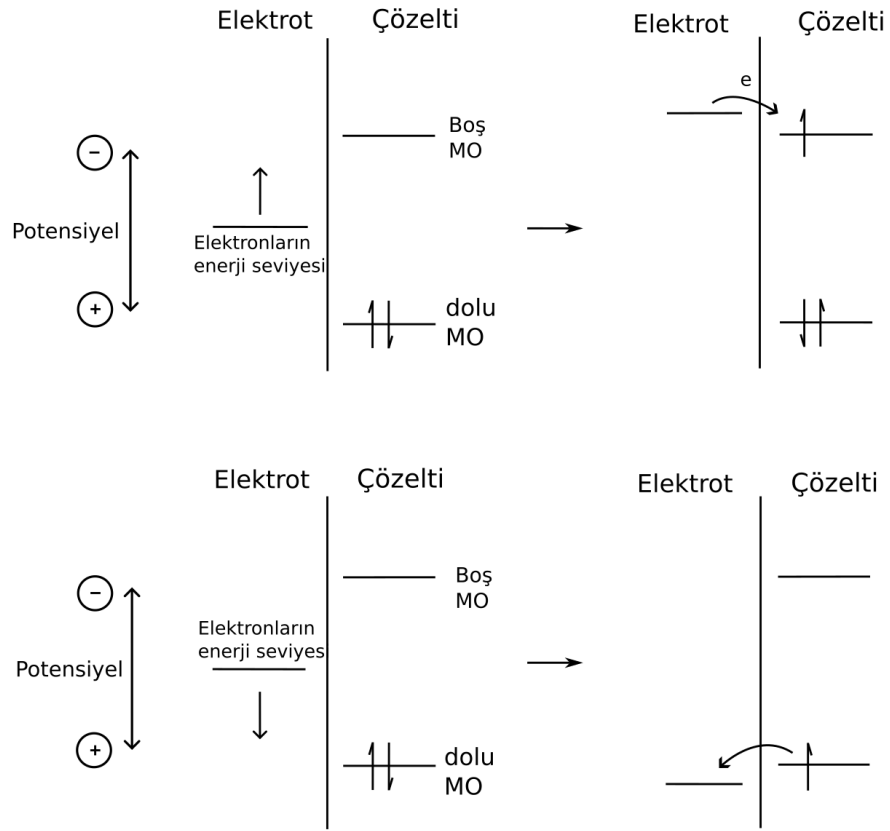


Yük, elektronların (ve deliklerin) hareketiyle elektrot aracılığıyla taşınır. Tipik elektrot malzemeleri arasında katı metaller (örneğin Pt, Au), sıvı metaller (Hg, amalgamlar), karbon (grafit) ve yarı iletkenler (indiyum-kalay oksit, Si) bulunur. Elektrolit fazında yük, iyonların hareketi ile taşınır. En sık kullanılan elektrolitler, su veya susuz bir çözücü içinde H^+ , Na^+ , Cl^- gibi iyonik türler içeren sıvı çözeltilerdir. Yukarıdaki gösterim de katot olarak platin kullanıldığını, Anot elektrot olarak da Alüminyum kullanıldığını gösterir, hidrojen iyonları ile katotta hidrojen gazı açığa çıkarken, oksijen iyonları ile de alüminyum oksit oluştuğunu gösterir. Bir elektrokimyasal hücrede faydalı olması için elektrolit sisteminin yeterince düşük dirençli olması gerekir.

Elektrodu daha yüksek negatif potansiyele yönlendirerek, elektronların enerjisi yükseltilebilir. Elektrolittin üzerinde boş elektronik durumlara geçebilecek kadar yüksek bir seviyeye ulaşabilirler. Bu durumda elektrottan çözeltiliye bir elektron akışı (bir indirgeme akımı) meydana gelir (Şekil 2.1a). Benzer şekilde, daha pozitif bir potansiyel uygulanarak elektronların enerjisi düşürülebilir ve bir noktada elektrolitteki çözünen maddeler üzerindeki elektronlar elektrot üzerinde daha uygun bir enerji bulacak ve oraya transfer olacaktır. Çözeltiden elektrota elektron akışları bir oksidasyon akımıdır.

Yük ile oluşan ürün miktarı arasındaki ilişki Faraday yasası ile verilmektedir; yani, 96.485,4 C geçişi 1 eşdeğer reaksiyona neden olur. Akım potansiyelin bir fonksiyonu olarak çizildiğinde, bir akım-potansiyel ($i - E$) eğrisi elde edilir. Bu tür eğriler, çözeltinin ve elektrotların doğası ve arayüzlerde meydana gelen reaksiyonlar hakkında oldukça bilgilendirici olabilir.

Pt elektrotunun potansiyeli referans elektrota göre yeterince pozitif yapıldığında, elektronlar çözeltiden elektrota geçer ve anotta oksidasyon meydana gelir [22].



Şekil 2.1 Çözeltideki (a) indirgenme ve (b) yükseltgenme sürecinin temsili, yeniden çizildi [22]

2.1.1 Faradaik ve Faradaik Olmayan Süreçler

Elektrotlarda iki tür işlem meydana gelir. İlki, az önce tartışılanlar gibi, yüklerin (örneğin elektronların) metal-çözelti arayüzü boyunca aktarıldığı reaksiyonları içerir. Elektron transferi oksidasyon veya indirgeme meydana gelmesine neden olur. Bu tür reaksiyonlar Faraday yasasına tabidir (yani, akımın akışının neden olduğu kimyasal reaksiyon miktarı, geçen yük miktarıyla orantılıdır), bunlara faradaik süreçler denir. Bazı koşullar altında, belirli bir elektrot-çözelti arayüzünde, bu tür reaksiyonlar termodinamik veya kinetik olarak elverişsiz olduğu için, hiçbir yük transfer reaksiyonunun meydana gelmediği bir dizi potansiyel gösterecektir. Ancak yüzeyden çıkarma gibi anotta işlemler meydana gelebilir ve elektrot-çözelti arayüzünün yapısı değişen potansiyel veya çözelti bileşimi ile değişebilir. Bu süreçlere faradaik olmayan süreçler denir [22].

2.1.2 Kapasitans ve Elektrotun Yükü

Bir dış gerilim kaynağı tarafından uygulanan potansiyelden bağımsız olarak, metal-çözelti arayüzü boyunca hiçbir yük transferinin gerçekleşmediği bir elektrot, ideal polarize (veya ideal polarize edilebilir) elektrot (IPE) olarak adlandırılır. Hiçbir gerçek elektrot, bir çözeltideki mevcut potansiyel aralığın tamamında bir IPE gibi davranamazken, bazı elektrot-çözelti sistemleri, sınırlı potansiyel aralıklarında ideal polarize yaklaşabilir. Yük, üzerindeki potansiyel değiştiğinde ideal polarize elektrot arayüzünü geçemediğinden, elektrot-çözelti arayüzünün davranışı bir kapasitörünkine benzer. Bir kapasitör, bir dielektrik ile ayrılmış iki metal levhadan oluşan bir elektrik devresi elemanıdır.

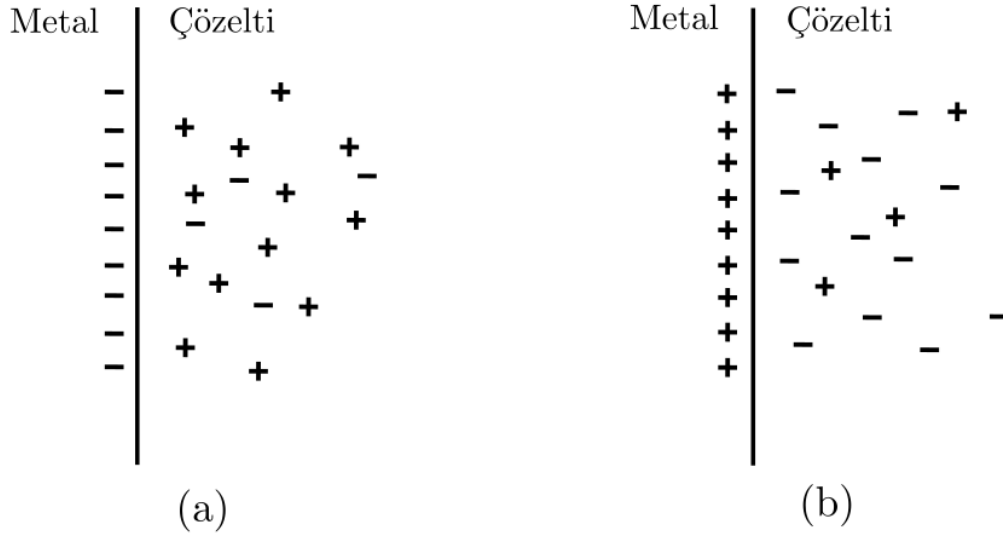
Bir kapasitöre bir potansiyel uygulandığında, q , $C = q/V$ 'yi karşılayana kadar, metal plakalarda yük birikir. Bu şarj işlemi sırasında bir akım (şarj akımı olarak adlandırılır) akacaktır.

2.1.3 Voltaj (or Potansiyel) Adım

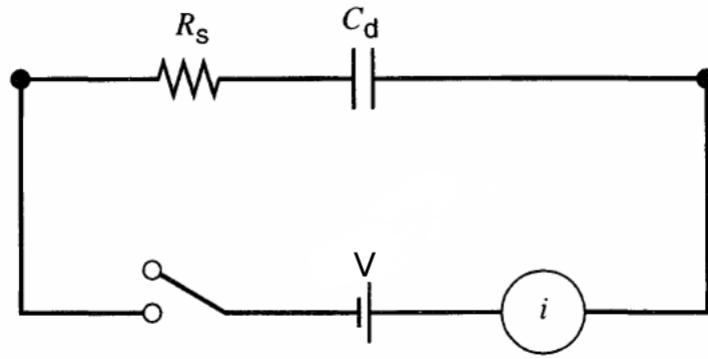
Polarize elektrota potansiyel uygulandığı zaman, tanıdık RC devre problemi ile açıklayabiliriz. (Şekil 2.3). V büyüklüğünde bir potansiyel adım uygularken akımın, i , zamanla davranışı, t ,

$$i = \frac{V}{R_s} e^{-t/R_s C_d} \quad (2.1)$$

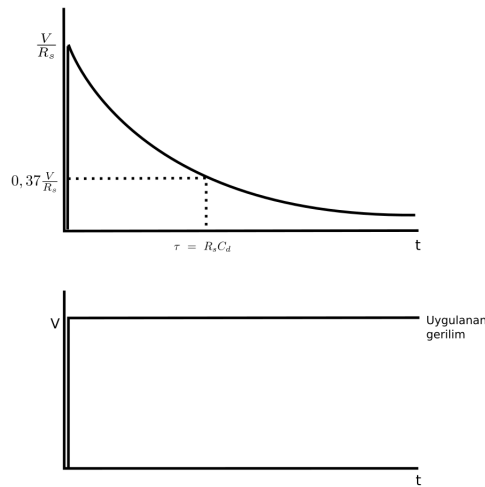
ki bu metotta potansiyel zamana göre sabittir. R_s çözelti direncini temsil eder.



Şekil 2.2 Metal, (a) negatif ve (b) pozitif bir yük ile bir kapasitör olarak metal-çözelti arayüzü, yeniden çizildi [22]



Şekil 2.3 Sabit potansiyel uygulanırken, RC devresi [22]



Şekil 2.4 Sabit potansiyelde akım değişimi, yeniden çizildi [22]

2.1.4 Akım Adımı

Sabit akım uygulandığı zaman, $q = \int i dt$ göz önüne alarak, hücre yeniden RC devresine benzer ve potansiyel;

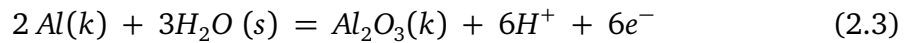
$$V = iR_s + \frac{i}{C_d} \int_0^t dt \quad (2.2)$$

olur [22].

2.2 Alüminyumun Anodik Oksidasyon

Anodik oksidasyon işleminin doğasının, bir alüminyum anodun kullanıldığı bir elektrolitten bir akım geçtiğinde, anyonun anoda göç ettiği elektrokimyasal prensibe dayandığı iyi belgelenmiştir. Sulu bir çözeltide, anyon, alüminyum yüzey tarafından adsorbe edilen oksijenin bir kısmından oluşur. Kimyasal adsorpsiyon yoluyla adsorpsiyon ilerledikçe, yüzey yeniden yapılandırılır, Al_2O_3 olarak bitişik bir film alüminyum oksit oluşturulur. Elde edilen oksit elektrolitte az çözünür. Filmin az çözünür özelliği, oluşturan filmin yerel çözünmesine neden olur. Böylece filmde, akımın elektrolit yoluyla metale sürekli erişimine izin verecek kadar geniş olan gözenekler oluşturulur [23].

Alüminyum elektrokimyasal olarak anodik oksitlenirse, anot elektrotunda bir oksit büyür;



katotta ise hidrojen gazı açığa çıkar;

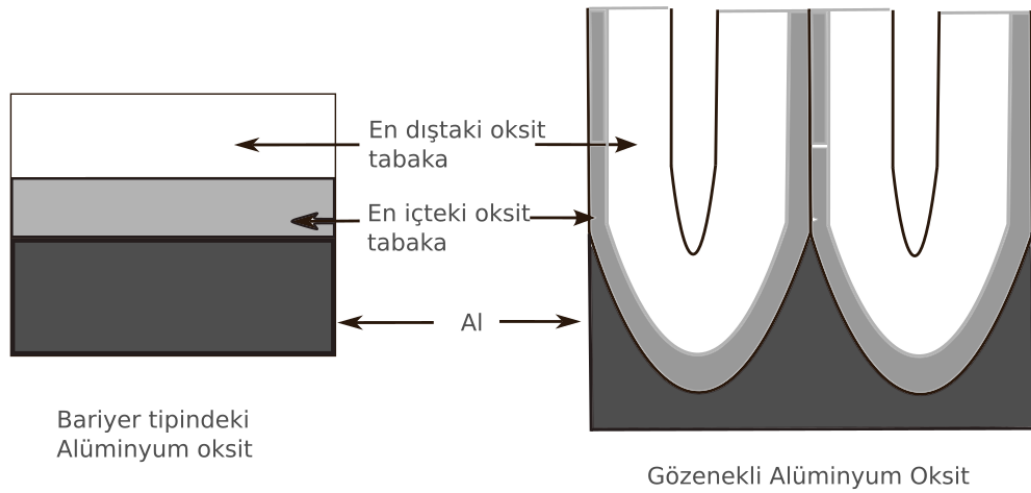


Alüminyum Oksit filminden geçen akım yoğunluğu şu şekilde yazılabilir:

$$j = j_a + j_c + j_e \quad (2.5)$$

burada $j_a + j_c$ ve j_e akım yoğunluğuna sırasıyla anyon katkısı, katyon katkısı ve elektron katkısıdır. Alüminyum oksitteki elektronik iletkenlik çok düşük olduğu için, iyonik akım yoğunluğu ($j_i = j_a + j_c$) yükleri taşımak için baskındır. Oksit film, her iki arayüzde de, metal/oksit arayüzünde Al^{3+} taşınmasıyla ve oksit/elektrolit arayüzünde

oksijen iyonu taşınmasıyla aynı anda büyüdüğü genel olarak kabul edilmektedir [24]. Şekil 2.5'de gösterildiği gibi, alüminyumun anodik oksitlenme işlemi sırasında iki tip anodik oksit film oluşturulabilir: bariyer tipi oksit filmler ve gözenekli anodik oksit filmler. Alüminyum üzerindeki kompakt veya bariyer oksit filmleri, önemli tamponlama kapasitesine sahip olan ve oksidi hiç çözmeyen elektrolitlerde anodizasyon yapılabilir (örnekler: nötr borik asit, amonyum borat, amonyum tartrat, sitrik asit, tartarik asit, malik asit, süksinik asit vb.). Oksit boyunca O^{2-}/OH^- ve Al^{3+} iyonlarının göçünün bir sonucu olarak hem alüminyum/oksit hem de oksit/elektrolit arayüzlerinde üretilirler ve güçlü bir elektrik alanı tarafından desteklenirler [13].



Şekil 2.5 Bariyer tipi alüminyum oksit ve gözenekli tip alüminyum oksit için şematik diyagram, yeniden çizildi [24]

Gözenekli oksit filmler, oksiti (oksalik asit, sülfürik asit, fosforik asit, vb.) kısmen çözen elektrolitlerde oluşturulur ve iki bölgeden oluşur: kalın gözenekli tip alüminyum oksitten oluşan bir dış bölge ve metale bitişik ince, kompakt bir iç bölge. Gözenekli oksit filmlerin kalınlığı yüzlerce mikrona kadar büyüyebilir [13].

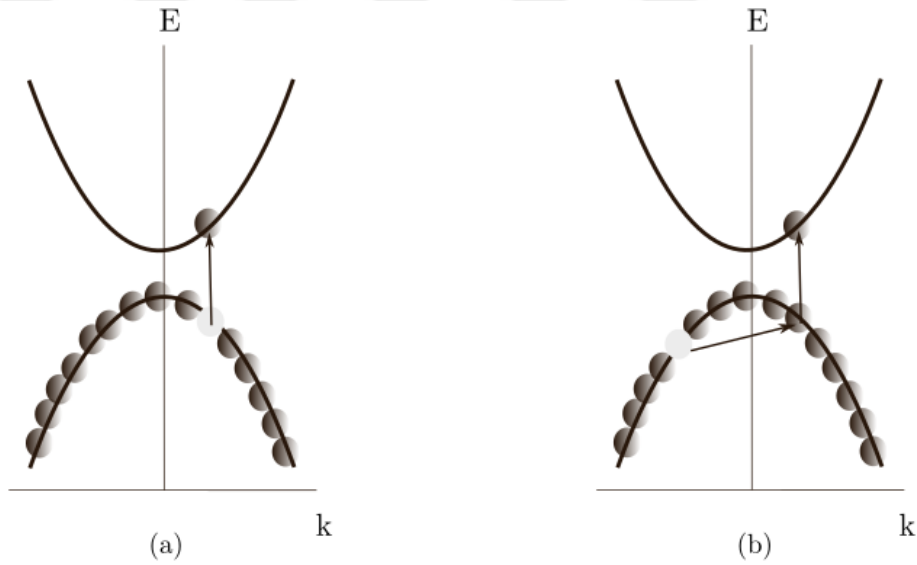
Nispeten düşük $20^{\circ}C$ sıcaklıkta (elektrolit banyosu sıcaklığı) galvanostatik mod altında alüminyum alaşımlarının anodize edilmesiyle endüstriyel olarak üretilen anodik alüminyum oksit filmler, çok sayıda uygulama için güvenilir antikorozyon etki sunar [25].

Genel olarak, anodik alüminyum oksit filmleri, üç farklı modda, yani potansiyostatik mod, galvanostaik mod ve darbe voltaj modu altında alüminyum alaşımlarının anodize edilmesiyle üretilir [25].

Gözenekli oksit filmlerde, gözenek çapı, anodik oksidasyon potansiyeli, sıcaklık ve oksidasyon adımları süresi ile artar [26].

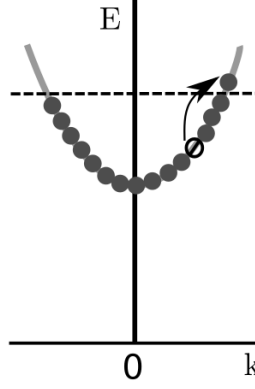
2.3 Enerji Band Teorisi

Bir yarı iletken için oldukça tipik bir band yapısı olan Şekil 2.6'de gösterildiği gibi Brillouin bölgesinin merkezinde minimum ve maksimum olan iki bandımız olduğunu varsayalım. Kristalin taban durumunda, valans bandı olarak bilinen alt band tamamen doludur ve iletim bandı olarak bilinen üst band tamamen boştur. Alt banttaki elektronların hiçbiri, yakındaki tüm durumlar dolu olduğu için durumunu değiştiremez. Ancak sisteme enerji koyarsak, bir elektronu alt banttaki bir durumdan üst banttaki bir duruma yükseltebiliriz. Bu durumda, üst banttaki elektron, çok az enerji değişimi ile aynı banttaki diğer durumlara serbestçe hareket edebilir. Buna serbest elektron diyoruz. Aynı zamanda valans bandında boş bir durum kalır. Aynı banttan başka bir elektron bu duruma geçerse, Şekil 2.6'de gösterildiği gibi yeni bir yerde boş bir durum bırakacaktır. Boş durumu doldurmak için hareket eden banttaki tüm elektronları takip etmek yerine, boş durumun nereye gittiğini takip edebiliriz. Bu boş duruma deşik veya delik diyoruz.



Şekil 2.6 Brillouin Bölge merkezine yakın tipik bir yarı iletken band yapısı, (a) uyarma süreci; Bir elektron, dolu, alt banttan boş, üst banda yükseltilebilir ve delik bırakılabilir, (b) Zıt k-vektörü ile valans bandındaki elektronların hareketine eşdeğer olan bir deliğin hareketi, yeniden çizildi [27]

Diyelim ki bir katıda Şekil 2.7'te gösterildiği gibi kısmen dolu bir band var. Düşük sıcaklıkta, elektronlar en düşük enerji durumlarına düşecektir, ancak Pauli dışarlama ilkesi nedeniyle, her bir durumu yalnızca bir elektron işgal edebilir. $T = 0$ 'da elektronlar, Fermi seviyesi olarak adlandırılan E_F 'lerinin altındaki tüm durumları dolduracak ve bu seviyenin üzerindeki tüm durumlar boş olacaktır. Bu fermi seviyesi üzerindeki bütün durumlara Fermi denizi denir.



Şekil 2.7 Metaldeki fermi denizi, yeniden çizildi [27]

$T \neq 0$ olduğunda, elektronların tümü artık Fermi enerjisinin altında oturmaz. Elektronlar, $k_B T$ mertebesinde bir enerji tarafından termal olarak uyarılabilir. Bu, Fermi seviyesinin altındaki $k_B T$ içindeki elektronların, Fermi seviyesinin yaklaşık $k_B T$ yukarısındaki durumlara atlayabileceği anlamına gelir. İstatistik mekanikte, E enerjisine sahip bir durumun işgal numarasının tam formülü şudur:

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1} \quad (2.6)$$

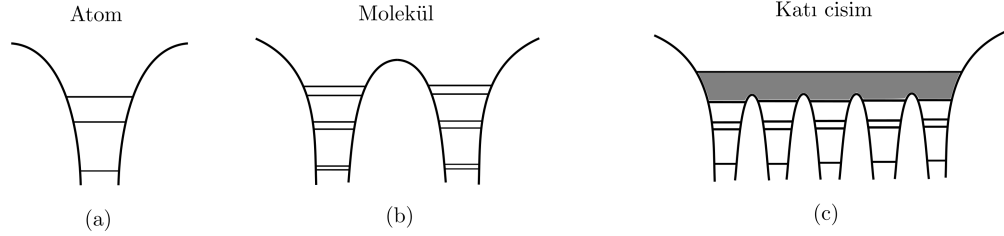
Valans bandındaki elektronlar, Pauli dışarlama nedeniyle farklı durumlara geçemeyeceğinden, hiçbiri bir kuvvete tepki veremez ve bu nedenle bir yarı iletken $T = 0$ 'da elektriği iletmez. Valans bandındaki elektronlar iletim bandına geçiş yaptığı zaman, yarı iletken elektrik iletebilir. Bu durumda, sadece üst banttaki bu serbest elektronlar yakın, boş durumlara hareket etmekle kalmaz, aynı zamanda valans bandındaki elektronlar da boş durumlara geçebilir. Başka bir deyişle, değerlik bandındaki delikler de elektriği iletebilir. Elektron ve delik akımının tamamını taşır, bu yüzden genellikle yük taşıyıcıları olarak adlandırılırlar [27].

Bu nedenle bir yarı iletkenin iletkenliği, hem serbest elektronlar hem de delikler dahil olmak üzere yük taşıyıcıların sayısı ile orantılıdır. Başka hiçbir etki yoksa, iletim bandındaki elektronların sayısı, değerlik bandındaki bir elektronun ısı olarak iletim bandına uyarılmasının istatistiksel olasılığına bağlıdır. Göreceğimiz gibi, bu olasılık büyük ölçüde sıcaklığa ve delik enerjisine bağlıdır. Yarı iletkenleri bu kadar ilginç yapan şey, iletkenliğin bu faktörlere duyarlılığıdır.

Vakum seviyesi, elektron üzerindeki elektrostatik kuvvetin ihmal edilebileceği kadar yeterince uzak bir noktada duran bir elektronun enerjisidir. Bu mesafe için yüzeyden 100 Angstrom fazlası olarak düşünülebilir. Fermi seviyesi, metaldeki elektronların

elektrokimyasal potansiyelidir [28].

İki lityum atomu bir araya gelerek Li_2 molekülünü oluşturduğu durumu düşünelim. Şekil 2.8'de gösterildiği gibi, her bir atomik seviye iki yakın enerji seviyesine ayrılacak, elektron enerjisi çiftlenmiş olacak ve ayırık dubletler oluşturmuş olacak [29].

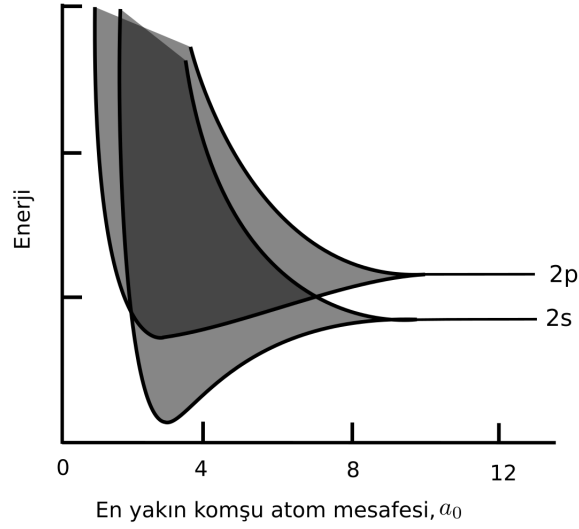


Şekil 2.8 (a)Lityum atomunun, (b) Li_2 molekülünün, (c) lityum katı haldeyken enerji durumu, yeniden çizildi [29]

Atomik ve moleküler düzeyler arasındaki yakın genel ilişki nedeniyle, 1s, 2s, 2p gibi, moleküler enerji seviyeleri olarak bahsedilebilir. İki Li atomu birbirinden uzak olduğunda, bir atomun diğer atomun bir elektronu üzerindeki etkisi çok küçüktür ve bir pertürbasyon olarak ele alınabilir. Bu tartışmaya göre, pertürbasyon, moleküldeki iki atomun çekirdekler arası mesafesine güçlü bir şekilde bağlıdır. İki çekirdek ne kadar yakınsa, pertürbasyon o kadar güçlü ve bölünme o kadar büyük olur. Enerjideki yarıлма ayrıca atomik yörüngeye de bağlıdır. 1s elektronu çekirdeğe daha güçlü bağ yaptığı için onun enerjisindeki yarıлма, üst seviyedeki elektronların enerjilerindeki yarılmaya kıyasla, daha az olur [29].

N atomlu bir katıda, her bir atomik durum N alt seviyeye ayrılacaktır. N değeri çok büyük olduğu için, ayrılmış seviyeler birbirine çok yakın olacak ve enerji bandını oluşturacak. Bu yüzden, Şekil 2.8(c)'de görüldüğü gibi, 1s, 2s, 2p seviyeleri sırasıyla, 1s, 2s, 2p bandlarına dönüşecek. Bir katıdaki spektrum, bu enerji bandlarından oluşur. Bu bantları ayıran, araya giren bölgeler, elektronlar tarafından işgal edilemeyen enerji boşluklarıdır; yani yasak enerji bölgeleridir. Şekil 2.9'de metalik lityum için 2s ve 2p bandlarını örgü sabitine bağlı olarak göstermektedir. Beklenildiği gibi, band genişliklerinin örgü sabiti azaldıkça genişlediği görülmektedir, çünkü atomlar arası mesafe ne kadar küçük olursa, pertürbasyon o kadar büyük olur.

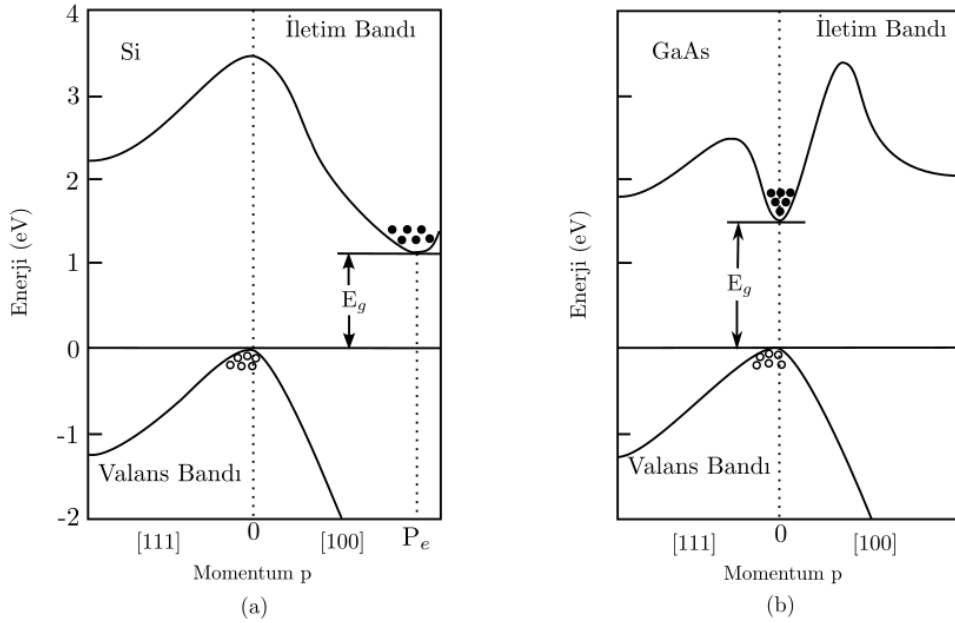
Kristal yörüngelerin dalga fonksiyonu, katı boyunca genişlemiş band içine tekabül eden elektronik durumları temsil eder. Ki bu durumlar atomik durumların aksine yerleşmiş değildir. Kristal yörüngeler üssel olarak atomlardan uzaklaşır. Bu anlamda katı dalga fonksiyonlarına yerleşmemiş durumlar diyoruz. Katılardaki tüm elektronik taşıma olaylarından, örneğin elektriksel iletimden bu yerleşmemiş



Şekil 2.9 Bir lityum kristalinde 2s ve 2p seviyelerinin enerji bantlarına genişlemesi (a_0 , Bohr yarıçapıdır, 0,53 Angstrom), yeniden çizildi [29]

yörgündeki durumlar sorumludur [29].

2.3.1 Direkt ve Dolaylı Elektronik Geçişler



Şekil 2.10 (a) Si ve (b) GaAs'ın enerji bantı yapıları. Daireler (o) değerlik bantlarındaki delikleri, noktalar (·) ise iletim bantlarındaki elektronları gösterir, yeniden çizildi [30]

Galyum arsenit için (Şekil 2.10(b)) valans bandındaki maksimum ve iletim bandındaki minimum arasındaki elektronik geçişler aynı momentumda meydana gelir. Böylece

değerlik bandından iletim bandına geçiş yapan bir elektron, momentumda bir değişiklik olmaksızın bunu yapabilir. Galyum arsenit, valans bandından iletkenlik bandına elektron geçişi için momentumda bir değişiklik gerektirmediğinden doğrudan yarı iletken olarak adlandırılır. Silikona dolaylı yarı iletken denir çünkü bir geçişte momentum değişikliği gerekir [30]. Yalnız dolaylı geçişte elektron, değerlik bandının tepesinden iletim bandının altına doğrudan bir geçiş yapamaz çünkü bu, momentum seçicilik kuralının ihlali anlamına gelir. Ancak böyle bir geçiş, iki aşamalı bir süreç olarak yine de gerçekleşebilir. Elektron aynı anda hem fotonu hem de fononu soğurur. Foton gerekli enerjiyi sağlarken fonon gerekli momentumu sağlar. Fonondan alınan enerji, fotondan alınan enerjiye kıyasla çok küçüktür ve bu nedenle göz ardı edilebilir [29].

2.4 ZnSe Yarı İletkeni

II-VI bileşik yarı iletken grubunun büyümesi, yeni fiziksel özellikleri ve optoelektronik aygıtlarda geniş uygulama yelpazesi nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Sülfürler (S), selenitler (Se) ve kadmiyum (Cd), çinko (Zn), cıva (Hg) tellürleri (Te) gibi II-VI bileşik yarı iletkenlerin hepsi geniş bir dalga boyu aralığında düşük soğurmaya sahip olduklarından, yüksek kırılma indeksli malzemeler olarak ilgi görmektedir. Artık yarı iletken aygıtların hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadırlar. II-VI grubu bileşik yarı iletken filmler, çok çeşitli ticari elektronik uygulamalarda uzun yıllar sadece belirgin bir şekilde yer almakla kalmamış, aynı zamanda yarı iletken fiziğinin geliştirilmesinde de önemli bir rol oynamıştır. Bu malzemeler arasında ZnSe ince filmler, çeşitli optoelektronik aygıtlarda ve güneş pillerinde geniş uygulama alanları nedeniyle yıllar içinde büyük ilgi gördü. ZnSe, 2,7 eV'lik bir doğrudan band aralığına sahiptir ve geniş bir görünür spektrum aralığında şeffaftır [6].

2.5 Yarıiletkenin İletkenlik Tipinin Ölçülmesi

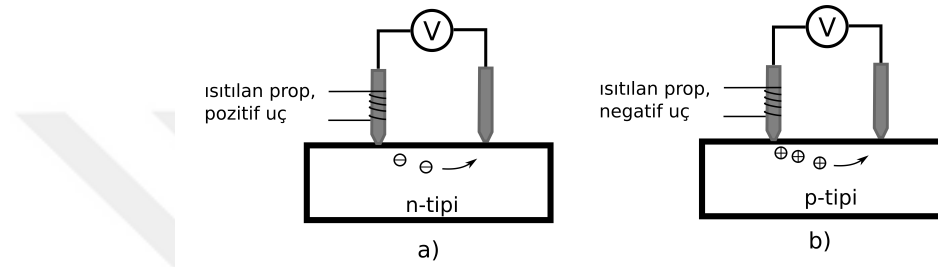
Yarı iletkenin iletkenlik tipi Hall etkisi ve termoelektrik etkisi ile ölçülebilir. Termoelektrik ölçümler daha basit yöntemle yarı iletkenin iletkenlik tipi belirlenebilir.

N tipi yarı iletken, uçları arasında bir sıcaklık farkına maruz kaldığında, $(T_1(x_1) > T_2(x_2))$ elektronların yoğunluğu daha sıcak uçta artar. Isı akışı gibi, elektronların yoğunluğunda da yoğunluk bayırı oluşur, sıcak uçtan soğuk uca elektron akışı meydana gelir. Bu yarı iletkenin sıcak ucunda hacimsel olarak deliklerin yoğunluğu, hacimsel elektron yoğunluğundan fazla olur ki bu yarı iletken, kapalı devre şekline getirilirse, iki uç arasındaki potansiyel farktan dolayı akım meydana gelir. Bu devreden geçen akım termoelektrik akımdır. Sıcak ucun elektrik kutbu pozitifdir, soğuk

ucu negatiftir.

P tipi yarı iletken içinse sıcak bölgede delikler için yoğunluk bayırı oluşur, sıcak uçta hacimsel olarak daha fazla olan delikler soğuk uca akar, termoelektrik akım görülür. Sıcak ucun elektrik kutbu negatiftir, soğuk ucun elektrik kutbu pozitiftir.

Şekil 2.11’de görüldüğü gibi voltmetrenin bir probu ısıtılır(yaklaşık 200-300°C kadar) diğeri probu oda sıcaklığında bırakılırsa, voltmerede okunan gerilimin işaretine bakılarak yarı iletkenin iletkenlik tipi kolayca belirlenir [31].



Şekil 2.11 Termal elektromotor kuvvet yöntemiyle (a) n-tipi ve (b) p-tipi yarı iletken iletkenlik tipini ölçme devresi, [31]’den yeniden çizildi

2.6 Sprey Piroliz Yöntemi

Nano yapılı malzemeler, fotokatalitik aktivite, güneş pilleri, elektronik aygıtlar, piller, süper kapasitörler ve gaz sensörleri gibi çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde, hidrotermal, atomik katman biriktirme, spin kaplama, sprej piroliz, elektrokaplama, püskürtme ve kimyasal buhar biriktirme teknikleri dahil olmak üzere bu nanoyapılı malzemeleri oluşturmak için birçok gelişmiş sentez tekniği mevcuttur. Sprej piroliz yöntemi basit, düşük maliyetli, esnek, vakuma gereksinim duymaz, büyük ölçekte uygulanabilir, aşırı üretkenlik ve farklı nano yapılı malzemeler ve ince filmler üretmek için ölçeklenebilir sürekli aerosol işlemidir. Bu yöntem, çoklu metal oksitleri ve kimyasal bileşikler diğ er morfolojik nanoyapılarla verimli bir şekilde sentezler. Kontrollü biriktirme parametreleri, alttaş sıcaklığı, akış hızı, biriktirme süresi, sprej ve substrat arasındaki mesafe, ön çözelti, nanoyapıların morfolojisi üzerindeki taşıyıcı gaz tipini(klor veya oksijen gazı gibi) içerir.

Sprej pirolizi, bir çözeltiyi atomize eden ve katı parçacıklar üretmek için damlacığı ısıtan bir aerosol işlemidir. Bu yöntem, birkaç çekici özelliği nedeniyle popülerdir; düşük fiyatı, geniş bir alana uygulanabilirliği, yüksek birikme hızı, temiz veya yüksek vakum ortamına gerek duyulmaması ve kullanılan prosedürlerin pahalı olmaması gibi

özelliklerdir. Bir diğer önemli nokta, spreyl piroliz biriktirme işleminin nanoyapıların yüzey morfolojisini manipüle etmek için bir dizi kontrol edilebilir parametreye sahip olmasıdır. Parametreler, substrat sıcaklığı, solüsyon konsantrasyonu, solüsyon hacmi, akış hızı, solvent tipi, taşıyıcı gaz oranı, spreyl alttaşı arası mesafe ve biriktirme süresi olarak söylenebilir. Bununla birlikte, bu parametreler çeşitli nanoyapılar, kristal yönelimleri, diğer elementlerle katılama ve heteroeklemler oluşturarak kontrol edilebilir [32].

2.7 Görünür ve UV Moleküler Spektrometre

UV radyasyonunun dalga boyu aralığı, yaklaşık 400 nm ile başlar yaklaşık 200 nm’de biter. Radyasyon, birçok atom ve molekülde değerlik elektronlarını uyarmak için yeterli enerjiye sahiptir; sonuç olarak, UV radyasyonu elektronik uyarımı için ideal radyasyondur. 800 ila 400 nm dalga boylarına sahip ışık olarak kabul edilen görünür ışık, UV ışığı ile aynı şekilde hareket eder. Ayrıca elektronik uyarma bölgesinin bir parçası olarak kabul edilir. Bu nedenle ticari spektroskopik enstrümantasyonun genellikle 800 ile 200 nm arasındaki dalga boylarında çalıştığını görüyoruz. Bu tip spektrometrelere UV/Görünür (veya UV/VIS) spektrometreler denir [33].

UV ve görünür radyasyonun madde ile etkileşimi, iyonlar ve kompleksler dahil olmak üzere, moleküllerin niteliksel olarak tanımlanmasını sağlayabilir. Moleküller ve çok atomlu yapılar, özellikle organik moleküller hakkında yapısal bilgiler elde edilebilir. Bu niteliksel bilgi genellikle UV/VIS spektrumu, UV ve görünür radyasyonun dalga boyunun bir fonksiyonu olarak moleküller tarafından soğurulması gözlemlenerek elde edilir [33].

2.7.0.1 Moleküllerdeki Elektronik Uyarımlar

Moleküller, kimyasal bağlar oluşturmak için elektronları paylaşarak bir arada tutulan atomlardan oluşur. Moleküllerdeki elektronlar, kuantum teorisi tarafından tanımlandığı gibi moleküler yörüngelerde ayrık enerji seviyelerinde hareket eder. Elektronların enerjisi minimumda olduğunda, moleküller en düşük enerji durumunda veya temel haldedir. Moleküller radyasyonu soğurabilir ve daha yüksek bir enerji durumuna veya uyarılmış duruma geçebilir. Molekül uyarıldığında, bir dış kabuk (valans) elektronu daha yüksek enerjili bir yörüngeye hareket eder. Elektronları daha yüksek enerji durumlarına taşıma işlemine elektronik uyarım denir. Radyasyonun elektronik uyarılmaya neden olması için elektromanyetik spektrumun görünür veya UV bölgesinde olması gerekir [33].

Bir molekül tarafından soğurulan veya yayılan frekans ve radyasyon enerjisi $\Delta E = h \nu$

ile ilişkilidir. Gerekli olan gerçek enerji miktarı, elektronların temel durumu E_0 ile uyarılmış durumu E_1 arasındaki enerji farkına bağlıdır. İlişki şu şekilde tanımlanır:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h \nu \quad (2.7)$$

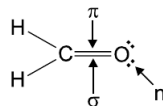
burada E_1 uyarılmış durumun enerjisidir ve E_0 temel durumun enerjisidir.

Moleküllerdeki değerlik elektron geçişlerinde üç farklı elektron türü yer alır. Birincisi, alkanlardaki karbon ve hidrojen arasındakiler gibi tekli bağlarda yer alan elektronlardır. Bu bağlara sigma (σ) bağları denir [33]. İki s atomik yörüngesinden veya bir s ve bir p atomik yörüngesinden veya simetri eksenine sahip iki p atomik yörüngelerinden oluşturulabilir [34]. σ bağlarındaki elektronları uyarmak için gereken enerji miktarı genellikle 200 nm dalga boyundaki UV fotonlarının sahip olduğundan daha fazladır. Bu nedenle, alkanlar ve diğer doymuş bileşikler (yalnızca tek bağlı bileşikler) UV radyasyonunu soğurmazlar ve bu nedenle diğer moleküllerin incelenmesi için sıklıkla şeffaf, etkisiz çözücüler olarak çok faydalıdırlar [33].

İkili ve üçlü (doymamış) bağlarda yer alan elektronların oluşturduğu bu bağlar pi (π) bağı içerir. π bağları olan bileşiklerin tipik örnekleri alkenler, alkinler, konjuge olefinler ve aromatik bileşiklerdir. π bağlarındaki elektronlar nispeten kolay uyarılır; bu bileşikler yaygın olarak UV veya görünür bölgede absorbe eder [33]. Bir p orbitali, yanal olarak örtüşen iki p atomik orbitalden oluşur. Örneğin etilende $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, iki karbon atomu bir σ ve bir π bağı ile bağlanır.

Bir molekül ayrıca oksijen veya nitrojen gibi heteroatomlar üzerinde bulunup, bağ yapmayan elektronlara da sahip olabilir. Karşılık gelen moleküler yörüngelere n yörüngeleri denir. Bağ yapmayan bir elektronun bir karşıt yörüngeye yükseltilmesi $n \rightarrow \pi^*$ ile mümkündür. Bu elektronik geçişlerin enerjisi genellikle aşağıdaki sıradadır [34]:

$$n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^* \quad (2.8)$$



Şekil 2.12 Formaldehit molekülündeki σ , π , n bağları

Moleküller elektronik olarak uyarıldığında, bir elektron en yüksek dolu moleküler yörüngeden (HOMO), genellikle bir anti-bağ orbitali olan en düşük boş

orbitale(LUMO) hareket eder. π bağlarındaki elektronlar, π^* yörüngelerine uyarılır ve n elektron, σ^* veya π^* yörüngelerine uyarılır [33].

ZnSe'de için düşünürsek, çinko selenyumla çift bağ yapar, Selenyumun yalnız çiftlenmiş 2 çift elektronu vardır. Görünür-UV moleküler spektrometresinde görülen elektronik geçişlere katkılar $n \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \sigma^*$ geçişlerden geliyor diyebiliriz.

2.7.0.2 Tauc Çizimi

Yarı iletken nanomalzemenin band aralığı optoelektronik, elektronik ve güneş enerjisi endüstrilerinde önemli bir optik özelliktir, bu nedenle doğru belirlenmesi çok önemlidir [35]. Kabaca, herhangi bir malzemenin optik özellikleri, bir elektromanyetik radyasyon alanı ile etkileşimi ile belirlenir ve bu etkileşimler, iletim, soğurma, emisyon, yansıma, kırılma, kırınım veya saçılma etkilerini içerir. Elektron dalga vektöründe ($k_f \approx k_i$) ihmal edilebilir (veya hiç) değişiklik olmayan geçişler dikkate alındığında, ki bu durumda optik geçişler doğrudan olarak adlandırılır, atom bağı ve seçim kuralları ile ilgili yönlerle birlikte, soğurma katsayısı $\alpha(E)$ bir yarı iletkenin aşağıdaki gibi davranması beklenir [36]:

$$\begin{aligned}\alpha_{dir}(E < E_{gap}) &= 0 \\ \alpha_{dir}(E \geq E_{gap}) &\propto (E - E_{gap})^{1/2}\end{aligned}\quad (2.9)$$

Elektron-delik etkileşimi ihmal edilirse, foton enerjisi $\hbar\omega$ 'nın bir fonksiyonu olarak soğurma katsayısı, başlangıç ve son durumları içeren bandlar için $N(E)$ enerjisine bağlıdır. Basit parabolik bandlar ($N(E) \propto E^{1/2}$) ve doğrudan geçişler için

$$\alpha n_0 \hbar\omega \sim (\hbar\omega - E_{gap})^n \quad (2.10)$$

burada n, geçişe kuantum-mekanik anlamda izin verilip verilmediğine bağlı olarak 1/2 veya 3/2'dir. n_0 ise kırılma indisidir [37].

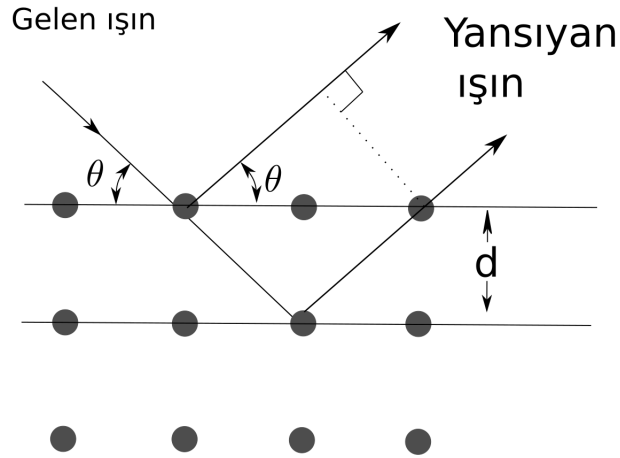
Herhangi bir amorf yarı iletkenin yasak enerji aralığı E_{gap} , $(\alpha E)^2$ 'ye karşı E grafiğinde lineer en küçük kareler yöntemiyle elde edilen doğrunun, $(\alpha E)^2$ 'nin sıfıra geldiği E enerji değerinden elde edilebilir [38]. Cody ve arkadaşları tarafından benimsenen başka bir yöntem ise; yarı iletkenin yasak enerji aralığı E_{gap} , $(\alpha/E)^2$ 'ye karşı E grafiğinde lineer en küçük kareler yöntemiyle elde edilen doğrunun, $(\alpha/E)^2$ 'nin sıfıra geldiği E enerji değerinden elde edilebilir. Valans bandı ve iletim bandı kenarları mükemmel bir şekilde parabolik şekilli olmasa dahi, bu yöntemler E_{gap} için makul tahminlerini sağlar [36].

2.8 XRD Analizi

Kristal üzerine gelen radyasyon demetinin kırınım deseni incelenerek kristalin yapısı belirlenebilir. Işın kırınımı, ışığın bir ızgara tarafından kırılmasına benzer şekilde, yalnızca belirli yönlerde gerçekleşir. Kırınım yönleri ve karşılık gelen şiddet ölçülerek, kırınımından sorumlu kristalin yapısı hakkında bilgi edilebilir [29].

X ışınları, dalga boyları 1 Angstrom civarında olan elektromanyetik dalgalarlardır. bir x-ışınının dalga boyu, kristallerin örgü sabitleri ile aynı büyüklük mertebesinde ve X-ışınlarını kristal yapıların analizinde faydalı kılan da budur. Bir x-ışını fotonunun enerjisi, $E = h\nu$ ile verilir [29].

Bir kristalin yüzeyine tek renkli bir x-ışını geldiğinde, yansır. Yansıma, ancak gelme açısı belirli değerlere sahip olduğunda gerçekleşir. Bu değerler, kristalin dalga boyuna ve örgü sabitlerine bağlıdır. Model Şekil 2.13'de gösterilmektedir, burada kristal atomik düzlemlere karşılık gelen bir dizi paralel düzlem ile temsil edilir. Gelen ışın, ayna görevi gören bu düzlemlerin her birinde kısmen yansıtılır ve yansıyan ışınlar daha sonra aynı anda uzaktaki bir dedektörde toplanır [29].



Şekil 2.13 Bir kristalden x-ışınlarının yansıması, dedektör kristalden uzağa yerleştirildiği için yansıyan ışınlar neredeyse paraleldir, yeniden çizildi [29]

Yansıyan ışınlar dedektörde girişim yapar ve fiziksel optiğe göre girişim, yalnızca ardışık iki ışının yolları arasındaki fark dalga boyunun tam bir katıysa yapıcıdır. Şekilden şu sonuç çıkar: $n\lambda = 2d\sin\theta$ Bu Bragg yasasıdır [29].

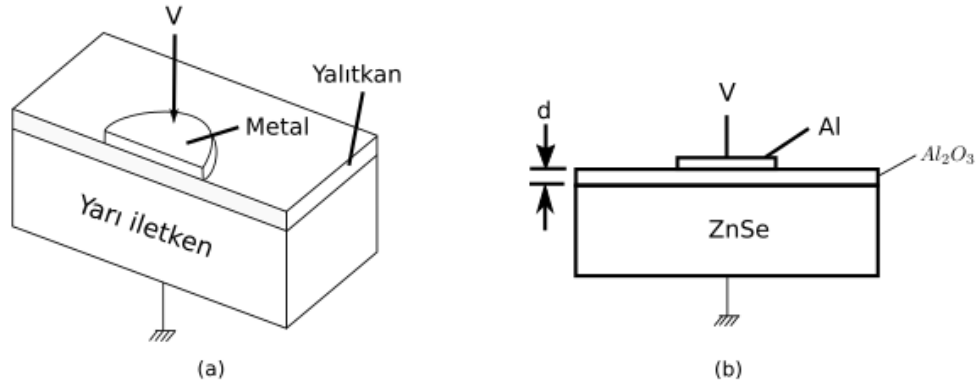
ZnSe'nin çinko blend kübik yapıda kristal olduğu bilindiği için düzlemlerarası mesafe aşağıda yazıldığı gibidir;

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.11)$$

Üsteki formül ile Bragg yasasından elde edilen düzlemlerarası mesafe karşılaştırılarak hangi kristal yapının hangi düzlemde kristalize olduğu tespit edilebilir.

2.9 Metal-Oksit-Yarı İletken(MOS) Yapılar

MOS, metal-oksit-yarıiletkenin kısaltması olarak kullanılır. İlk MOS kapasitörlerde kapı malzemesi olarak metal kullanılırken, yüksek sıcaklıklarda SiO_2 ile etkileşime girmediği için, 1970 yılından sonra metal yerine çok kristalli silikon standart olarak kullanılmaya başlandı. MOS yapısı şekil 2.14'deki gibidir [39]. Metal oksit-yarı iletken (MOS) kondansatörü, yarı iletken aygıt fiziğinde büyük önem taşır; yarı iletken yüzeylerin incelenmesinde yaygın olarak kullanılır. Entegre devrelerde, depolama kapasitörü olarak kullanılır ve yük bağlaşımlı aygıtlar (CCD) için temel yapı taşı oluşturur. Metal oksit yarı iletken alan etkili transistör (MOSFET), bir MOS kapasitörden ve MOS kapasitörünün hemen yanına yerleştirilmiş iki p-n bağlantısından oluşur [30].

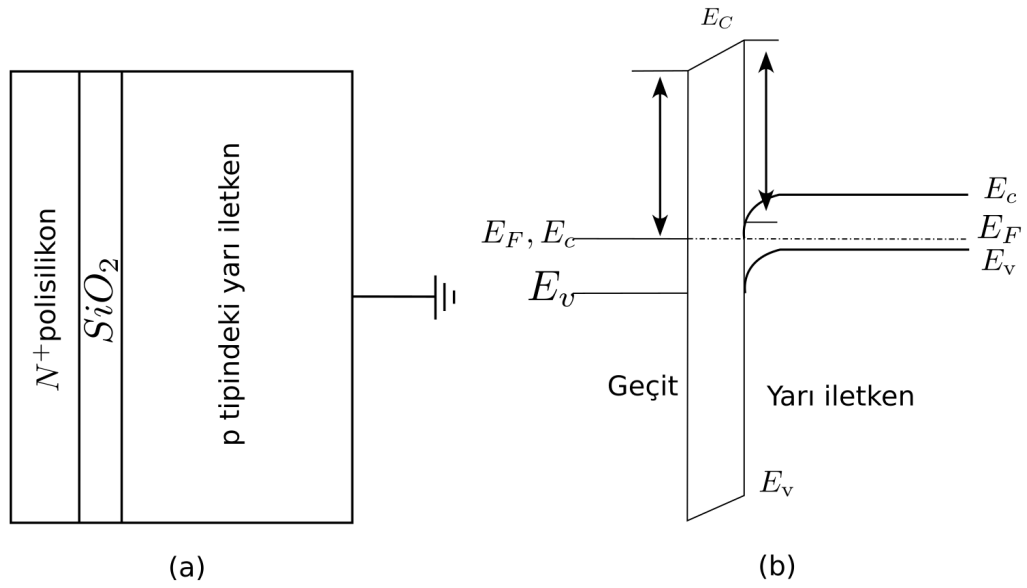


Şekil 2.14 (a) Bir metal oksit-yarı iletken (MOS) kapasitörün görünümü. (b) Bir MOS kapasitörünün kesiti, yeniden çizildi [30]

2.9.1 Düz Band Durumu

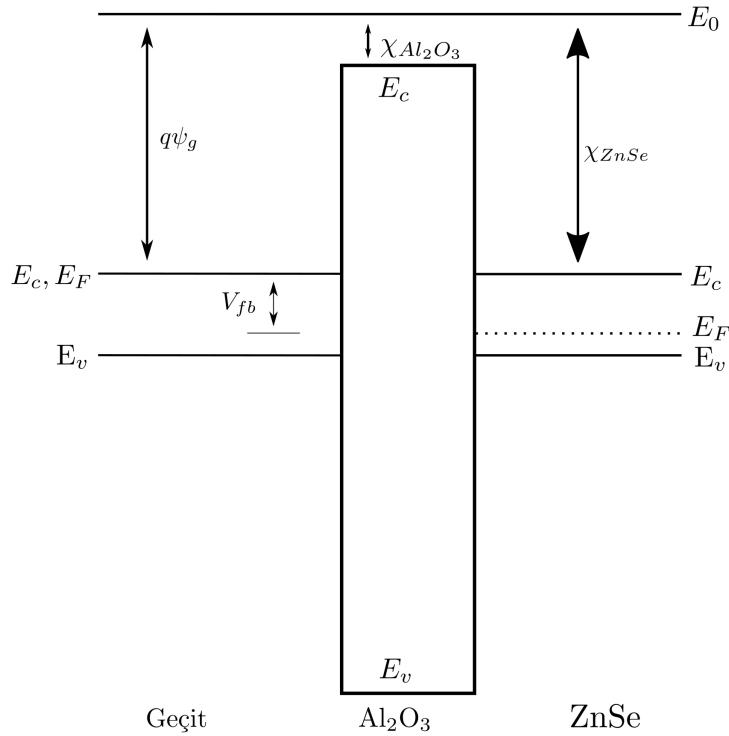
Band diagramı $V_g = 0$ iken;

Düz band koşulunun enerji band diyagramını çalışmak, MOS yapıları anlamak için kolaylık sağlar. Düz band, Şekil 2.16'te gösterildiği gibi, enerji bandının (E_c ve E_v)



Şekil 2.15 Polisilikon kapı/oksit/yarı iletken kondansatör ve (b) voltaj uygulanmamış enerji band diyagramı, yeniden çizildi [39]

yarı iletken-oksit arayüzünde düz olduğu durumdur [39]. Düz band durumunda, yarıiletken alt tabakasındaki yüzey elektrik alanı sıfırdır ve bu, oksit içindeki elektrik alanının da sıfır olmasını sağlar [40] .



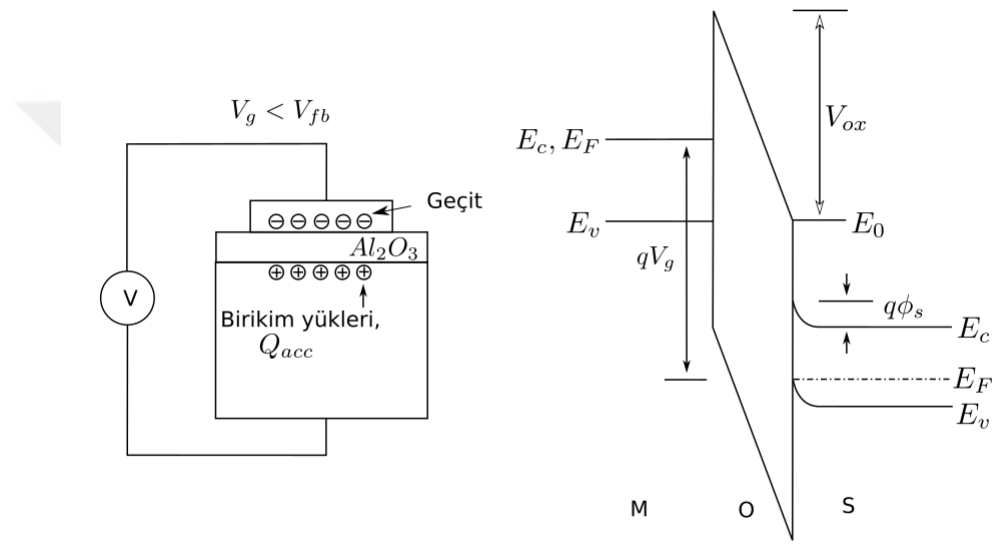
Şekil 2.16 MOS sisteminin düz band koşulu altında enerji band diyagramı, esinlenerek çizildi [39]

Bu koşul p tipi bir yarı iletken için metal kapıya negatif potansiyel uygulanarak

sağlanır. Bu yüzden bandın sol tarafını yükseltir. E_0 , vakum seviyesi, elektronun malzeme dışındaki enerji durumunu temsil eder. Elektron ilgisi E_0 ile E_c arasındaki farktır. Düz band voltajı ise V_{fb} yarı iletken ile metal kapı fermi enerjilerinin farkıdır.

2.9.2 Yüzey Birikimi Modu

Metal kapıya düz band voltajından daha büyük negatif potansiyel fark uygulanırsa, $V_g < V_{fb}$, yüzey birikim modunda olduğunu söyleriz. P katkılı yarıiletken için delikler birikirken, n katkılı için ise elektronlar yarı iletken yüzeyinde toplanır. P tipi yarı iletken için yüzey birikim modu Şekil 2.17'deki gibidir.



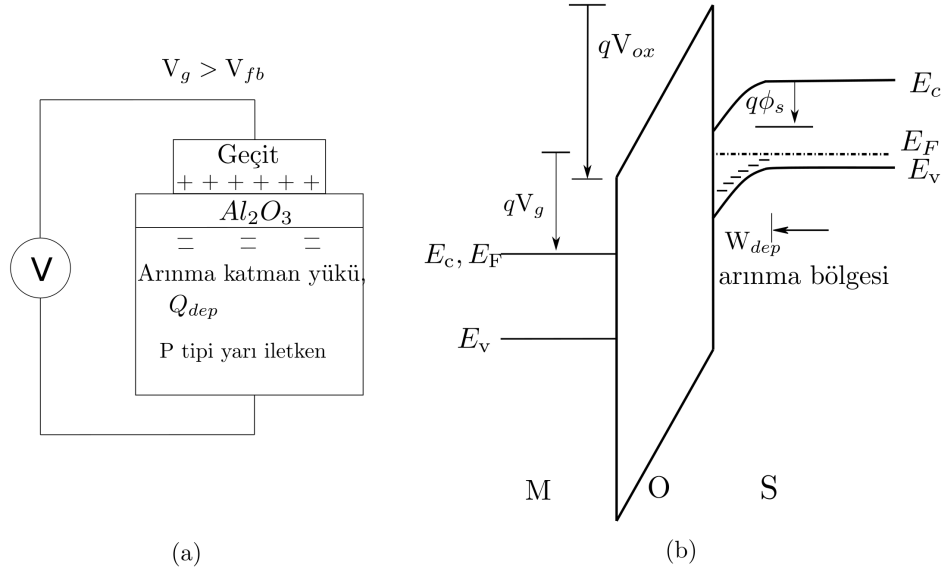
Şekil 2.17 (a)Bu MOS kapasitörün yüzey birikimi modu, (b)enerji band diyagramı, yeniden çizildi [39]

Metal kapı tarafındaki enerji bandı yukarıya doğru çekilecektir. V_{ox} (oksit voltajı) genel olarak sıfırdan farklı olacaktır;

$$V_{ox} = V_g - V_{fb} \quad (2.12)$$

2.9.3 Yüzey Arınma Modu

P katkılı yarı iletkeni düşünürsek, kapıya, düz band voltajından daha yüksek pozitif gerilim uygulanırsa, bu sefer yarı iletken üzerinde delikler kalmayacaktır. Arınma moduna geçecektir. Şekil 2.18'deki görüldüğü gibi, metal kapı tarafındaki enerji bandı aşağı doğru eğilecektir. Bu modda elektron yoğunluğu da delik yoğunluğu da yarı iletken yüzeyinde çok küçüktür.



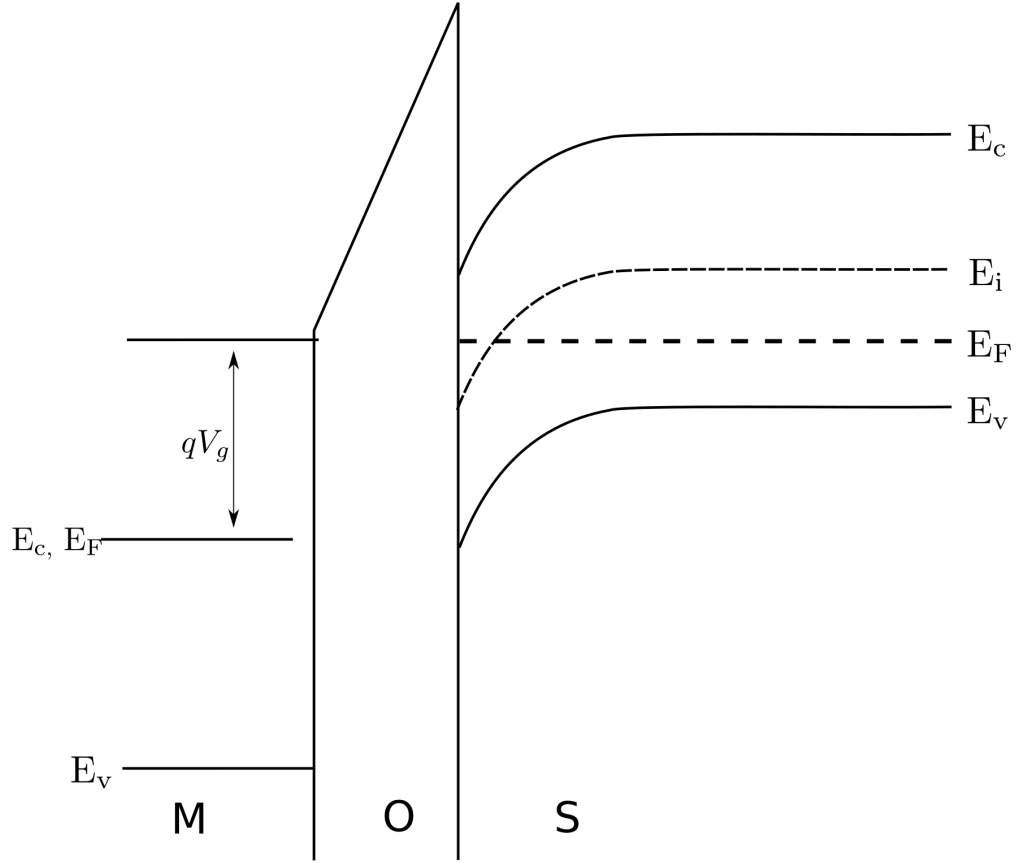
Şekil 2.18 (a) Bu MOS kapasitörün yüzey arınma modu, (b) enerji band diyagramı, yeniden çizildi [39]

2.9.4 Eşik Modu

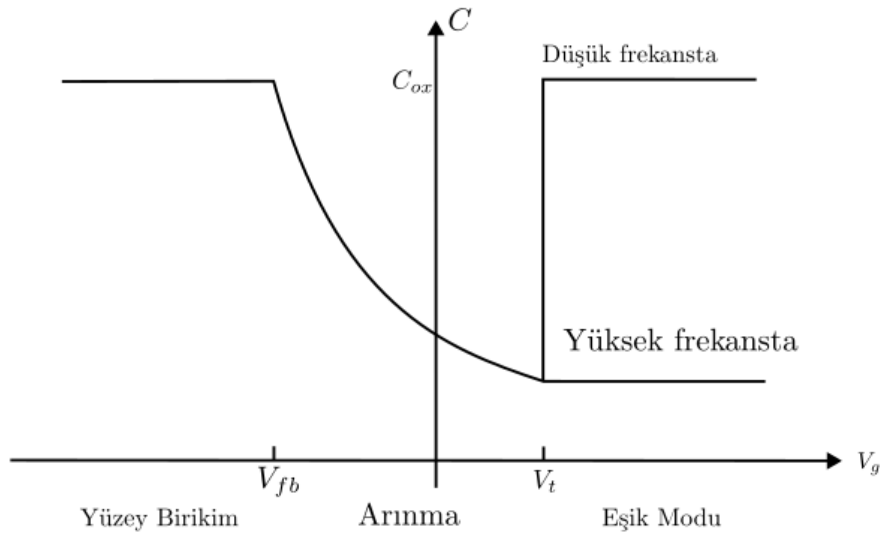
Metal kapı gerilimi, düz band voltajından çok yüksek pozitif bir potansiyel fark uygulanırsa, p tipi yarı iletken yüzeyinde elektron birikmeye başlar, n katkılı malzeme gibi, bu elektronlar yarı iletken içinde hareket edebilir. Bu da MOS kapasitörlerin eşik modu olacaktır. Aslında örneğimizdeki p tipi malzeme, n tipi malzemeye dönüşecektir. Şekil 2.19’de görüldüğü gibi, metal kapı tarafındaki enerji band diyagramı aşağı yönlü eğilecek, malzemedeki yük taşıyıcı enerjisi, fermi seviyesinin altında geçecektir [39].

Kısaca özetlemek gerekirse, MOS kapasitörler kullanılan yarı iletken n katkılı da olabilir, p katkılı da. Birikim modunda basitçe, yarı iletken n katkılı malzemede elektronları depolamak, p katkılı olan yarı iletkenlerde deliklerin depolanmasıdır. Yüzey arınma modunda yüzeydeki yük taşıyıcıları itilir. Yüzey arınma modunda p katkılı için elektron yüzeyde az da olsa birikse bile, bu elektronlar yereldir, yüzeyde sıkışmış haldedir, serbestçe hareket edemezler. Aslında eşik modda ise yük taşıyıcıları serbest hale geçer, hareket edebilir.

Şekil 2.20’de görüldüğü gibi, birikim modunda basitçe kapasitör gibi davranır. Arınma bölgesinde, MOS kapasitörünün seri bağlı iki kapasitörden oluşur; oksit kapasitör C_{ox} ve arınma katmanı kapasitör C_{dep} . Eşik modunda ise düşük frekansta taşıyıcı yük sağlarken, yüksek frekansta ya hiç taşıyıcı yük sağlamaz ya da çok düşük sağlar [39].



Şekil 2.19 (a)Bu MOS kapasitörün eşik modü, (b)enerji band diyagramı, yeniden çizildi [39]



Şekil 2.20 İki olası MOS kapasitör $C-V$ karakteristiği, yeniden çizildi [39]

2.9.5 Katkı Safsızlık Yoğunluğu

Mos kapasitör incelenmesi, diferansiyel sığanın metal kapıya göre fonksiyonu ölçümüne dayanır. Ayrıca, diferansiyel sığa, diferansiyel gerilimin ürettiği diferansiyel yükün ölçümüdür. Bu nedenle, bir sığa ölçümünden katkılama profilini ancak, alternatif akım kapı voltajına yanıt olarak akan serbest taşıyıcı yük yoğunluğu ile yakından ilişkili olduğunda elde edebiliriz. Yüzey birikim ve eşik modunda, serbest yük yoğunluğu, iyonize katkı safsızlık yoğunluğuna zayıf olarak bağlıdır. Bu yüzden katkı safsızlık yoğunluğu, bu modlarda elde edilemez. Yalnız yüzey arınma modunda, serbest yük taşıyıcı yoğunluğu güçlü bir şekilde katkı safsızlık yoğunluğuna bağlı olduğu için doğru bir şekilde ölçülebilir.

Ara durum tuzaklarının etkisi ihmal edilir düzeyde olduğu varsayılarak, iyonize katkı safsızlık profili, $(1/c_m)$ 'nin V_G 'ye göre grafiğin eğiminden elde edilir. Buradaki C_m , yüzey arınma modunda ölçülen sığa değeridir. Eğer iyonize katkı safsızlık yoğunluğu yüzey depleasyon sınırında, yarı iletken den w kadar uzakta ise, $N(w)$ ile arınma modu sınırı, dw kadar hareket eder;

$$dQ_G = -qN(w)dw \quad (2.13)$$

Denklem 2.13, verici ve alıcı türdeki yarı iletkenler için de geçerlidir. dQ_G metal kapıya eklenen, artan yük yoğunluğudur;

$$dQ_G = C_m dV_G \quad (2.14)$$

Denklem 2.14'deki C_m ise birim alandaki ölçülen sığadır. Yüzey arınma modu yaklaşımı ile, arınma katmanının sığası;

$$C_D = \frac{\epsilon_s}{w} \quad (2.15)$$

olarak yazılabilir. C_D ; birim alandaki, depleasyon modundaki sığası, ϵ_s yarı iletkenin dielektrik geçirgenliğidir;

$$dw = \epsilon_s d\left(\frac{1}{C_D}\right) \quad (2.16)$$

Oksit tabakanın sığası, C_{ox} , gerilime bağlı olmadığı için;

$$dw = \epsilon_s d\left(\frac{1}{C_D} + \frac{1}{C_{ox}}\right) \quad (2.17)$$

Denklem 2.13 ile denklem 2.14 kullanılarak dw yok edilirse katkı safsızlık yoğunluğu

$N(w)$ aşağıdaki gibi yazılabilir [41];

$$N(w) = - \left[q \epsilon_s \frac{1}{C_m} \frac{d}{dV_G} \left(\frac{1}{C_m} \right) \right]^{-1} \quad (2.18)$$

$$= \frac{-2}{q \epsilon_s A^2 \frac{d(1/C^2)}{dV}}$$

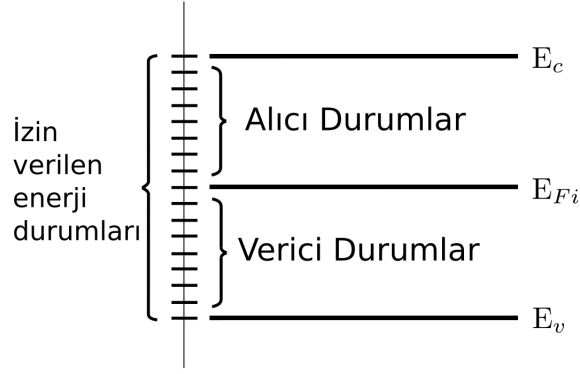
2.10 Arayüz Durum Yoğunluğu

Yarı iletkenlerdeki safsızlıkların ve kusurların yasak aralıktaki enerji seviyeleri ile ilişkili olduğu iyi bilinmektedir. Benzer durumlar ayrıca kristal örgüsü ve simetrisinin kuvvetle bozulduğu bir yarı iletkenin yüzeyinde de meydana gelir. Bu durumlara yüzey durumları denir. Yüzey doğası gereği iki boyutlu olduğu için birim alanda durum yoğunluğu ölçülür. Yüzey durumlarına benzer başka bir durum türü, iki bitişik malzeme arasındaki arayüzde meydana gelir. Bu durumlara da arayüz durumları ya da kısaca yüzey durumları denir. Düşük arayüz durum yoğunluğunun geliştirilmesi yarı iletken aygıtlar için önem arzeder. Arayüz kalitesinin iyileştirilmesine yönelik en büyük teşvik, MOS teknolojisi olmuştur. Yüzey ve arayüz durumlarının en belirgin etkilerinden biri yüzey kapasitansının değişmesi ve bunun uygulanan alan bağımlılığı olduğundan, ideal yarı iletken yüzeyi için öncelikle bu bağımlılığın belirlenmesi gerekir.

Tanım olarak, bir arayüz durumu, arayüzde izin verilen bir enerji seviyesidir. Yükün durumu, enerjisinin arayüzdeki Fermi seviyesine göre konumu belirler. Arayüz durumlarının elektriksel etkilerini niteliksel ele alırsak bunların başında kapasitans gelir. Bir arayüz durumu, arayüzde izin verilen ek bir durumu oluşturur. Bu nedenle, durum başına bir temel şarjın kapasitansını ekler [42].

Yarı iletkenin periyodik doğası, izin verilen elektronik enerji seviyelerinin yasak band aralığı içinde var olması için ara yüzeyde aniden sonlandırılır. Bu izin verilen enerji durumları arayüzey durumları olarak adlandırılır. Yük, sabit oksit yüklerin aksine, yarı iletken ve arayüz arasında akabilir. Bu arayüz durumlarındaki net yük, band aralığındaki Fermi seviyesinin konumunun bir fonksiyonudur. Şekil 2.21, oksit-yarı iletken arayüzünde bir yarı iletkenin enerji-band diyagramını göstermektedir.

Genel olarak, band aralığının üst yarısında alıcı durumlar bulunur ve band aralığının alt yarısında verici durumlar bulunur. Alıcı durum, Fermi seviyesinin altındaysa nötrdür ve Fermi seviyesinin üstündeyse negatif yüklü olur. Bir verici durum, Fermi seviyesinin üstündeyse nötrdür ve Fermi seviyesinin altındaysa pozitif yüklenir. O yüzden arayüz durumlarının yükü, MOS kapasitörüne uygulanan kapı geriliminin bir fonksiyonudur diyebiliriz.



Şekil 2.21 Oksit-yarı iletken arayüzünde arayüzey durumlarını gösteren şematik diyagram, yeniden çizildi [43]

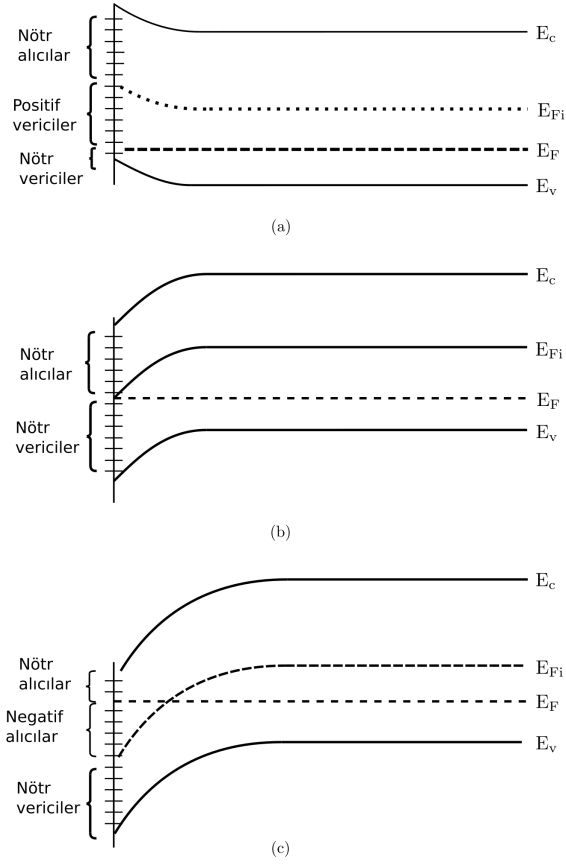
Şekil 2.22(a), birikim modunda bir MOS kapasitörünün p-tipi yarı iletkenindeki enerji-band diyagramını göstermektedir. Bu durumda, verici durumlarda hapsolmuş net bir pozitif yük vardır. Şimdi, Şekil 2.22(b)'de gösterilen enerji-band diyagramını üretmek için kapı gerilimi değiştirilir. Fermi seviyesi, yüzeydeki esas Fermi seviyesine karşılık gelir; bu nedenle, tüm arayüz durumları nötrdür. Bu özel koşul, orta boşluk olarak bilinir. 2.22(c), alıcı durumlarda artık net bir negatif yükün olduğu eşik mod durumu gösterir [43].

2.11 İletkenlik Metodu

MOS yapıların oksit-yarı iletken arayüzeylerinin, kaplamasız bir yüzeyden farklı davrandığının görülmüştür. Arayüz tuzak yoğunluğu (D_{it}), bir metal-oksit-yarı iletken (MOS) aygıtının kalitesini ve yarı iletken kusurları değerlendirmek için önemli bir parametredir [44].

O yüzden MOS yapılarda arayüzey durum yoğunluğunun ölçümü önemlidir. Birçok metot arasında Nicollian-Goetzberger iletkenlik metodu, hassaslığı ile öne çıkar, $10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ 'e kadar düşük yoğunlukları tespit edebilmektedir [45].

Temel olarak, Fermi seviyesinde merkezli birkaç $k_B T/q$ geniş enerji aralığında arayüzey durumlarını modüle etmek için kapı üzerine küçük bir AC gerilimi bindirilir. Fermi seviyesinin konumu, enerjideki arayüz durumlarının konumuna göre hareket ettiğinden, bu enerji aralığında yer alan arayüzey durumlarının işgali değişir. Arayüz durumlarının işgalindeki bu değişiklik, paralel iletkenlik olarak ölçülebilen bir enerji kaybına neden olur. Arayüz tuzakları AC sinyali hemen takip edemedikleri, bunun yerine gerisinde kaldıkları için enerji kaybı meydana gelir. Öte yandan, çok düşük frekanslarda ve çok yüksek frekanslarda, arayüzey durumları AC sinyaline hemen



Şekil 2.22 Bir p-tipi yarı iletkendeki enerji-band diyagramı, MOS kapasitörünün (a) birikimde, (b) orta boşlukta ve (c) eşik modunda olduğu durumlarda arayüzde tutsaklanan yükü gösterir, yeniden çizildi [43]

yanıt verdiği veya hiç yanıt veremediği için enerji kaybı gözlenmez [46].

AC sinyali, band bükülmesinde periyodik bir değişikliğe neden olur ve arayüzdeki Fermi seviyesi, kapı potansiyeli tarafından belirlenen enerji seviyesi konumu etrafında salınır. Fermi seviyesine yakın tuzaklanmış enerji seviyeleri kendi işgal durumunu değiştirebilir, ve cevap süresi, τ , küçük olarak sağlanırsa, AC sinyalini takip edebilir. Frekansa bağlı tuzak cevap süresi τ , Shockley-Read-Hall istatistiği ile yakalama salınım oranları;

$$\tau = \frac{\exp[\Delta E/k_B T]}{\sigma v_{th} D_{dos}} \quad (2.19)$$

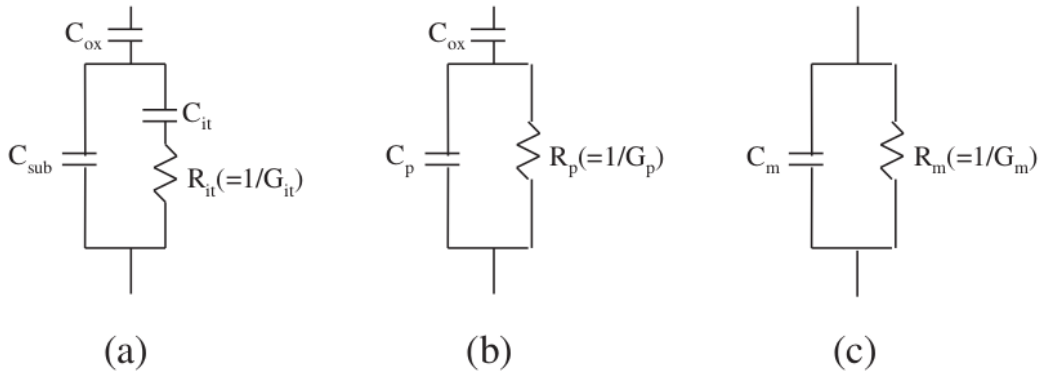
şeklinde yazılabilir. Formüldeki, ΔE , tuzak seviyesi ile asıl yük taşıyıcıları arasındaki fark, σ ; tuzağın yakalama kesit alanı, D_{dos} ; ana taşıyıcı bandın efektif durum yoğunluğu, k_B Boltzmann sabiti ve T sıcaklıktır. [47]

Yüzey arınma modunda n-tipi yarı iletkenli MOS kapasitör yapısındaki arayüz durumları aracılığıyla enerji kaybı sürecinde bahsedersek, AC sinyalinin pozitif yarı döngüsü, iletim bandını, arayüzde, Fermi seviyesine doğru hareket ettirir. Bu, yarı iletken yüzeyindeki elektronların ortalama toplam enerjisinde artışa neden olur. Böylece, arayüz tuzakları, AC sinyalini anlık olarak takip edemedikleri için, Fermi seviyesinin altında boş arayüz durumları kalır. Bu boş arayüz durumları, enerji kaybına neden olan daha yüksek ortalama enerjiye sahip elektronları yakalar. Enerji kaybı, AC sinyalinin negatif yarı döngüsü sırasında da meydana gelir. İletim bandı Fermi seviyesinden uzaklaşır ve yakalanan elektronlar yarı iletken içindeki serbest elektronlardan daha yüksek enerjide olacaktır. Elektronlar bu arayüz durumlarından yarı iletken yayıldığından, elektronlar, yakalanan elektronların ve serbest elektronların enerjisi dengelenene kadar enerji kaybeder. Döngünün her iki yarısında meydana gelen enerji kaybı, fononlar tarafından örgüye dağıtılır.

Baskın olarak yakalama ve emisyon süreçlerini yalnızca çoğunluk yük taşıyıcıları içerdiğinden, iletkenlik yöntemi yüzey arınma modunda gerçekleştirilir. Şekil 2.23(a), tek seviyeli bir arayüz tuzağı için tükenmiş bir MOS kapasitörün toplam eşdeğer devresini göstermektedir. Toplam eşdeğer devre, yarı iletken kabul Y_S ve oksit kapasitansının seri birleşimidir. Eşdeğer devrenin analizi, Y_S yarı iletken kabulünü verir [46],

$$Y_S = j\omega C_D + \frac{j\omega C_{it} G_n}{G_n + j\omega C_{it}} \quad (2.20)$$

burada C_D , yüzey arınma modunda kapasitansdır. Genel olarak, D_{it} , kapasitans-voltaj



Şekil 2.23 Bir MOS kapasitörünün eşdeğer devresi (a) kapasitör devresi (b) sadeleştirilmiş devre (c) ölçülen devre [45]

(C-V) grafikleri kullanılarak bulunur. Şekil 2.23’de, iletkenlik ölçümleri için eşdeğer devreleri göstermektedir. Bir MOS kapasitörünün eşdeğer devresinde Şekil 2.23(a)’daki (C_{ox}); oksit katmanının kapasitansı, alttaş kapasitansı (C_{sub}), arayüz tuzak kapasitansı (C_{it}) ve direnci (R_{it}) ile gösterilmiştir. Şekil 2.23(b)’deki C_p ile G_p sırasıyla paralel kapasitans ve paralel iletkenliktir. Şekil 2.23(a) ile Şekil 2.23(b) eşitlersek, G_p/ω aşağıdaki gibi yazılabilir [45];

$$\frac{G_p}{\omega} = \frac{q \omega \tau_{it} D_{it}}{1 + (\omega \tau_{it})^2} \quad (2.21)$$

burada $\omega = 2\pi f$, $\tau_{it} = R_{it} C_{it}$, $C_{it} = q D_{it}$ ’dir. Denklem 2.21’de görüldüğü gibi, G_p , D_{it} ile doğru orantılıdır. Şekil 2.23(c)’de ise C_m ölçülen kapasitans, G_m ölçülen iletkenliktir [45].

Eşdeğer paralel kapasitans ise;

$$C_p = \frac{C_{it}}{1 + (\omega \tau)^2} + C_D \quad (2.22)$$

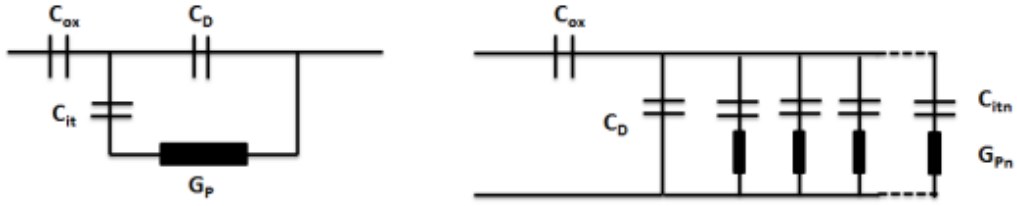
Bununla birlikte, arayüz durumlarının enerjileri, yarı iletken yasak enerji aralığı boyunca, sürekli bir durum oluşturan enerji olarak sürekli olarak dağıtılır. Tek seviyeli bir arayüz tuzağı için eşdeğer devre, Şekil 2.24(b)’da şematik olarak gösterildiği gibi tek arayüz durumlarının paralel kombinasyonuna genişletilebilir [46]. Sürekli dağıtılmış arayüz durumları için paralel iletkenlik kapasitansı aşağıdaki gibi tanımlanır [41];

$$C_p \equiv C_D + C_{it} (\omega \tau_n)^{-1} \tan^{-1}(\omega \tau_n) \quad (2.23)$$

ve

$$\frac{G_p}{\omega} \equiv C_{it} (2\omega \tau_n)^{-1} \ln(1 + (\omega \tau_n)^2) \quad (2.24)$$

Denklem 2.24'deki $\frac{G_p}{\omega}$ 'nin maksimumunda $\omega \tau = 1.98$ olur.



Şekil 2.24 (a) Tek seviyeli arayüz tuzacağının eşdeğer devresi (b) Tek seviyeli arayüz tuzaklarının eşdeğer dağıtım devresi, yeniden çizildi [46]

İhmal edilebilir bir seri direnç varsayılarak, Şekil 2.23(b) ile 2.23(c) kullanılırsa;

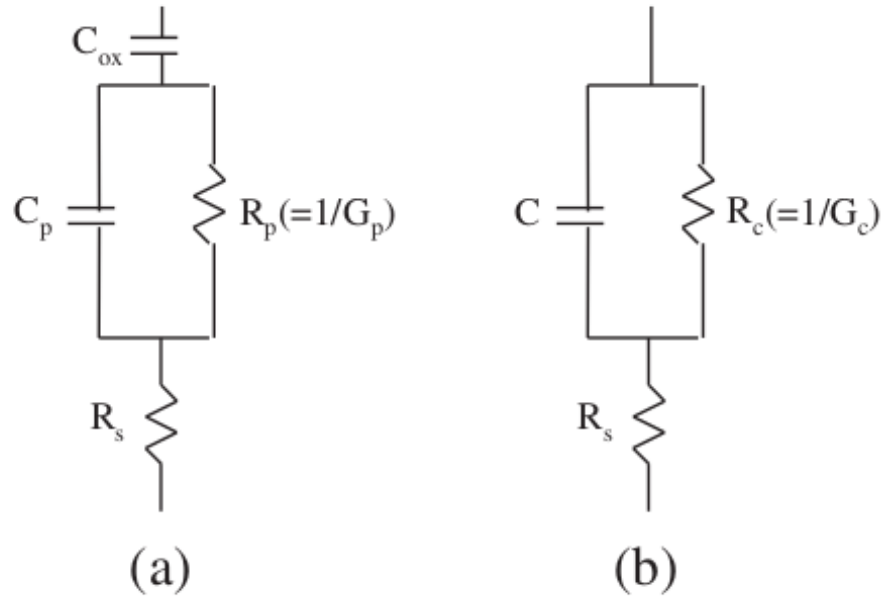
$$\frac{G_p}{\omega} = \frac{\omega G_m C_{ox}^2}{G_m^2 + \omega^2 (C_{ox} - C_m)^2} \quad (2.25)$$

elde edilir. Yalnız seri dirençler ihmal edilmezse Şekil 2.25'deki üç elemanlı eşdeğer devre modeli kullanılarak daha kesin bir G_p/ω denklemi türetilebilir [45];

$$\frac{G_p}{\omega} = \frac{\omega G_c C_{ox}^2}{G_c^2 + \omega^2 (C_{ox} - C)^2} \quad (2.26)$$

Eğer malzeme yüksek κ dielektrik sabitine sahip değil ve arayüzey durum yoğunluğu ve band bükülme dalgalanmasının, potansiyel aralığı içinde yavaşça değişmesi durumunda aşağıdaki yaklaşım kullanılabilir [46];

$$D_{it} = 2.5 \left(\frac{\overline{G_p}}{\omega} \right)_{max} \quad (2.27)$$



Şekil 2.25 Seri direncin dahil olduğu eşdeğer devreler. MOS kondansatörünün basitleştirilmiş devresi, (b) üç elemanlı devre [45]

3.1 Anodik Oksidasyon ile Al_2O_3 Üretimi

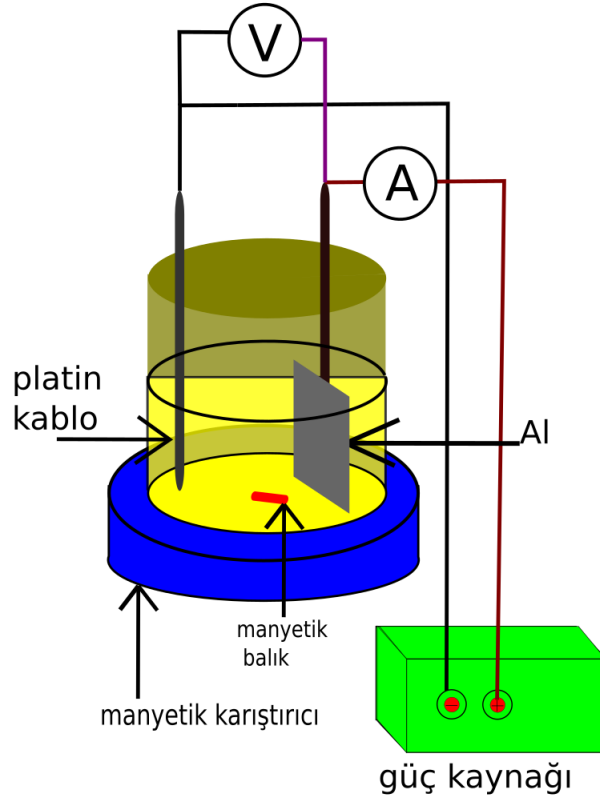
7,5 (μm) kalınlığındaki Alüminyum folyo, metanolle temizlendikten sonra, saf suyla yıkandı, sıcak hava ile kurutuldu. Bütün Alüminyum numuneler cama sarıldı, alüminyumun oksitlenmemesi istenilen kısımları için bant kullanıldı. %5,10,15'lik sülfürik asit ile 0.05 molar sitrik asit çözeltisi üzerine 50 ml metanol eklendi. Alkol çözeltinin viskozitesini azaltıp çözeltinin iyonik mobilitisini düşürmesi dolayısıyla akımı düşürmesi [18] için kullanıldı Anodik oksidasyon süreleri de 15, 30, 45 dakika olarak ayarlandı. Platin tel katot olarak kullanıldı. Oksidasyon beher içinde manyetik karıştırıcının dakikadaki 200 dönüş ile gerçekleştirildi. Elektrolit sıcaklığı $18^{\circ}C$ olarak sabitlendi. Doğru akım güç kaynağı ile anodik oksidasyon işlemleri kontrol edildi. Deney düzeneği şekil 3.1'deki gibidir.

Faradaik olmayan sürece girilmemesi için 0.4 Volt başlangıç gerilim ile oksidasyona başlandı. Akım yoğunluğu-Gerilim-zaman grafikleri Şekil 3.2'deki gibidir. Anodik oksidasyon tamamlandıktan sonra saf su ile yıkandı.

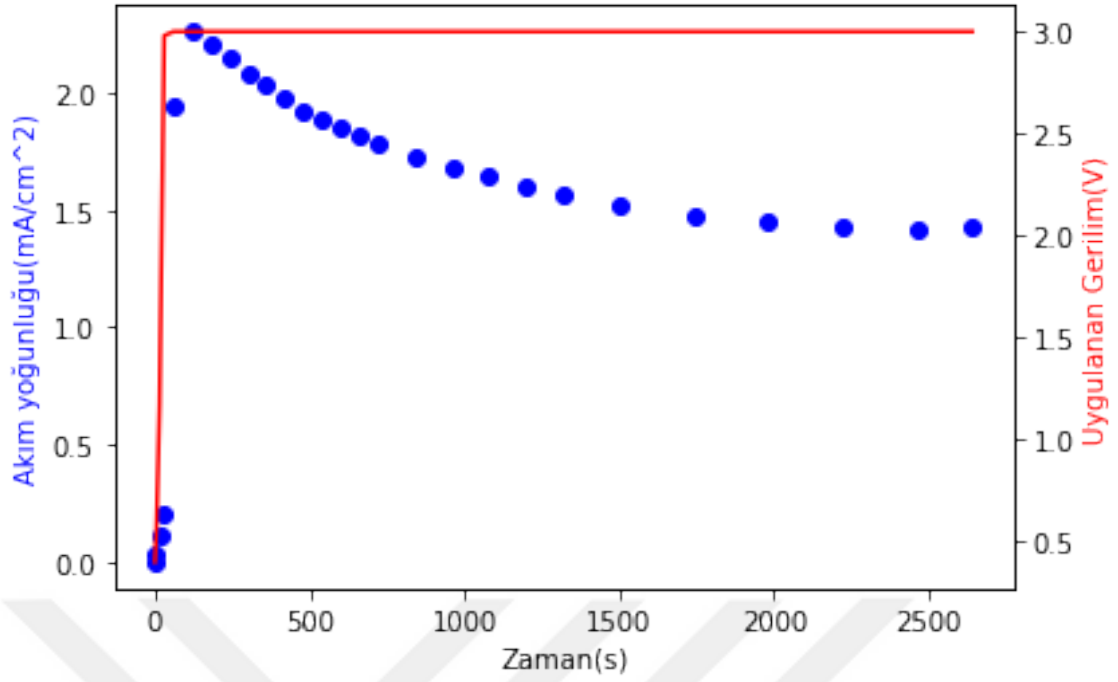
%5'lik çözeltide ve %15'lik sülfürik asit çözeltilerinde oksidasyon istenilen düzeyde oluşturulamadı. Akım yoğunluk grafiklerine bakıldığında %5'lik sülfürik asit çözeltilerinde sitrik asit baskın olduğunu gözlemledik ve oksidasyon yeterince gözlenmedi, %15'lik sülfürik asit çözeltilerinde elde edilen oksidasyonda da sülfürik asitle daha çok gözenekli yapılar elde edildi.

3.2 Sprey Piroliz Yöntemi ile ZnSe:Al Kaplanması

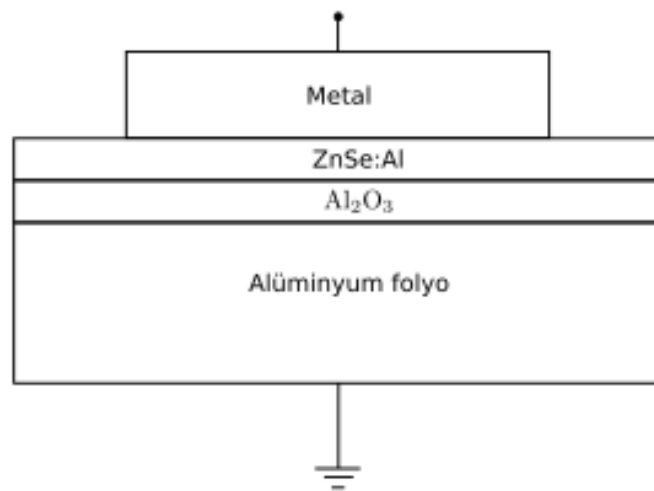
Ön çözelti olarak, 200(ml), 0,1 molar SeO_2 ile 0,1 molar $ZnCl$ hazırlandı. Ve ayrıca aynı çözelti ayrıca 0,02 molar $AlCl_3$ kullanılarak, ZnSe:Al elde edildi. Al_2O_3 ince filmler fırın üzerinde $430^{\circ}C$ yüzey sıcaklığına getirildiği zaman, spreyle ön çözelti oksit üzerine uygulandı. Bütün ön çözelti kullanıldıktan sonra oda sıcaklığında soğutuldu. Oluşan ince film kesiti Şekil 3.3'deki gibidir. Elde edilen $Al/Al_2O_3/ZnSe:Al$ MOS kapasitör ise Şekil 3.4'de gösterilmiştir.



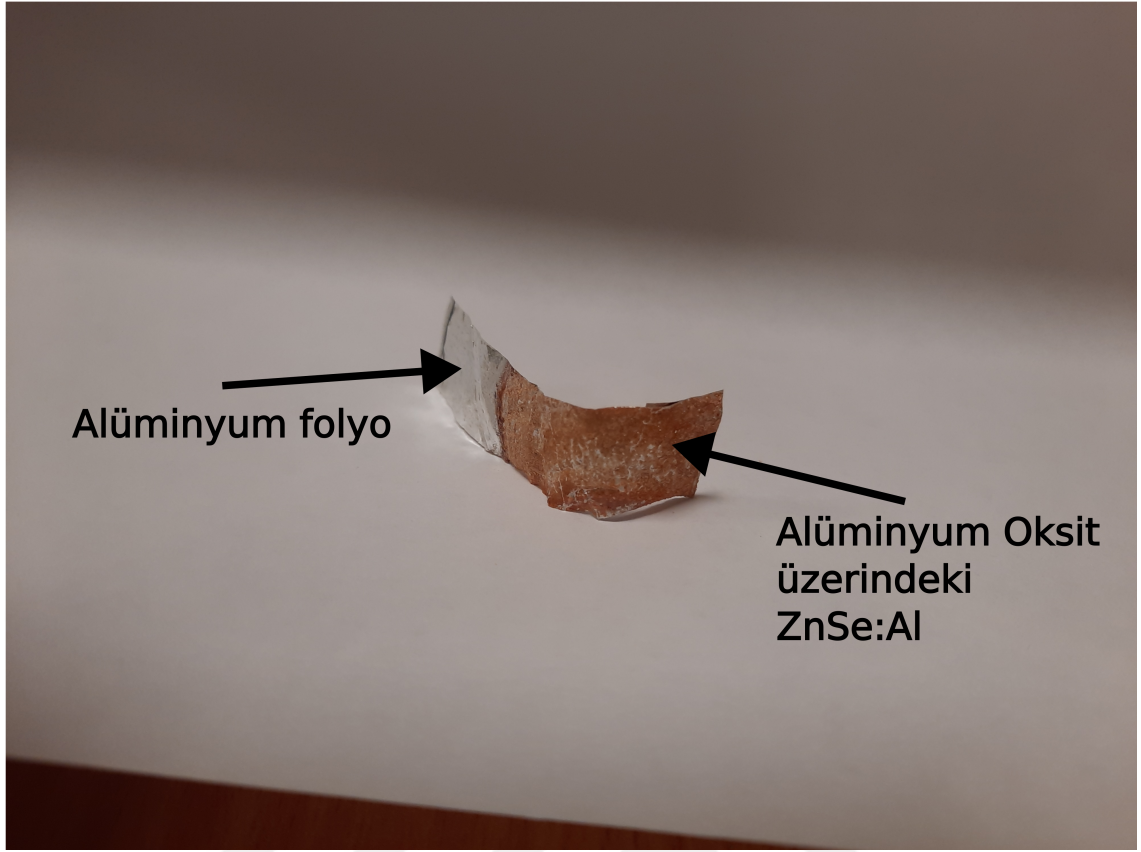
Şekil 3.1 Anodik oksidasyon deney düzeneği. Katot olarak platin tel kullanıldı. Elektrolit ise %5,10,15'lik sülfürik asit ile 0.05 Molar sitrik asit çözeltisi üzerine 50 ml metanol eklenerek hazırlandı



Şekil 3.2 Alüminyumun anodik oksidasyonu sırasındaki akım yoğunluğunun voltaja göre grafiği. Kullanılan elektrolit %10'luk sülfürik asit ile 0.05 Molar sitrik asit üzerine eklenilmiş 50 ml metanolden oluşuyor

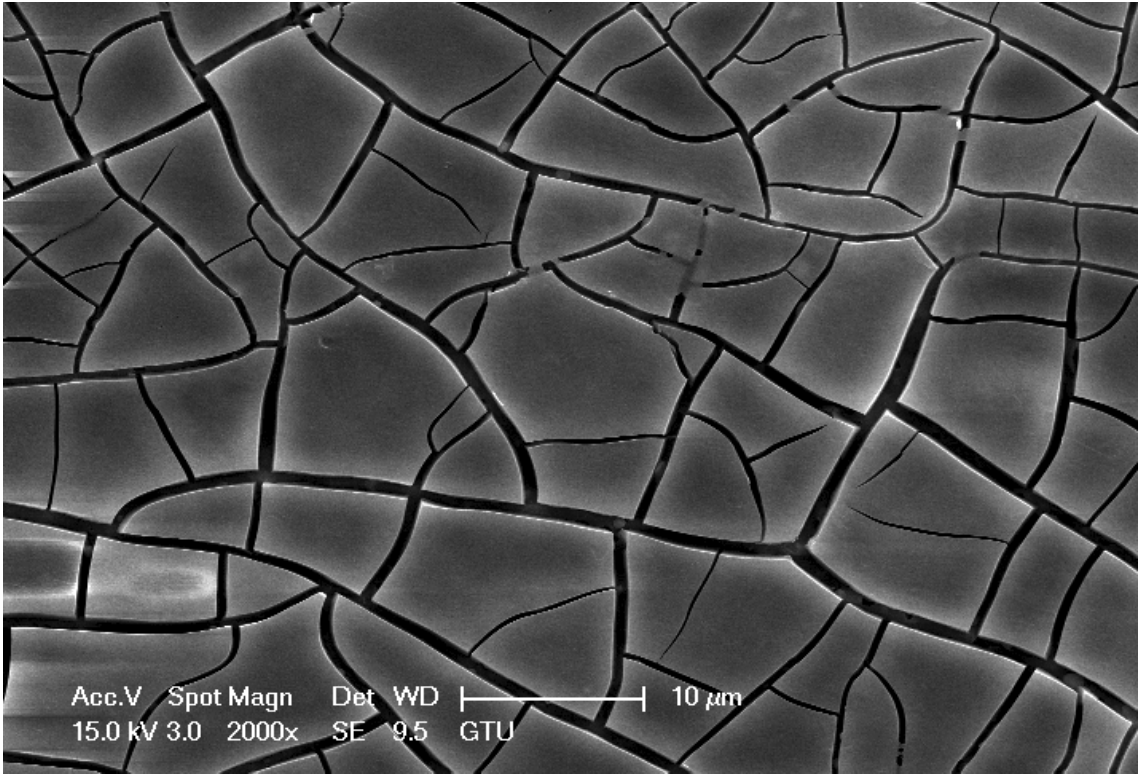


Şekil 3.3 Al\Al₂O₃\ZnSe:Al yapısı

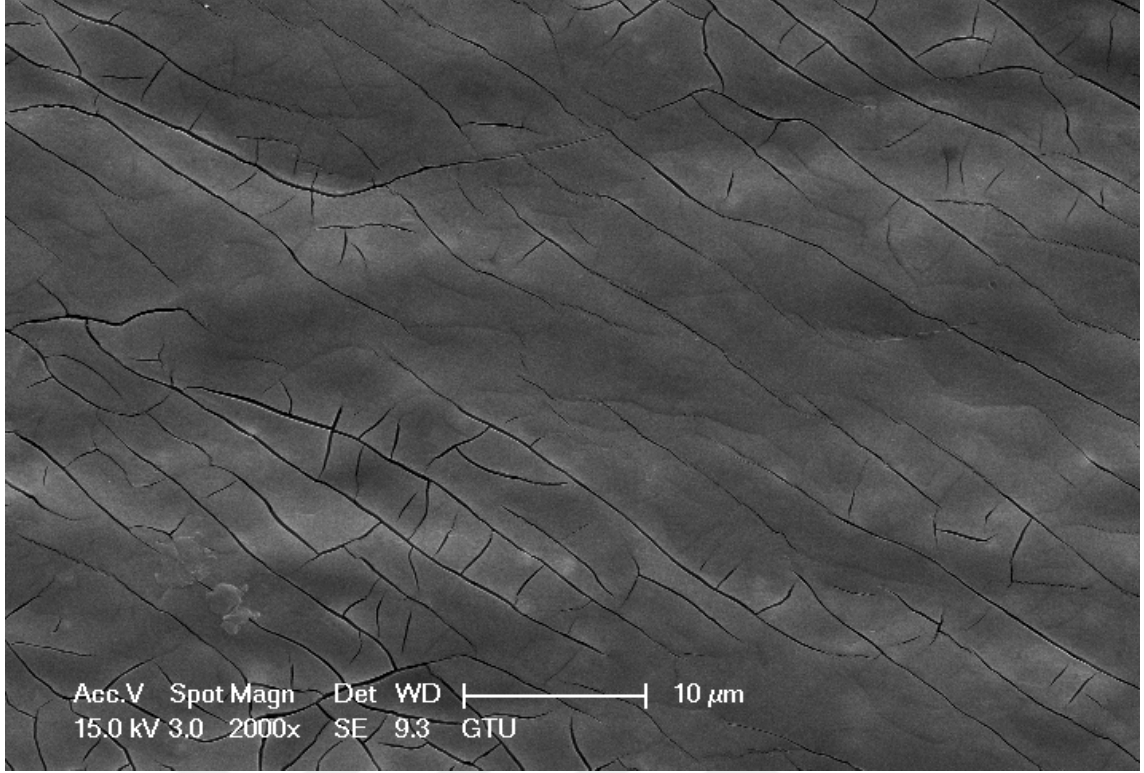


Şekil 3.4 Elde edilen Al/Al₂O₃/ZnSe:Al MOS kapasitör

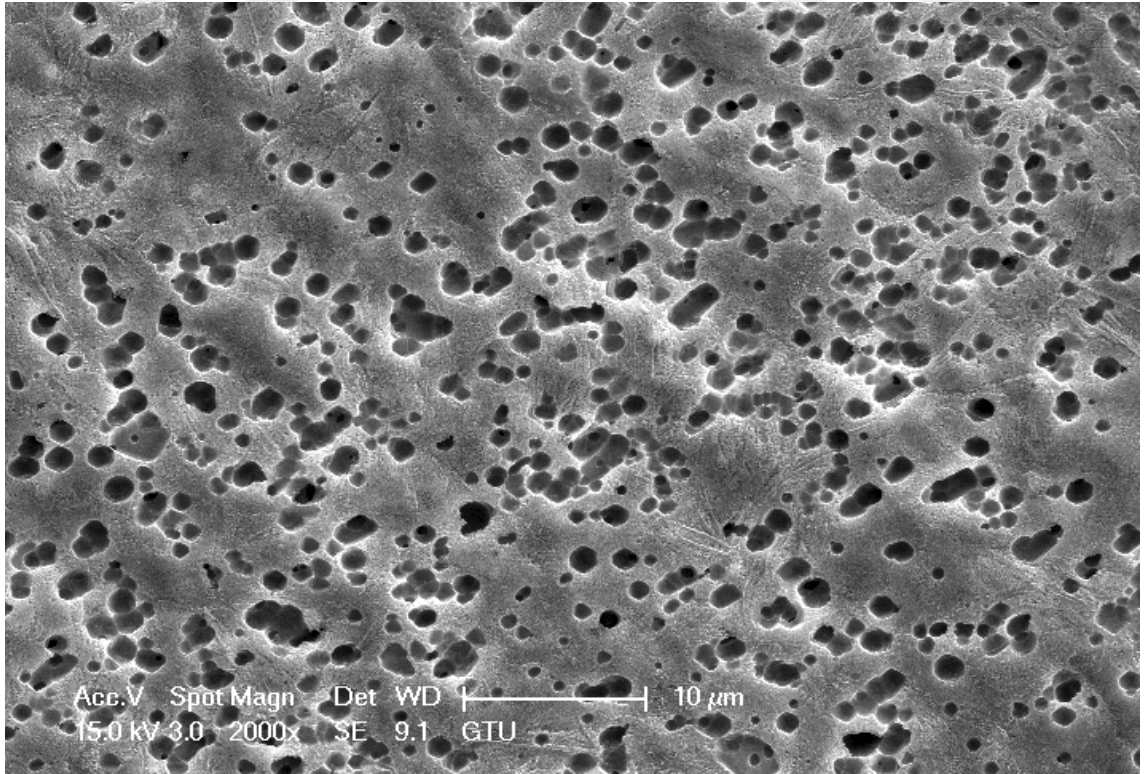
Alüminyum folyo anodik oksidasyon yapıldıktan sonra yüzey morfolojisini incelemek için de sem ölçümleri alındı. Hazırlanan numuneler Taramalı Elektron Mikroskobu FEI (PHILIPS) XL30 SFEG SEM ile karakterize edildi. Bu ölçümlerde 30 dakikalık anodik oksidasyondan sonra oksite yüzey gözenekli hale geldiği, 30 dakika ve daha kısa işlem gören oksit yapıların bariyer tipinde olduğu görüldü.



Şekil 4.1 Düşük akımda, 15 dakika anodik oksidasyon olan Alüminyum Oksitin yüzey morfolojisi



Şekil 4.2 Düşük akımda, 30 dakika anodik oksidasyon olan Alüminyum Oksitin yüzey morfolojisi

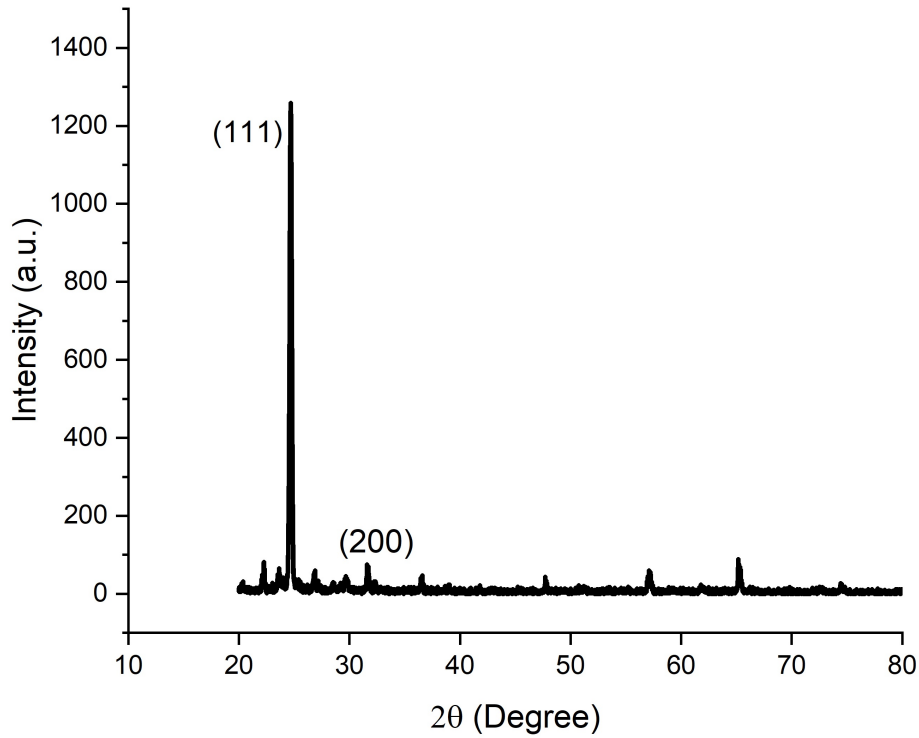


Şekil 4.3 Düşük akımda, 45 dakika anodik oksidasyon olan Alüminyum Oksitin yüzey morfolojisi

Tablo 4.1 Anodik oksidasyon ile oluşturulan oksitlerin, yalıtkan tabaka kalınlıkları

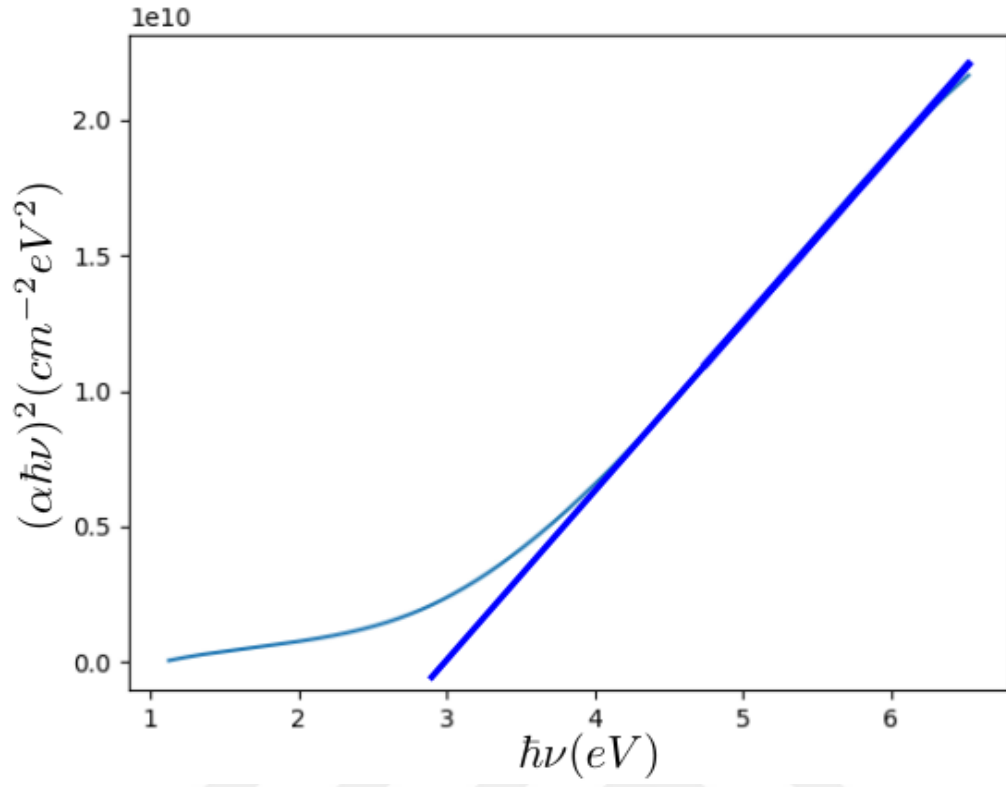
Oksidasyon Süresi(dakika)	Oluşan Al ₂ O ₃ kalınlığı
15	2,3(pm)
30	996(nm)
45	1900(nm)

Sığa ölçümü ile oksit kısmın kalınlık hesabı yapıldı. Al/Al₂O₃/Al eklemi elde edilip metal kısımlarından kontak alındı. Bu ölçümler 4294A Precision Impedance Analyzer kullanılarak alındı. Kalınlık ölçümü için $C = \epsilon_0 \epsilon \frac{A}{d}$ formülü kullanıldı. Alüminyum oksitin dielektrik sabiti, $\epsilon = 9.5$ olarak alındı. 15 dakikalık anodik oksidasyon için alüminyum oksitin kalınlığı 2,3(pm), 30 dakikalık anodik oksidasyon için alüminyum oksitin kalınlığı 996(nm), 45 dakikalık anodik oksidasyon ile okside olan alüminyum oksitin kalınlığı 1900(nm) bulundu.



Şekil 4.4 %20 katkılı ZnSe:Al yarı iletkeninin XRD spektrumları

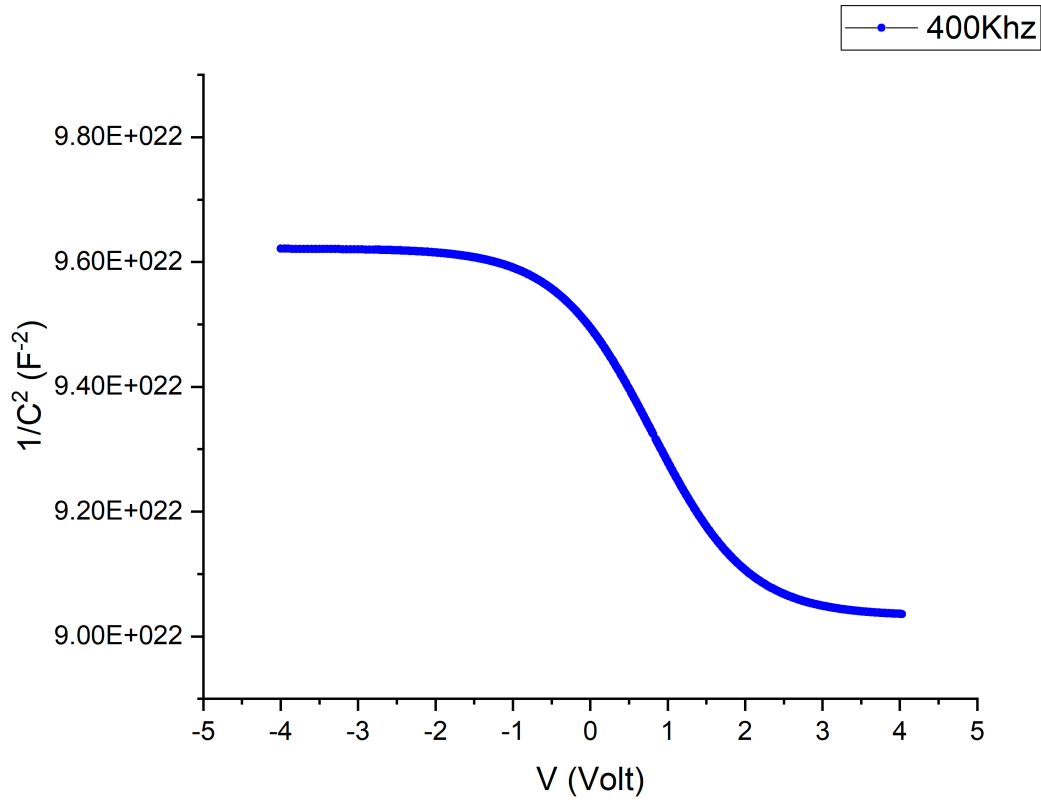
ZnSe:Al katkılı yarı iletkenin XRD ölçümleri alındı. XRD sonuçları üretilen ince film ZnSe yarıiletkeninin kübik çinko blend yapıda olduğu için ($a = b = c = 5.668$ Angstrom), $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$ ile bragg kırınımı formüllerindeki düzlemler arası mesafe karşılaştırıldı ve ölçümde gözlenen patern literatüre uygun olduğu, düzlemlerin (1,1,1) yönelimini tercih ettiği görüldü.



Şekil 4.5 %20 katkılı ZnSe yarı iletkeninin UV-Görünür spektrumları

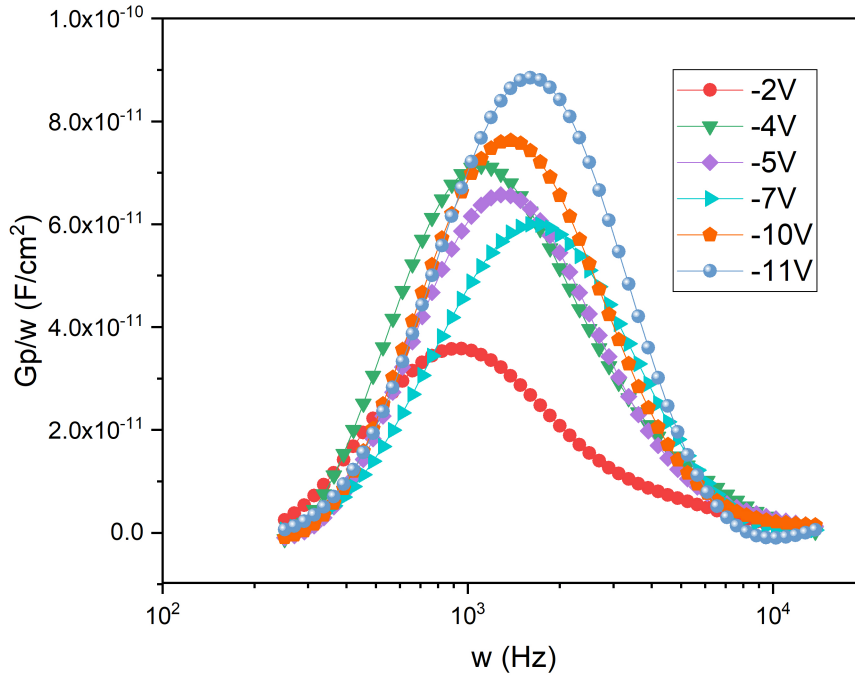
Sprey piroliz yöntemle kapladığımız ZnSe yarı iletkenimizi UV-Görünür spektrumlarını alındı. Burada Tauc çizimi yöntemi ile yasak enerji aralığını 2,8 (eV) olarak bulundu.

Denklem 2.18 kullanılarak, katkı konsantrasyonu, %10 alüminyum katkılı ZnSe'li



Şekil 4.6 %10 Al katkılı Al/Al₂O₃/nZnSe MOS kapasitörlerinin C⁻²-V grafikleri

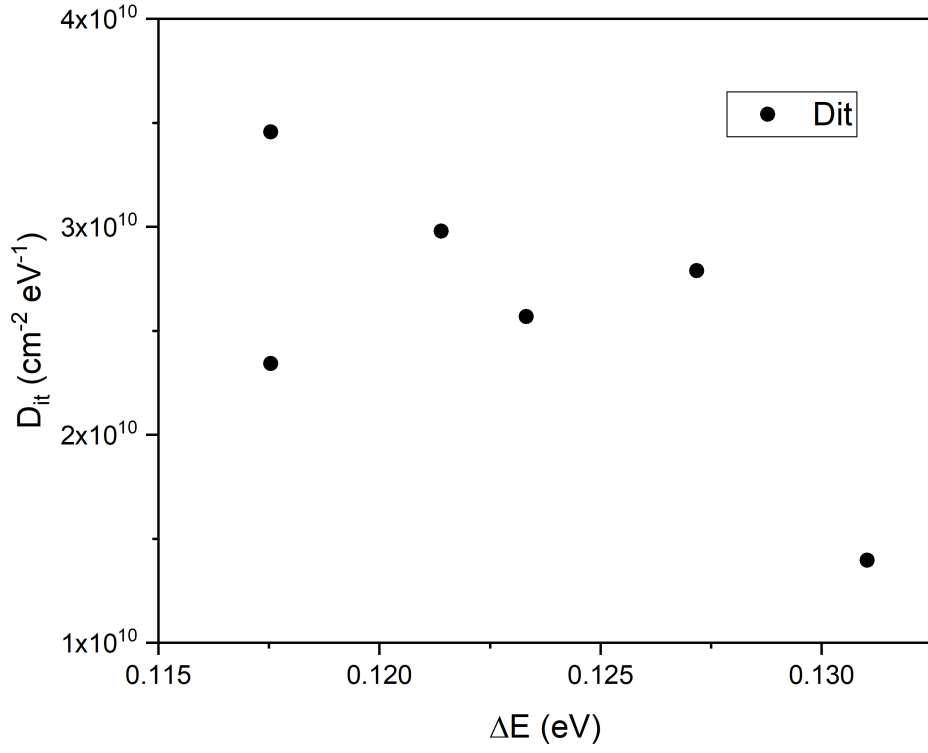
MOS kapasitör için $1,7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ olarak bulundu. İletkenlik tipi termoelektrik yöntem ile n tipi olarak bulundu.



Şekil 4.7 %10 Alüminyum katkılı Al/Al₂O₃/ZnSe MOS kapasitörünün G_p/ω - ω grafiği

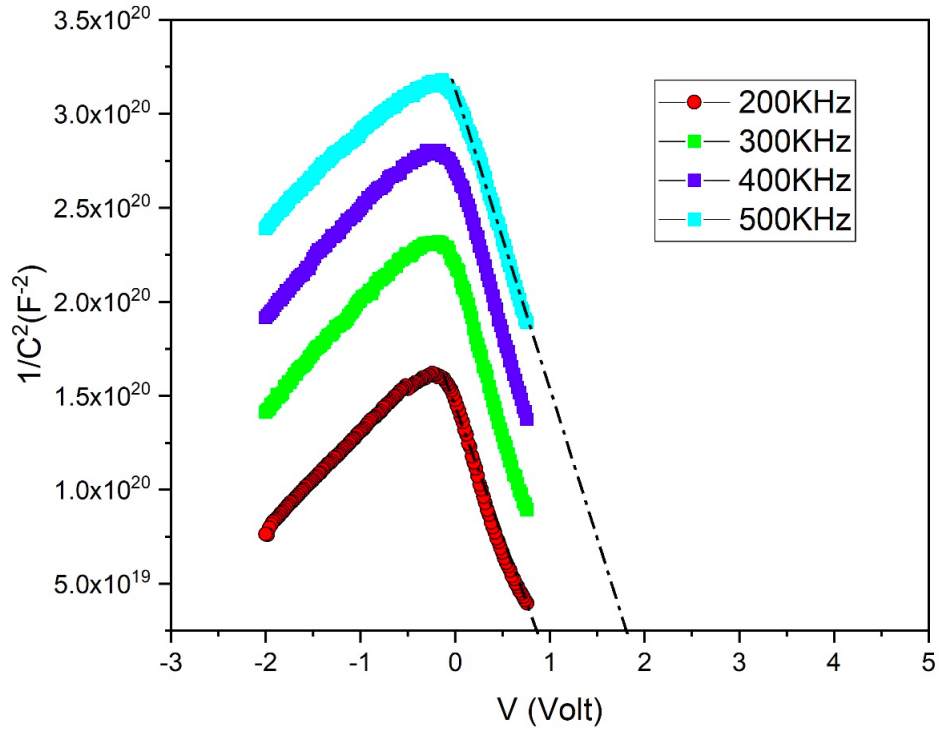
Alüminyum Oksit-ZnSe arayüzü arasındaki arayüzey durumlarının yoğunluğu, iletkenlik yöntemiyle, eşdeğer paralel iletkenlik denklemi 2.27 kullanılarak hesaplandı, 4294A Precision Impedance Analyzer ile karakterize edildi. Oksit tabakasının kalın olması nedeni ile hesaplamalarda seri direnç etkisi ihmal edildi. Bu yöntemde alternatif akım iletkenlik, V_{oc} 30mV ile 200(Hz) ile 50 (kHz) frekans aralığında çeşitli kapı gerilimleriyle (bu çalışmada (-11) - (-2V)) ölçüldü.

İletkenlik, frekansın fonksiyonu şeklinde ölçülür, G_p/ω - ω şeklinde çizilir. G_p/ω fonksiyonun maksimumunda $\omega = 1.98/\tau_{it}$ kullanıldı [48]. G_p/ω - ω grafiğinden G_p/ω 'nın maksimum değeri bulundu.



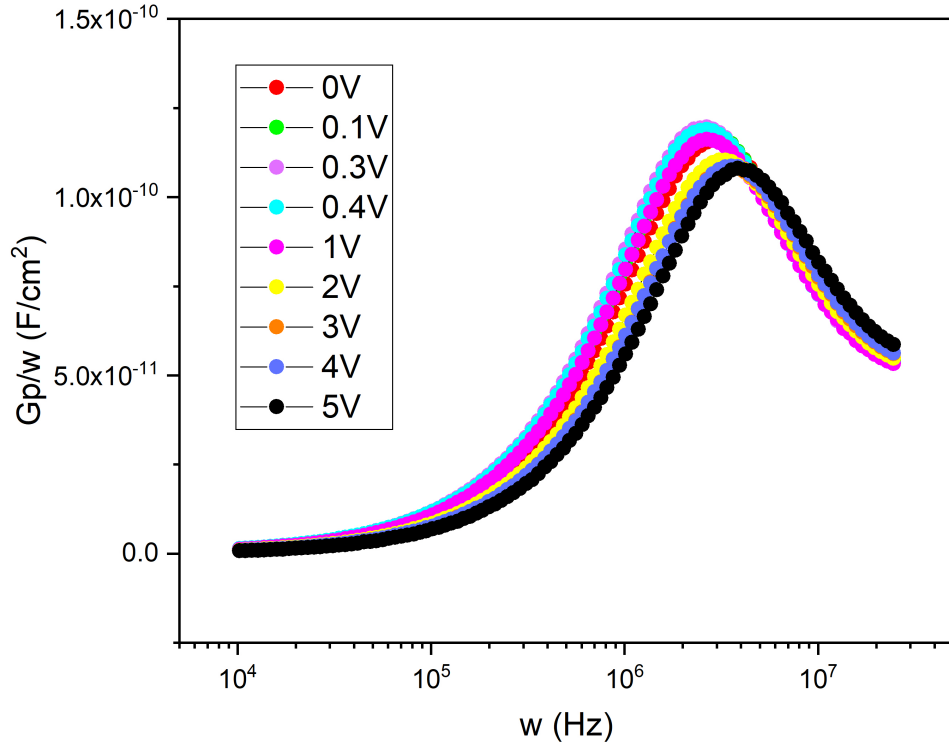
Şekil 4.8 %10 Alüminyum katkılı Al/Al₂O₃/ZnSe MOS kapasitörlerinin D_{it} - ΔE grafiği

Şekil 4.8'de görüldüğü gibi %10 Al katkılı Al₂O₃/nZnSe MOS yapıda ($\Delta E = E_C - E_{it}$) iletkenlik bandından uzaklaştıkça ara yüzey durum yoğunluğu $3,45 \times 10^{10} cm^{-2} eV^{-1}$ 'dan $1,4 \times 10^{10} cm^{-2} eV^{-1}$ değerine azalmaktadır.

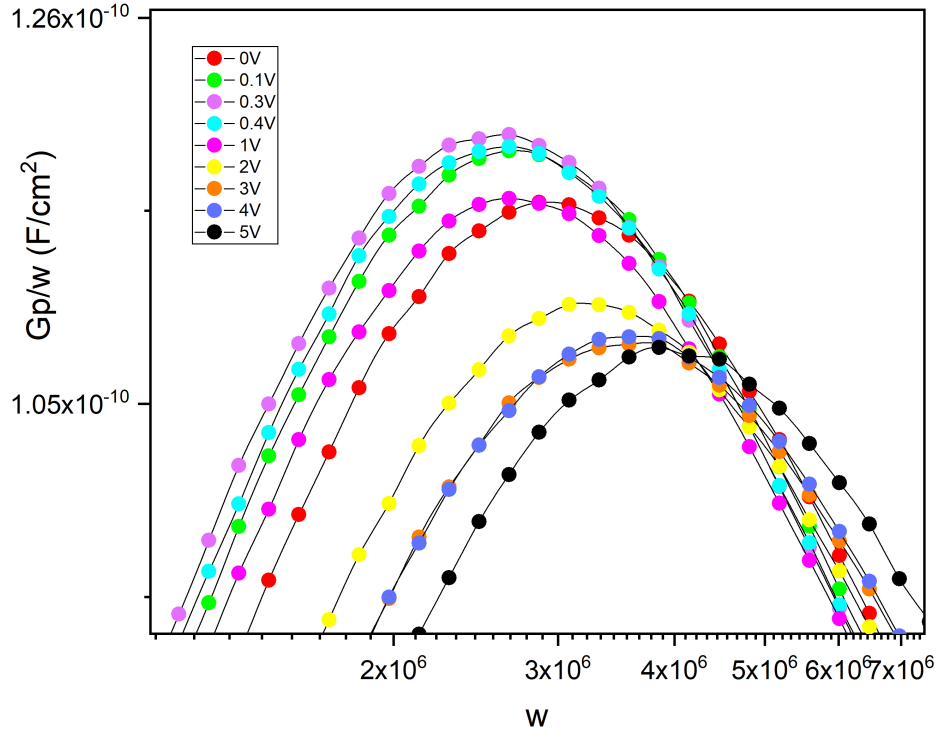


Şekil 4.9 %20 Al katkılı Al/Al₂O₃/ZnSe MOS kapasitörlerinin $C^{-2}-V$ grafikleri

Denklem 2.18 ile Şekil 4.9'in yüzey arınma durumunda, grafiğin eğimi kullanılarak, katkı konsantrasyonu, %20 Alüminyum katkılı nZnSe:Al'lu MOS kapasitör için $1,509 \times 10^{12} (cm^{-3})$ olarak bulundu.



Şekil 4.10 %20 Alüminyum katkılı Al/Al₂O₃/ZnSe MOS kapasitörünün $G_p/\omega - \omega$ grafiği



Şekil 4.11 %20 Alüminyum katkılı Al/Al₂O₃/ZnSe MOS kapasitörünün büyütülmüş $G_p/\omega - \omega$ grafiği

5 SONUÇ VE ÖNERİLER

Anodik alüminyum oksit akademik alanın yanında ayrıca endüstride de çok kullanılan bir malzemedir. Endüstride genelde doğaya zararlı, çalışılması zor, inorganik asitler ile korozyona karşı etkili alüminyum oksitler üretilir. Elektronik sektöründe de genelde yüzeyin bariyer tipi olması istendiği için pH değeri altıya yakın organik asitler kullanılır. Organik asitlerle yapılan bariyer tipindeki anodik oksidasyonları, gözenekli yapıya göre daha zor oluşturulur. Bu çalışmada sülfürik asit gibi anodik oksidasyonu kolaylaştıran inorganik asit kullanıldı. Oranı düşürüp bariyer tipinde oksidasyona katkı sağlaması için de organik asit olarak sitrik asit kullanıldı. Yüzde onluk sülfürik asitlerde en iyi sonuçlar alındı. Anodik oksidasyonda, hücre üzerindeki akım değerlerine bakarsak, akımın azalma hızı azalmaya başladığı zaman, hazırlanan çözelti, alüminyum oksitin üzerinde çatlaklara, gözenekli yapıya sebep oluyor. Üzerindeki ince çatlakların sebebi de alüminyum oksitin, sülfürik asit içerisinde çözülmesidir. İdeal sürenin 15 dakika ile 30 dakika arasında olduğu görülmüştür. 30 dakika üstü sürelerde akımın düşüşü azalmakta, daha çok alüminyum oksit çözülmekte ve bu net akımı arttırmaya bile, akımın düşüş hızını azaltmakta olduğu sonucuna varıldı. Bu düşüş hızının azalmasında yüzey alanın büyümesi faktörü de katılabilir. Ayrıca ince filmlerde alüminyum oksit bariyer tipinde bir kaç çalışma dışında yapılamadığı için, bu sistem Al ince filmlerin oksitlenmesi için de ucuz bir yöntem olabileceği gelecek çalışmaların konusudur.

Bu çalışmada düşük gerilim ile anodik oksidasyon yapıldı. Bunun ilk amacı düşük akım elde edip malzemeye bu sürecin zarar vermesini önlemektir. Yüksek akımın ayrı bir şekilde malzemeye zarar verdiği görüldü. Maksimum $2\text{mA}/\text{cm}^2$ hücreye verilen akım yoğunluğu geçilmemeye çalışıldı. Viskositenin hücre içi direncini değiştirdiği görüldüğü için metanol kullanıldı. Viskositesi düşen elektrolitte, iyon hareket kabiliyeti düştüğü için, oksidasyon akımını azalttı, bu sayede anodik oksidasyon malzemeye zarar vermeden icra edildi. Ayrıca gerilim arttırılırken, gerilimin belirli bir düzeye çıkana kadar alüminyumun oksidasyonu faradaik olmayan sürece girdiği, o düzeyi geçince yeniden faradaik sürece girildiği görüldü. Bu aslında kısa bir süre ve hacmi olan alttaşı için üst yüzeyinin sökülmesi önemsiz olsa da ince filmler ve alüminyum folyo gibi ince yapılı malzemeler için önemli olduğu görüldü. Yeterince gerilim uygulanmadığı zaman, elektrokimyasal hücre basit kapasitör gibi davranır, iyonlar, metale difuze etmesi için yeterli enerjiye sahip değildir. Bu durumda içindeki asit eğer alüminyumı çözecek türden ise yüzeyinden katman katman atom koparmaya

başlar. Bu sürece girilmemesi için numune hücreye sokulmadan önce, hücreye ilk bir gerilim uygulandı.

Arayüzey tuzak durum yoğunluğu ise ZnSe'nin hem %10 luk hemde %20 Al katkılı olduğu MOS örneklerde iletim bandından valans bandına doğru azaldığı görülmüştür. Şekil 4.8'de görüldüğü gibi %10 Al katkılı $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nZnSe}$ MOS yapıda ($\Delta E = E_C - E_{it}$) iletkenlik bandından uzaklaştıkça ara yüzey durum yoğunluğu $3,45 \times 10^{10} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ 'dan $1,4 \times 10^{10} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ değerine azalmaktadır. Şekil 4.12'de görüldüğü gibi, %20 Al katkılı $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nZnSe}$ MOS yapıda $\Delta E = E_C - E_{it}$ değeri önce $4,6736610^{10} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ maksimum değerine artıp sonra $4,22145 10^{10} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ değerine azalmaktadır.



-
- [1] S. Yurish, *Chemical Sensors and Biosensors (Book Series: Advances in Sensors: Reviews, Vol. 6)*. Jun. 2018, ISBN: 978-84-09-03030-9.
- [2] Z. Chen, G. Sheleg, H. Shekhar, N. Tessler, "Structure–property relation in organic–metal oxide hybrid phototransistors," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 12, no. 13, pp. 15 430–15 438, 2020, PMID: 32134241. DOI: 10 . 1021/acsami . 9b22165. eprint: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b22165>. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b22165>.
- [3] S. Wang *et al.*, "New floating gate memory with excellent retention characteristics," *Advanced Electronic Materials*, vol. 5, p. 1 800 726, Jan. 2019. DOI: 10.1002/aelm.201800726.
- [4] B. J. Baliga, "Chapter 1 - introduction," in *The IGBT Device*, B. J. Baliga, Ed., Amsterdam: William Andrew Publishing, 2015, pp. 1–18, ISBN: 978-1-4557-3143-5. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-3143-5.00001-8>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781455731435000018>.
- [5] U. Hashim, S. W. Chong, W. W. Liu, "Fabrication of silicon nitride ion sensitive field-effect transistor for ph measurement and dna immobilization/hybridization," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2013, Jan. 2013. DOI: 10.1155/2013/542737.
- [6] S. Venkatachalam *et al.*, "Characterization of vacuum-evaporated znse thin films," *Materials Characterization*, vol. 58, no. 8, pp. 794–799, 2007, XIV International Materials Research Congress: Symposium 7, ISSN: 1044-5803. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2006.11.017>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S104458030600341X>.
- [7] P. I. Oteiza, G. G. Mackenzie, S. V. Verstraeten, "Metals in neurodegeneration: Involvement of oxidants and oxidant-sensitive transcription factors," *Molecular Aspects of Medicine*, vol. 25, no. 1, pp. 103–115, 2004, Oxidative Stress in Aging and Disease - Mitochondrial Aging, Neuronal Fuction and Neurodegeneration, and Oxidative Metabolic Disorders and Diseases, ISSN: 0098-2997. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mam.2004.02.012>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0098299704000135>.
- [8] A. Despic, V. P. Parkhutik, "Electrochemistry of aluminum in aqueous solutions and physics of its anodic oxide," in *Modern Aspects of Electrochemistry No. 20*, J. O. Bockris, R. E. White, B. E. Conway, Eds. Boston, MA: Springer US, 1989, pp. 401–503, ISBN: 978-1-4684-8762-6. DOI: 10.1007/978-1-4684-8762-6_6. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8762-6_6.

- [9] J. M. Runge, "A brief history of anodizing aluminum," in *The Metallurgy of Anodizing Aluminum: Connecting Science to Practice*. Cham: Springer International Publishing, 2018, pp. 65–148, ISBN: 978-3-319-72177-4. DOI: 10.1007/978-3-319-72177-4_2. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/978-3-319-72177-4_2.
- [10] F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson, "Structural features of oxide coatings on aluminum," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 100, no. 9, p. 411, 1953. DOI: 10.1149/1.2781142. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1149/1.2781142>.
- [11] J. P. O'Sullivan, G. C. Wood, "The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium," *Proceedings of the Royal Society of London*, vol. 317, no. 1531, p. 511, 1970. DOI: 10.1098/rspa.1970.0129. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1098/rspa.1970.0129>.
- [12] G. E. Thompson, Y. Xu, P. Skeldon, K. Shimizu, S. H. Han, G. C. Wood, "Anodic oxidation of aluminium," *Philosophical Magazine B*, vol. 55, no. 6, pp. 651–667, 1987. DOI: 10.1080/13642818708218371. eprint: <https://doi.org/10.1080/13642818708218371>. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1080/13642818708218371>.
- [13] S. Stojadinovic, R. Vasilic, Z. Nedic, B. Kasalica, I. Belca, L. Zekovic, "Photoluminescent properties of barrier anodic oxide films on aluminum," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 11, pp. 3516–3521, 2011, ISSN: 0040-6090. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.188>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609011002380>.
- [14] F. Evangelisti *et al.*, "Electronic and structural characterization of barrier-type amorphous aluminium oxide," *Electrochimica Acta*, vol. 224, pp. 503–516, Dec. 2016. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.12.090.
- [15] M. González-Castaño, C. Cancellieri, X. Maeder, E. Hack, P. Schmutz, "Enhancing the insulating and dielectric properties of barrier anodic al₂o₃ on high purity aluminum," *Applied Surface Science*, vol. 505, p. 144522, 2020, ISSN: 0169-4332. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144522>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433219333380>.
- [16] X. Zhou, G. Thompson, P. Skeldon, G. Wood, K. Shimizu, H. Habazaki, "Film formation and detachment during anodizing of al-mg alloys," *Corrosion Science*, vol. 41, no. 8, pp. 1599–1613, 1999, ISSN: 0010-938X. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(99\)00007-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00007-4). [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X99000074>.
- [17] J. Wang, C. Li, C. Yin, W. Y.H., S. Zheng, "Ultrasmall nanopores obtained by electric field enhanced one-step anodisation of aluminium alloy," *Surface and Coatings Technology*, vol. 258, pp. 615–623, 2014, ISSN: 0257-8972. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.027>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897214007373>.

- [18] W. J. Stępniewski, D. Forbot, M. Norek, M. Michalska-Domańska, A. Król, "The impact of viscosity of the electrolyte on the formation of nanoporous anodic aluminum oxide," *Electrochimica Acta*, vol. 133, pp. 57–64, 2014, ISSN: 0013-4686. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.039>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468614007749>.
- [19] L. Zaraska, G. D. Sulka, M. Jaskuła, "The effect of n-alcohols on porous anodic alumina formed by self-organized two-step anodizing of aluminum in phosphoric acid," *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, no. 11, pp. 1729–1737, 2010, ISSN: 0257-8972. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.10.051>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897209008780>.
- [20] Y. Liu, R. S. Alwitt, K. Shimizu, "Cellular porous anodic alumina grown in neutral organic electrolyte i. structure, composition, and properties of the films," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 147, no. 4, p. 1382, 2000. DOI: [10.1149/1.1393365](https://doi.org/10.1149/1.1393365). [Online]. Available: <https://doi.org/10.1149/1.1393365>.
- [21] M. Yao, J. Chen, P. Yang, W. Shan, B. Hu, X. Yao, "Preparation and breakdown property of aluminum oxide thin films deposited onto anodized aluminum substrate," *Ferroelectrics*, vol. 455, Jan. 2013. DOI: [10.1080/00150193.2013.843409](https://doi.org/10.1080/00150193.2013.843409).
- [22] *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. Wiley India Limited, 2004, ISBN: 9788126508075. [Online]. Available: <https://books.google.com.tr/books?id=9WNXCNwX020C>.
- [23] J. M. Runge, A. Pomis, "Anodic oxide film formation: Relating mechanism to composition and structure," in *Proceedings of the AESF SUR/FIN 2000 Technical Conference, AESF*, 2000.
- [24] J. Choi, "Fabrication of monodomain porous alumina using nanoimprint lithography and its applications," Ph.D. dissertation, der Martin-Luther-Universität, 2004.
- [25] J. Li, H. Wei, K. Zhao, M. Wang, D. Chen, M. Chen, "Effect of anodizing temperature and organic acid addition on the structure and corrosion resistance of anodic aluminum oxide films," *Thin Solid Films*, vol. 713, p. 138 359, 2020, ISSN: 0040-6090. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138359>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004060902030568X>.
- [26] W. J. Stępniewski, Z. Bojar, "Synthesis of anodic aluminum oxide (aao) at relatively high temperatures. study of the influence of anodization conditions on the alumina structural features," *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, no. 2, pp. 265–272, 2011, ISSN: 0257-8972. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.07.020>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897211007043>.
- [27] D. W. Snoke, *Solid state physics: Essential concepts*. Cambridge University Press, 2020.

- [28] C. Kittel, P. McEuen, *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, 2005.
- [29] M. Omar, *Elementary Solid State Physics: Principles and Applications* (Addison-Wesley series in solid state sciences). Addison-Wesley Publishing Company, 1993, ISBN: 9780201607338. [Online]. Available: <https://books.google.com.tr/books?id=WQRRAAAAMAAJ>.
- [30] S. M. Sze, M.-K. Lee, *Semiconductor Devices: Physics and Technology: Physics and Technology*. Wiley Global Education, 2012.
- [31] T. Caferov, *Yarıiletken Fiziği-1*. Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-Yayın Merkezi, 1998.
- [32] S. R. Sriram, S. R. Parne, N. Pothukanuri, D. R. Edla, "Prospects of spray pyrolysis technique for gas sensor applications – a comprehensive review," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 164, p. 105 527, 2022, ISSN: 0165-2370. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105527>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237022000973>.
- [33] J. W. Robinson, E. M. S. Frame, G. M. Frame, M. Eileen, F. Skelly, "Undergraduate instrumental analysis," 2005.
- [34] "Absorption of ultraviolet, visible, and near-infrared radiation," in *Molecular Fluorescence*. John Wiley & Sons, Ltd, 2012, ch. 2, pp. 31–51, ISBN: 9783527650002. DOI: <https://doi.org/10.1002/9783527650002.ch2>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9783527650002.ch2>. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9783527650002.ch2>.
- [35] P. Jubu, F. Yam, V. Igba, K. Beh, "Tauc-plot scale and extrapolation effect on bandgap estimation from uv–vis–nir data – a case study of -ga₂o₃," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 290, p. 121 576, 2020, ISSN: 0022-4596. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121576>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459620304060>.
- [36] A. Zanatta, "Revisiting the optical bandgap of semiconductors and the proposal of a unified methodology to its determination," *Scientific Reports*, vol. 9, Aug. 2019. DOI: 10.1038/s41598-019-47670-y.
- [37] N. Mott, E. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* (Electronic Processes in Non-crystalline Materials). OUP Oxford, 2012, ISBN: 9780199645336. [Online]. Available: https://books.google.com.tr/books?id=P11b%5C_yhKH-YC.
- [38] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, "Optical properties and electronic structure of amorphous germanium," *physica status solidi (b)*, vol. 15, no. 2, pp. 627–637, 1966. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pssb.19660150224>. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssb.19660150224>.

- [39] C. Hu, *Modern Semiconductor Devices for Integrated Circuits*. Prentice Hall, 2010, ISBN: 9780136085256. [Online]. Available: <https://books.google.com.tr/books?id=PosRbWdafnsC>.
- [40] H. Radamson, "Basics of metal-oxide-semiconductor field-effect transistor (mosfet)," in Jan. 2018, pp. 1–17, ISBN: 9780081021392. DOI: 10.1016/B978-0-08-102139-2.00001-X.
- [41] E. H. Nicollian, J. R. Brews, *MOS (metal oxide semiconductor) physics and technology*. John Wiley & Sons, 1982.
- [42] A. Goetzberger, E. Klausmann, M. J. Schulz, "Interface states on semiconductor/insulator surfaces," *C R C Critical Reviews in Solid State Sciences*, vol. 6, no. 1, pp. 1–43, 1976. DOI: 10.1080/10408437608243548. eprint: <https://doi.org/10.1080/10408437608243548>. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1080/10408437608243548>.
- [43] D. A. Neamen, *Semiconductor physics and devices: basic principles*. McGraw-hill, 2003.
- [44] A. de Dios, E. Castán, L. Bailón, J. Barbolla, M. Lozano, E. Lora-Tamayo, "Interface state density measurement in mos structures by analysis of the thermally stimulated conductance," *Solid-State Electronics*, vol. 33, no. 8, pp. 987–992, 1990, ISSN: 0038-1101. DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(90\)90208-V](https://doi.org/10.1016/0038-1101(90)90208-V). [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003811019090208V>.
- [45] H. Yang, Y. Son, S. Choi, H. Hwang, "Improved conductance method for determining interface trap density of metal-oxide-semiconductor device with high series resistance," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 44, no. No. 48, pp. L1460–L1462, Nov. 2005. DOI: 10.1143/jjap.44.11460. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1143/jjap.44.11460>.
- [46] E. Cinkilic, "Comparison of interface state spectroscopy techniques by characterizing dielectric – InGaAs interfaces," M.S. thesis, Ohio State University, 2013.
- [47] R. Engel-Herbert, Y. Hwang, S. Stemmer, "Comparison of methods to quantify interface trap densities at dielectric/iii-v semiconductor interfaces," *Journal of applied physics*, vol. 108, no. 12, p. 124101, 2010.
- [48] S. Tyagi, A. Kumar, A. Kumar, A. Professor, "Measurement of interface trapped charge densities(d it) in 6h-sic mos capacitors," *International Journal of Advanced Research in Computer and Communication Engineering*, vol. 4, pp. 468–472, Jul. 2015. DOI: 10.17148/IJARCCE.2015.46100.

Konferans Bildirisi

1. Halil Gürsoy, Murat Çalışkan, "Structural, Electrical and Optical Characteristics of Flexible Al/Al₂O₃/ZnSe (MOS) Device", GTU 6. LİSANSÜSTÜ ARAŞTIRMALAR SEMPOZYUMU, 2022, Kocaeli, Türkiye

