

**ELEKTROKİMYASAL BÜYÜTME İLE ÜRETİLEN ZnO'NUN
KATODİK POTANSİYEL
DEĞİŞİMİNE BAĞLI OLARAK
KRİSTALOGRAFİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Bilal BESLER

Y. Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN

2007

Her Hakkı Saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Y. LİSANS TEZİ

**ELEKTROKİMYASAL BÜYÜTME İLE ÜRETİLEN ZnO'NUN
KATODİK POTANSİYEL DEĞİŞİMİNE BAĞLI OLARAK
KRİSTALOGRAFİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Bilal BESLER

FİZİK ANABİLİM DALI

**ERZURUM
2007**

Her Hakkı Saklıdır

Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN danışmanlığında, Bilal BESLER tarafından hazırlanan bu çalışma/...../..... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından, Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Bařkan: Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN

İmza :

ye : Prof. Dr. Yavuz ONGANER

İmza :

ye : Doç. Dr. Aytun ATEř

İmza :

ÖZET

Y. Lisans Tezi

ELEKTROKİMYASAL BÜYÜTME İLE ÜRETİLEN ZnO'NUN KATODİK POTANSİYEL DEĞİŞİMİNE BAĞLI OLARAK KRİSTALOGRAFİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bilal BESLER

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN

Elektrokimyasal büyütme ile elde edilen ZnO numunelerinde meydana gelen kristalografik ve optik özelliklerin değişimini belirleyebilmek için, belirli büyütme parametrelerini sabit tutarak katodik potansiyel değeri -0,72 V ile -1,1 V arasında değiştirilmiştir. Bu parametrelerle elde edilen 12 adet ZnO numunesinin karakterizasyonu için X-Işınlı Kırınımı (XRD), soğurma spektroskopisi ve fotoluminesans spektroskopisi (PL) metotları kullanılmıştır. XRD sonuçları ile ZnO numunelerinin (101) tercihli yönelimli büyüdüğü ve bu yönelime ait şiddet değerlerinin belli bir potansiyel değerine (-0,9 V) kadar artıp daha sonra azaldığı gözlenmiştir. Oda sıcaklığında alınan PL sonuçları ile tüm numunelerde 2,64 eV, 2,74 eV değerine sahip blue emisyon ve 3,18 eV değerine sahip UV emisyon gözlenmiştir. Bununla beraber -0,82 V'de büyütülen ZnO'nun PL ölçümünde 2,94 eV'lik violet emisyon gözlenmiştir. Oda sıcaklığında alınan soğurma ölçümleri ile de ZnO'nun yasak enerji aralığının 3,25 eV ve ona yakın değerler aldığı ve yasak enerji aralığının uygulanan katodik potansiyel değişimiyle çok fazla değişmediği gözlenmiştir.

2007, 79 Sayfa

Anahtar Kelimeler: ZnO, PL, Elektrokimyasal büyütme, XRD

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF CRYSTALLOGRAPHIC AND OPTICAL PROPERTIES DEPENDENT ON THE CATHODIC POTENTIAL VARIATION OF ZnO PRODUCED BY ELECTROCHEMICAL DEPOSITION

Bilal BESLER

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN

In order to be able to determine the changes of crystallographic and optical properties occurred in the ZnO samples grown with electrochemical deposition, by fixing certain growth parameters, the value of cathodic potential has been changed between -0,72 V and -1,1 V. For the characterization of twelve ZnO samples, X-Ray Diffraction (XRD), the methods of absorption spectroscopy and photoluminescence (PL) spectroscopy have been used. It was observed that the ZnO samples were grown with (101) preferred direction and intensity values of this direction was increasing up to a particular potential value afterwards it was decreasing according to XRD results. In all samples, a blue emission owned with 2,64 eV , 2,74 eV and a UV emission owned with 3,18 eV have been observed at room temperature. However in the PL results of ZnO growth at -0,82 V a violet emission owned with 2,91 eV has been observed. With the results of absorption taken at room temperature band gap of ZnO has been observed at 3,25 eV and at closely to this value and it was observed that significant variation at band gap have not been observed with applied cathodic potential variation

2007, 79 Pages

Keywords: ZnO, PL, Electrochemical deposition, XRD

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde hazırlanmıştır.

Yüksek lisans tezi çalışmalarım boyunca maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN'e en içten teşekkürlerimi arz ederim. Tezin hazırlanma aşamasında ve laboratuvar çalışmalarında bana her türlü kolaylığı sağlayan Sayın Arş. Gör. Emre GÜR'e de teşekkür ederim. Ayrıca XRD ölçümlerinin alınmasında bize kolaylık gösteren Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Sayın Doç. Dr. Akgün ALSARAN ile Sayın Arş. Gör. Fatih YETİM'e ve PL ölçümlerinin alınmasında bize kolaylık gösteren Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Yavuz ONGANER ile Sayın Arş. Gör. Kadem MERAL'e teşekkür ederim.

Tezin hazırlanış aşamasında yaptıkları katkılardan dolayı Sayın Arş. Gör. Murat KURUDİREK, ve Sayın Arş. Gör. Aykut ASTAM'a teşekkür ederim.

Bilal BESLER

Ağustos 2007

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	8
2.1. Elektrokimya	8
2.2. Elektrokimyasal Hücreler	9
2.3. Elektroliz	10
2.4. Hücre Potansiyeli ve Elektrot Çeşitleri	14
2.5. Faraday Yasası	16
2.6. X – Işınları Kristalografisi	17
2.7. Kristalden Dalgaların Esnek Saçılması	19
2.7.1. Saçılan dalgaların genliği	19
2.7.2. Kırınımın Laue şartları ve ters örgü	23
2.8. Wurtzite Yapı	27
2.9. Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri	28
2.10. Yarıiletkenlerde Optik Soğurma	30
2.10.1. Bantlar arası geçişler	31
2.10.2. Direk soğurma için geçiş oranı	32
2.11. Yarıiletkenlerde Fotoluminesans (PL)	38
2.11.1. Uyarılma ve durulma	38
3. MATERYAL ve YÖNTEM	42
3.1. Numune Hazırlama	42
3.2. Çözelti Hazırlama	43

3.3. Büyütme Parametreleri.....	45
3.4. Deneysel Metodlar	46
3.4.1. Elektrokimyasal büyütme	46
3.4.2. X - Işını kırınımı ile kristalografik özelliklerin tayini.....	49
3.4.3. Soğurma ölçümleri ile optik özelliklerin tayini	51
3.4.4. Fotoluminesans (PL) ile optik özelliklerin tayini.....	52
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	53
4.1. X-Işını Kırınımı Sonuçları	53
4.2. Soğurma Sonuçları.....	60
4.3. Fotoluminesans (PL) Sonuçları.....	64
5. SONUÇ ve TARTIŞMA	71
KAYNAKLAR	77
ÖZGEÇMİŞ	80

SİMGELER DİZİNİ

A	Genlik
$\text{\AA}$	Angstrom
$^{\circ}\text{C}$	Santigrad derece
C	Reosta üzerinde hareket eden anahtar
c	Işık hızı
cm	Santimetre
d	Kristal düzlemleri arasındaki mesafe
E	Enerji
e^{-}	Elektron
E_g	Yasak enerji aralığı
$E-k$	Enerji-Dalga vektörü
E_i	İletkenlik bandı enerjisi
E_f	Fermi enerjisi
f	Atomik saçılma çarpanı
$f_e(E)$	Elektronlar için Fermi-Dirac dağılımı
G_{hkl}	Ters örgü vektörü
$g(E)$	Bantlar arası geçiş oranı
$g(\hbar \omega)$	Durum yoğunluğu
$g(k)$	Momentum uzayında seviye yoğunluğu
h	Planck sabiti
H'	Işık dalgası
I	Akım
K	Kelvin
k	Dalga vektörü
k_B	Boltzmann sabiti
k_i	İlk seviyedeki dalga vektörü

k_f	Son seviyedeki dalga vektörü
LED	Işık yayan diyot
M	Molarite, Matris elementi
m	Kütle-metre
M_A	Molekül ağırlığı
N_e	Elektronların toplam yoğunluğu
N_h	Hollerin toplam yoğunluğu
nm	Nanometre
$\bar{P}$	Parçacığın dipol momenti
Q	Yük miktarı
r	Örgü noktasına göre atomun konumu
$\vec{r}$	Elektronun konum vektörü
s	Saniye
T	Sıcaklık
t	Zaman
UV	Ultraviolet (Morötesi)
V	Volt-Hacim- Normalizasyon hacmi
V_o	Oksijen boşluğu
V_{Zn}	Çinko boşluğu
λ	Dalga boyu
θ	Işığın düzleme geliş açısı
ν	Frekans
α	Optik soğurma katsayısı
$W_{i \rightarrow f}$	Kuantum mekaniksel geçiş oranı
ψ_i	İlk kuantum seviyesi
ψ_f	Son kuantum seviyesi
ω	Açısal frekans
ε	Elektrik alan
u_i	İlk banttaki uyumlu zarf fonksiyonu

u_f	Son banttaki uyumlu zarf fonksiyonu
Ω	Ohm

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.3.1. Magnezyum için elektroliz işleminde kullanılan elektrolitik hücrenin şematik gösterimi..	11
Şekil 2.3.2. Bir elektroliz deneyinin şematik diyagramı.....	12
Şekil 2.4.1. Bir gümüş telin AgCl ile kaplanıp KCl çözeltisine daldırılarak, Ag-AgCl elektrot (gümüş-gümüş klorür elektrot) elde edilmesi.	15
Şekil 2.5.1. Faraday Yasasının şematik gösterimi	16
Şekil 2.6.1. $T = 65^{\circ}\text{C}$, $V = -0,9\text{ V}$ ve $0,1\text{ M Zn(NO}_3)_2$ büyütmeye parametreleriyle oluşturulan ZnO ince filmin elektron kırınım görüntüleri	17
Şekil 2.6.2. Kristal düzleminde Bragg Kırınımı (Bruker 2001)	18
Şekil 2.7.1. Kristalden saçılan ışınımın bakmak için deneyin geometrisi.....	19
Şekil 2.7.2. Kristal içindeki herhangi bir atomun bir atomun r_n konumu r_l+r_p olarak yazılabilir, burada r_l atomların eşlik ettiği örgü noktasının yeri ve r_p örgü noktasına göre atomun yeridir.	22
Şekil 2.7.3. Başlangıç dışındaki birinci (hkl) düzlemi x, y, z eksenlerini sırasıyla $a/h, b/k, c/l$ de keser. D vektörü düzleme diktir ve büyüklüğü düzlemler arası uzaklığa eşittir. a/h in d üzerindeki bileşeni $ d $ olduğundan, $a.d / h = d^2$ bağıntısı çıkar.....	25
Şekil 2.7.4. Kırınımın Bragg gösterimi. Örgü düzlemleri ile eşit θ açıları yapan gelen ve kırınımına uğramış demetlere sahiptir. Bundan dolayı, $ k' = k $ olduğundan, K düzlemlere diktir.	26
Şekil 2.8.1. Temel örgü parametreleri a ve c olan wurtzite ZnO yapının şematik gösterimi..	27
Şekil 2.9.1. (a)Fotonun enerjisi, $h\nu$, yarıiletkenin enerjisinden büyük olmak şartıyla tek bir foton bir elektronu valans bandına uyarmaya yeterlidir. (b) Tersine bir iletkenlik elektronu bir boşlukla birleşerek enerjisi, $h\nu$, olan bir foton üretir.	28

Şekil 2.10.1. Katılarda bant geçişleri (a)Direk bant aralığı	
(b)İndirek bant aralığı.....	31
Şekil 2.11.1. Direk bant yapıli bir malzemede gerçekleşen PL	38
Şekil 3.1. Zn elektrodun temizleme işleml.	42
Şekil 3.2. ITO'nun temizleme işleml.	43
Şekil 3.3. Hassas terazi ile 0,1 M Zn(NO₃)₂ + 6H₂O kütle ölçümü.....	44
Şekil 3.4. Elektrokimyasal büyütlme deney sistemi	47
Şekil 3.5. ECD deney sistemi	47
Şekil 3.6. X ışınları kırınım ölçerln şematik gösterimi	49
Şekil 3.7. Polikristal bir malzemenin paralel olan düzlemlerden yansıması.	50
Şekil 3.8. Soğurma ölçümü deney sistemi	51
Şekil 3.9. PL ölçümü deney sistemi.....	52
Şekil 4.1. -0,72 V katodik voltajla büyütlümlüş ZnO'ln XRD spektrumu	54
Şekil 4.2. -0,75 V katodik voltajla büyütlümlüş ZnO'ln XRD spektrumu	54
Şekil 4.3. -0,80 V katodik voltajla büyütlümlüş ZnO'ln XRD spektrumu	55
Şekil 4.4. -0,81 V katodik voltajla büyütlümlüş ZnO'ln XRD spektrumu	55
Şekil 4.5. -0,82 V katodik voltajla büyütlümlüş ZnO'ln XRD spektrumu	56
Şekil 4.6. -0,85 V katodik voltajla büyütlümlüş ZnO'ln XRD spektrumu	56
Şekil 4.7. -0,90 V katodik voltajla büyütlümlüş ZnO'ln XRD spektrumu	57
Şekil 4.8. -0,95 V katodik voltajla büyütlümlüş ZnO'ln XRD spektrumu	57
Şekil 4.9. -1,00 V katodik voltajla büyütlümlüş ZnO'ln XRD spektrumu	58
Şekil 4.10. -1,05 V katodik voltajla büyütlümlüş ZnO'ln XRD spektrumu	58
Şekil 4.11. -1,10 V katodik voltajla büyütlümlüş ZnO'ln XRD spektrumu	59
Şekil 4.12. -0,72 V katodik voltajla büyütlümlüş ZnO'ln soğurma spektrumu	61
Şekil 4.13. -0,75 V katodik voltajla büyütlümlüş ZnO'ln soğurma spektrumu	61
Şekil 4.14. -0,81 V katodik voltajla büyütlümlüş ZnO'ln soğurma spektrumu	62
Şekil 4.15. -0,82 V katodik voltajla büyütlümlüş ZnO'ln soğurma spektrumu	62
Şekil 4.16. -0,85 V katodik voltajla büyütlümlüş ZnO'ln soğurma spektrumu	63
Şekil 4.17. -0,90 V katodik voltajla büyütlümlüş ZnO'ln soğurma spektrumu	63
Şekil 4.18. -1,10 V katodik voltajla büyütlümlüş ZnO'ln soğurma spektrumu	64

Şekil 4.19. -0,72 V katodik voltajla büyütülmüş ZnO'nin PL spektrumu	65
Şekil 4.20. -0,75 V katodik voltajla büyütülmüş ZnO'nin PL spektrumu	65
Şekil 4.21. -0,80 V katodik voltajla büyütülmüş ZnO'nin PL spektrumu	66
Şekil 4.22. -0,81 V katodik voltajla büyütülmüş ZnO'nin PL spektrumu	66
Şekil 4.23. -0,82 V katodik voltajla büyütülmüş ZnO'nin PL spektrumu	67
Şekil 4.24. -0,85 V katodik voltajla büyütülmüş ZnO'nin PL spektrumu	67
Şekil 4.25. -0,90 V katodik voltajla büyütülmüş ZnO'nin PL spektrumu	68
Şekil 4.26. -0,95 V katodik voltajla büyütülmüş ZnO'nin PL spektrumu	68
Şekil 4.27. -1,00 V katodik voltajla büyütülmüş ZnO'nin PL spektrumu	69
Şekil 4.28. -1,05 V katodik voltajla büyütülmüş ZnO'nin PL spektrumu	69
Şekil 4.29. -1,10 V katodik voltajla büyütülmüş ZnO'nin PL spektrumu	70
Şekil 5.1. Uygulanan voltaja bağlı şiddet değişimi	71
Şekil 5.2. Uygulanan voltaja bağlı olarak düzlemler arasındaki mesafenin değişimi	72
Şekil 5.3. Uygulanan voltaja bağlı olarak kristal büyüklüğünün değişimi	72
Şekil 5.4. -0,81 V de büyütülen ZnO'nun soğurma katsayısının karesinin enerjiye değişim grafiğinden bant aralığının hesaplanması	75

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Bir volta hücresinde meydana gelen reaksiyonlar	13
Çizelge 2.2. Bir elektroliz hücresinde meydana gelen reaksiyonlar	13
Çizelge 3.1. Elektrokimyasal olarak büyütülen numunelerin büyütme parametreleri.....	45
Çizelge 4.1. Farklı piklere karşılık gelen 2θ değerleri.....	53
Çizelge 4.2. (101) doğrultusu için elde edilen katodik voltaja bağlı XRD parametreleri	60
Çizelge 5.1. Farklı katodik voltajlarda büyütülen ZnO numunelerinin yasak enerji aralığı değerleri	76

1. GİRİŞ

Elektriğin keşfinin bir sonucu, metallerin iyi iletkenler olduğu ve metal olmayanların (yalıtkanların) iletkenliklerinin zayıf olmasıdır. Genel olarak metalik iletkenlik $10^6(\Omega.\text{cm})^{-1}$ - $10^4(\Omega.\text{cm})^{-1}$ arasındaki değerlere sahip olmasıyla beraber yalıtkanlarda bu değer $10^{-10}(\Omega.\text{cm})^{-1}$ 'den azdır. Bazı katı maddelerin iletkenlik değeri ise $10^4(\Omega.\text{cm})^{-1}$ - $10^{-10}(\Omega.\text{cm})^{-1}$ arasında değişmektedir ki bunlar yarıiletkenler olarak adlandırılmaktadır (Seeger 1990). Yarıiletkenleri elektronik teknolojisinde kullanmaya uygun kılan da bu özelliğidir. Yani iletkenliğin 10^{14} gibi çok geniş bir aralıkta değiştirilebilir olmasıdır. Bu noktada yarıiletkenlerle yarı-metaller arasında bir ayrım yapmak gerekmektedir. Yarıiletkenlerde taşıyıcı konsantrasyonu 10^{17} - 10^{18} elektron/ cm^3 ve 10^{14} - 10^{16} elektron/ cm^3 arasında bir değere sahip iken yalıtkanlarda bu değer 10^{14} elektron/ cm^3 'den azdır.

Yarıiletken malzeme ve aygıtların karakterizasyonu genel olarak üç ana grupta yapılmaktadır (McGuire 1989). Bunlar,

- Elektriksel karakterizasyon
 - Optik karakterizasyon
 - Fiziksel ve kimyasal karakterizasyon
- gibi gruplarda yapılır.

Optik karakterizasyon metotları içinde,

- Optical microscopy
- Photoluminescence (PL)
- Transmission spectroscopy (FTIR)
- Absorption spectroscopy
- Raman spectroscopy

gibi metotlar yer alır (McGuire 1989).

Fiziksel ve kimyasal karakterizasyon metotları içinde,

- Scannig electron microscopy (SEM)
- Transmission electron microscopy (TEM)
- X - ray diffraction
- X – ray fluorescence (XRF)
- Chemical etching

gibi metotlar yer alır (McGuire 1989).

Elektriksel karakterizasyon metotları içinde,

- Resistivity
- Carrier concentration
- Mobility
- Lifetime
- Deep level impurities

gibi metotlar yer alır (McGuire 1989).

Yarıiletkenler, diyot, bipolar eklem transistor ve alan etkili transistorler gibi elektronik aygıtların ve lazer diyot, modölatör, dedektör gibi optoelektronik aygıtların üretiminde kullanılmaktadır. Tipik elementel yarıiletkenler Ge ve Si'dir (Seeger 1990). Si ilk aşamada bipolar transistorlerin (pnp yapıda Si'dan oluşmuş eklem) yapımında kullanılmıştır (Blakemor 1985). Optoelektronik gibi bazı özel uygulamalara olan gereksinim arttıkça Si'nin yeterli olmadığı görölmüştür. Bunun yanında yüksek hız ve frekans gerektiren uygulamalarda da düşük mobilite ve düşük iletkenlik özelliklerine sahip olması Si'nin bu uygulamalar için yeterli olmadığını göstermektedir.

Genel olarak yarıiletkenler iki gruba ayrılmaktadır. Bunlardan birincisi, periyodik tablonun 4A Grubunda yer alan elementel yarıiletkenlerdir. C, Si, Ge, Sn, Pb bunlara örnek verilebilir. İkinci grup ise periyodik tablonun 3A (Al, Ga, In) ve 5A (N, P, As, Sb) grubunda bulunan elementlerin oluşturduğu bileşikler (GaAs, InP, GaN) ile 2B (Zn, Cd) ve 6A (O, S, Se) grubunda bulunan elementlerin bileşiğinden (ZnO, ZnSe) oluşan yarıiletkenlerdir (Neaman 1992). Si'den beklenen bir takım uygulamalar gerçekleşmeyince öne sürülen diğer malzemeler GaAs, AlAs, GaP, InP ve bunların üçlü bileşikleri olmuştur. Daha sonra, GaAs ve InP önemli özelliklerinden dolayı mikrodalga devrelerinde kullanılmıştır. Bunun sebebi ise bu malzemelerin yüksek mobilite ve direkt bant yapısına sahip olmaları ve bu malzemelerden yarı-yalıtkan malzeme yapmanın mümkün olmasıdır.

Son kırk yıldır geniş bant aralıklı yarıiletkenler, yüksek güç ve yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalar ile mavi ve morötesi (UV) bölgedeki fotonik uygulamaları gerçekleştirebilmek için araştırılmaktadır. Bununla beraber GaN kullanılarak 1993 yılında yapılan LED (ışık neşreden diyot), ticari bir patlama meydana getirmiştir. O tarihten beri GaN yapılı mavi lazer diyotlar geliştirilmektedir ve yakın bir zamanda DVD player'larda ve lazer yazıcılarda kullanılacaklardır. ZnSe, 6H-SiC ve ZnO gibi diğer geniş bant aralığına sahip materyaller aynı uygulamalar için potansiyel aday olarak gösterilmektedir (Look *et al.* 2003). Ne yazık ki SiC indirekt bant yapısına sahiptir ve ZnSe yüksek akıma maruz bırakıldığında bağ yapısı bozulmakta ve kusur oluşumuyla aygıt performansı azalmaktadır.

II-VI oksit yarıiletkenlerinden biri olan ZnO çeşitli teknolojik uygulamalarda özellikle elektromagnetik spektrumun görünür ve UV bölgesinde ışık neşreden optik uygulamalarda ümit vermektedir. Bilinen geniş bant aralığına sahip diğer malzemelere nazaran ZnO'nun avantajları arasında eksiton bağlanma enerjisinin yaklaşık üç kat büyük (60 meV) olmasıdır. Bu büyük eksiton bağlanma enerjisi,

oda sıcaklığında ve hatta bunun üzerindeki sıcaklıklardaki optik uygulamalarda eksitonik davranışı verimli kılmaktadır (Tüzemen *et al.* 2006).

ZnO üretimi ucuzdur ve mevcut eşsiz özellikleri ve potansiyel uygulamalarıyla çok önemli bir materyaldir. İlk olarak ZnO gaz basıncına duyarlı bir seramiktir ve lineer olmayan varistör ve sensör olarak kullanılabilir. İkinci olarak piezoelektrik ZnO ince filmler, akustik dalgalı aygıtların yüzeyinde oluşturulabilmektedir. Çok şeffaf ve iletken ZnO ince filmler güneş pillerinde kullanılmaktadır ve UV, mavi, yeşil ve kırmızı ışık neşreden yeni nesil lazer diyod ve LED'lerde de yer almaktadır (Li *et al.* 2006).

ZnO'in optiksel uygulamalardaki avantajları şöyle sıralanabilir.

- 1) ZnO'in ve GaN'in örgü parametreleri ($a_{ZnO} = 3,25 \times 10^{-10}$, $b_{ZnO} = 5,206 \times 10^{-10}$; $a_{GaN} = 3,189 \times 10^{-10}$, $b_{GaN} = 5,185 \times 10^{-10}$) nin çok yakın olması ve her ikisinin de Wurtzite yapıda olması nedeniyle ZnO ve GaN etkili bir biçimde karşılıklı olarak altlık malzeme halinde kullanılabilir (Tüzemen *et al.* 2007).
- 2) ZnO, diğer tüm yarıiletkenler arasında mükemmel bir radyasyon direncine sahiptir. Bu özellik, yüksek radyasyonlu ortamlarda ZnO yapılı malzemelerin kullanımını mümkün kılar (Tüzemen *et al.* 2007).
- 3) Bant aralık enerji değeri 3,1 eV'dan 4,5 eV'a kadar değiştirilebilir. Dolayısıyla ZnO, kuantum kuyu laserleri ve hetero yapılı çift katmanlı LED'lerde aktif katman olarak kullanılabilir (Tüzemen *et al.* 2007).

Genel olarak III-V bileşiklerinden oluşan yarıiletkenler (GaAs, InP) mükemmel taşıyıcı özelliklerine sahiptir. Ancak bu özellikler ince filmlerde bozulmakta ve performansı korumak için tek kristal kullanılması zorunlu olmaktadır (Serway 1996). ZnO gibi malzemeler elektrolizle kaplama, buharlaştırma ve eriyik püskürtme işlemleri içeren işlemlerle büyük alanlı ince film oluşturma teknikleri kullanılarak büyütülmektedir.

Elektrokimyasal büyütme, yarıiletken ince filmlerin ve nano-yapıların ve özellikle oksitli ve kalgojenit (CdTe, ZnSe, ZnO, CuInSe₂) yapıların sentezinde yer almaktadır. İnce filmlerin kalitesinin artması, yüksek tavlama sıcaklığı ihtiyacını azaltacak ve yeni materyallerin ve yeni yapıların oluşturulması mümkün olacaktır (Lincot *et al.* 2005).

Yarıiletkenler genellikle eriyik halindeki elementlerin daha düşük sıcaklıklarda katılaştırılmasıyla veya ince film halinde çökertilmesiyle ve moleküler beam epitaksi (MBE) gibi çok gelişmiş vakum metoduyla elde edilebilmektedir. Elektrokimyasal büyütme, metallerin ve büyük yüzey uygulamalarından (örneğin, çinko kaplama) çok ileri elektronik uygulamalara (örneğin, çiplerin bakırla kaplanması) kadar olan endüstriyel alanlarda kullanılan metal alaşımların büyütülmesinde iyi bilinmektedir. Bu nedenle yarıiletken malzemelerin elektrokimyasal olarak büyütülmesi endüstriyel açıdan da önem arz etmektedir. (Lincot *et al.* 2005).

ZnO film hazırlamak için günümüzde pek çok teknik kullanılmaktadır (Wang *et al.* 2005). Bunlar,

- Chemical Vapor Deposition (CVD)
- Pulsed Laser Deposition (PLD)
- Molecular Beam Epitaxy (MBE)
- Electrochemical Deposition (ECD)

gibi tekniklerdir.

Elektrokimyasal Büyütme diğer tekniklere göre bazı önemi avantajlara sahiptir (Ishizaki *et al.* 2002). Bunlar,

- 373 K'den daha düşük erime noktasındaki malzemelerin üzerinde filmler hazırlanabilmektedir.
- Filmlerin kalınlığı ve yapısı, elektrokimyasal parametreler ile kontrol edilebilmektedir.
- Kompleks yapıdaki malzemeler üzerinde homojen filmler nispi olarak elde edilebilmektedir.
- Çökertme hızı oldukça yüksektir.
- Deney sistemi pahalı değildir.
- Büyütme işlemi çok tehlikeli değildir ve çevrecidir.

Yapılan çalışmalarda genel olarak elektrokimyasal yolla üretilen ZnO filmler için şu bulgular elde edilmiştir.

- Platin bir kablonun karşıt elektrot, kalomel elektrodun referans elektrot ve ITO'nun çalışma elektrodu olduğu elektrokimyasal büyütme işlemlerinde, sıcaklık 65⁰C'de sabit tutularak -0,7 V, -0,9 V, -1,0 V, -1,1 V ve -1,2 V potansiyel değerleri, beş farklı numune elde edebilmek için sırasıyla ayrı ayrı olarak 5 dakika süreyle uygulanmıştır. -0,9 V'de büyütülen ZnO'nun, 500⁰C'de tavlanmadan önce ve sonra ölçülen soğurmanın karesi – enerji grafiklerinden yasak enerji aralığı için sırasıyla 3,48 eV ve 3,22 eV değerleri bulunmuştur. (Weng *et al.* 2005).

- Görünür bölgede, büyütme süresi ne kadar uzatılırsa o kadar düşük optiksel geçişler görülmektedir. Bu geçişler, yüzeyin pürüzlü yapısı ve boşlukların

varlığıyla yakından ilgilidir. Tavlama etkisi, yüzeyi değiştirmeden optiksel geçişlerde fazla bir değişiklik yapamamaktadır (Zhang *et al.* 2005).

- ZnO'nin AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu) ve XRD (X-Işını Kırınımı) teknikleriyle karakterizasyonu sonucu hegzagonal wurtzie yapıda olduğu tespit edilmiştir (Weng *et al.* 2005).

- Optiksel özelliklerinin yanında elektriksel özellikleri bakımından da ZnO'nin avantajları vardır. Elektrokimyasal olarak üretilen ZnO'nin öz direnç değerleri $5\Omega\text{cm}$ - $10\Omega\text{cm}$ olarak hesaplanmıştır. Aynı ZnO numunelerin 400°C 'de tavllanmasıyla bu değer $12\Omega\text{cm}$ 'den, $2\times 10^{-2}\Omega\text{cm}$ 'ye kadar düşmektedir. Bu azalmanın nedeni olarak ince filmde yer alan oksijen boşluklarının yerini donorların alması gösterilmektedir ve oksijen boşluklarının taşıyıcı oluşumuna başlıca katkıda bulunduğu da açıklanmaktadır (Mahalingam *et al.* 2003).

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Elektrokimya

Kimyasal reaksiyonların elektrik üretiminde, elektriğin de kimyasal reaksiyon oluşturmada kullanımıyla ilgili olan kimya dalına elektrokimya denir (Atkins and Jones 1998). Fizikokimyanın önemli bir dalı olan elektrokimya içinde elektrolit çözeltilerin termodinamiği ve iletkenliği yanında kimyasal ve elektriksel enerjilerinin birbirine dönüşümü de incelenmektedir (Sarıkaya 1993). Elektrokimyasal teknikler, kimyasal bir sistemden elektrik sinyali üretme yolunu sağladıkları için derişimin izlenmesinde elektronik aletleri kullanmamızı sağlarlar (Atkins and Jones 1998). Elektrokimyanın pratik uygulamaları pek çoktur. Bu uygulamalar elektrik güç kaynakları olarak yakıt hücreleri ve pillerin yapımı, başlıca kimyasalların üretimi, metallerin arıtımı ve korozyon kontrolünün düzenlenmesi gibi geniş bir alana yayılmıştır. Elektrokimyanı kuramsal uygulamaları da önemlidir. Çünkü elektrik bir elektron akışını gerektirdiğinden, kimya ile elektrik arasındaki ilişkiyi incelemek, elektronların aktarıldığı yükseltgenme-indirgenme tepkimelerinin içyüzünü kavramamıza yardımcı olur (Petrucci and Harwood 2005).

a) İndirgenme Reaksiyonu: Bir metal iyonu, M^{n+} , elektrotla çarpışarak n tane elektron kazanıp bir metal atomu, M 'ye dönüşebilir. Bu durumda iyon aşağıdaki reaksiyona göre indirgenir (Petrucci and Harwood 2005).



b) Yükseltgenme Reaksiyonu: Elektrotteki bir metal atomu, M , n tane elektron kaybeder ve M^{n+} iyonu olarak çözeltiye geçebilir. Bu durumda metal atomu aşağıdaki reaksiyona göre yükseltgenir (Petrucci and Harwood 2005).



2.2. Elektrokimyasal Hücreler

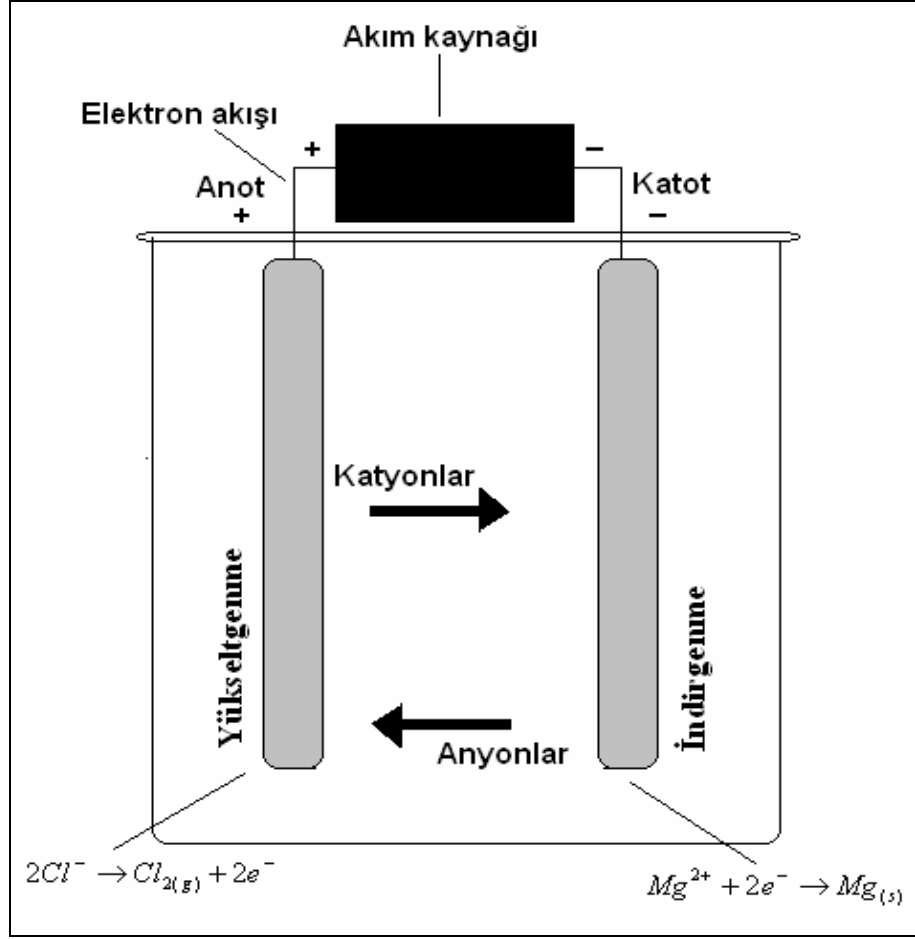
Elektriksel ölçümlerle iyonik tepkimelerin incelenmesinde kullanılan deneysel düzeneğin ana parçasına elektrokimyasal hücre denir. Elektrolitik çözelti ile birlikte bir elektrodun bulunduğu bölmeye elektrot hücresi ya da yarı hücre adı verilir. Elektrolitik çözeltileri aynı olan iki elektrot aynı elektrokimyasal hücre içindedir. Çözeltileri farklı iki elektro hücresi bir diyafram ya da tuz köprüsü ile birbirine bağlanarak elektrokimyasal hücre tamamlanmaktadır. İçinde iyonik bir çözelti bulunan tuz köprüsü yarı hücrelerdeki farklı çözeltilerin karışmasını önleyerek ve değme potansiyelini küçülterek aralarındaki elektriksel iletkenliği sağlamaktadır (Sarıkaya 2003).

İçinde yürüyen iyonik tepkimelerin kimyasal enerjiyi elektriksel enerjiye çeviren elektrokimyasal hücrelere galvanik hücre, voltaik hücre ya da kimyasal pil adı verilir. Tersine, içinde yürüyen iyonik tepkimelerle dışarıdan aldığı elektriksel enerjiyi kimyasal enerjiye dönüştüren hücrelere ise elektrolitik hücre denir (Sarıkaya 2003).

2.3. Elektroliz

Elektrik sözcüğü ile açığa çıkarma anlamındaki Yunanca lysis sözcüğünü birleştiren İngiliz bilim adamı Michael Faraday (1791-1867) elektrik ile ayırma anlamındaki elektroliz sözcüğünün kurucusudur. Elektroliz olayını nicel olarak açıklamayı başaran Faraday elektrolit, elektrot, katot, anot, iyon, katyon ve anyon isimlerinin de koyucusudur. Çözeltiyi iletken hale getiren bileşene elektrolit, çözeltiye daldırıldığında yüzeylerinde kimyasal değişimlerin olduğu katı maddelere elektrot, indirgenmenin olduğu elektroda katot, yükseltgenmenin olduğu elektroda ise anot denir. Diğer taraftan çözeltideki yüklü taneciklere iyon, artı yüklü iyonlara elektroliz sırasında eksi elektroda yani katoda hareket ettiklerinden dolayı katyon, eksi iyonlara ise artı elektroda yani anoda doğru hareket ettiklerinden dolayı anyon adı verilmiştir (Sarıkaya 2003).

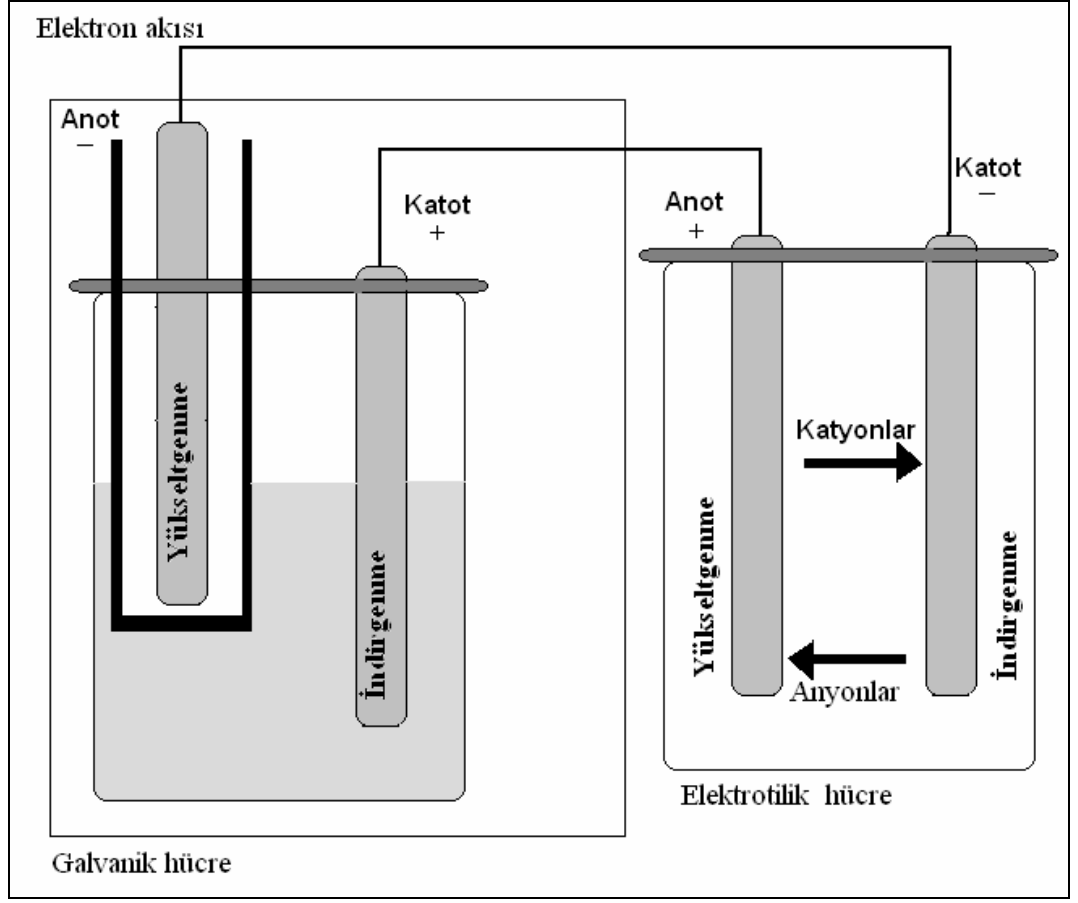
Elektroliz, elektrik akımını kullanarak bir reaksiyonu kendiliğinden oluşmayan yönde yürütme işlemidir. Elektrolitik hücreler, galvanik hücrelerden farklı olarak yapılırlar. Özellikle iki elektrot çoğunlukla aynı bölümdedir, sadece bir elektrolit bulunur, derişimler ve basınçlar standart hallerinde değildir (Atkins and Jones 1998).



Şekil 2.3.1. Magnezyum için elektroliz işleminde kullanılan elektrolitik hücrenin şematik gösterimi.

Şekil 2.3.1’de gösterilen elektrolitik hücrede elektrolit erimiş magnezyum klorürdür. Dış kaynaktan oluşturulan akım hücreden geçtiğinde, magnezyum metali katotda ve klor gazı anotta oluşur.

Bir galvanik hücrede anotta yükseltgenme ve katotta indirgenme olurken, elektronlar dış tel boyunca anottan katoda, katyonlar elektrolit içinde katoda ve anyonlar anoda doğru hareket ederler. Ancak uygulanan dış akım, galvanik hücredeki işleme benzemeyen biçimde bir elektrotta yükseltgenmenin diğerinde indirgenmenin olmasını zorlayarak elektronları tel boyunca önceden tayin edilen yönde iletir (Atkins and Jones 1998).



Şekil 2.3.2. Bir elektroliz deneyinin şematik diyagramı.

Şekil 2.3.2’de elektroliz ile galvanik hücre arasındaki fark gösterilmektedir. Elektronlar galvanik hücrenin anodunda (-) ortaya çıkarlar ve elektrolitik hücrenin katoduna girer ve orada (-) indirgenme sağlar. Elektronlar elektrolitik hücrenin anodundan (+) çıkar ve galvanik hücreye katodundan girerler. Eğer galvanik hücredeki hücre reaksiyonu, elektrolitik hücredeki kendiliğinden oluşmayan reaksiyondan daha istemli ise, o zaman toplam reaksiyon kendiliğinden oluşur. Bu deney, birleştirildiği diğer reaksiyonu zorla yürüten bir reaksiyon örneğidir.

Çizelge 2.1. Bir volta hücresinde meydana gelen reaksiyonlar (Petrucci and Harwood 2005)

Volta Hücresi		
Yükseltgenme	$A \rightarrow A^+ + e^-$	Anot (negatif)
İndirgenme	$B^+ + e^- \rightarrow B$	Katot (pozitif)
Net tepkime	$A + B^+ \rightarrow A^+ + B$ $\Delta G < 0$ İstemli redoks tepkimesi enerji verir. Sistem (hücre) çevreye iş yapar.	

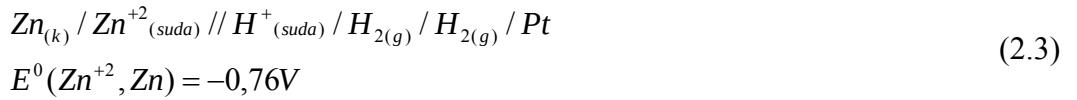
Çizelge 2.2. Bir elektroliz hücresinde meydana gelen reaksiyonlar (Petrucci and Harwood 2005)

Elektroliz Hücresi		
Yükseltgenme	$B \rightarrow B^+ + e^-$	Anot (pozitif)
İndirgenme	$A^+ + e^- \rightarrow A$	Katot (negatif)
Net tepkime	$A^+ + B \rightarrow A + B^+$ $\Delta G > 0$ İstemsiz redoks tepkimesi, oluşmak için enerji alır. Çevre (enerji kaynağı) sistem üzerine iş yapar.	

Bu fark şöyle örneklendirebilir. Doldurulabilir bir pil çalışırken galvanik hücre olarak, doldurulurken elektrolitik hücre olarak iş görür.

2.4. Hücre Potansiyeli ve Elektrot Çeşitleri

Hücre potansiyeli (E), bir hücre reaksiyonunun bir devredeki elektronları itme ve çekme yeteneğinin bir ölçüsüdür ve hücre reaksiyonu dengede ise potansiyel sıfır olur (Atkins and Jones 1998).



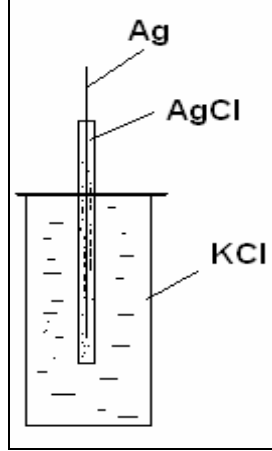
Hidrojen elektrot, tüm elektrotların standart potansiyellerini bulmak için kullanılır. Örneğin, çinko elektrodun standart potansiyelini bulmak için, hidrojen elektrodun bir elektrot ve çinko elektrodun diğer elektrot olarak yer aldığı hücrenin standart potansiyelini ölçeriz. Kabule göre, standart hücre potansiyeline H elektrodun katkısı sıfır olduğundan standart potansiyel, (0,76V) tamamıyla çinko elektroda ait gibi düşünülebilir. Standart potansiyelin negatif işareti, çinkonun hidrojen iyonlarını hidrojen gazına indirgeme eğilimi olduğunu ve reaksiyonun kendiliğinden oluştuğunu ifade eder (Atkins and Jones 1998).

Elektrotlarda normal olarak, biri elektronik biri de elektrolitik olmak üzere iki faz olmalıdır. Yükseltgenme ve indirgenme olayları bu iki fazın ara yüzeyinde meydana gelir. Bu elektrokimyasal olaylar her çeşit elektrotta olur. Ama kimi elektrotlarda tepkimeye giren ve çıkan birimler (yükseltgenmiş ve indirgenmiş birimler) ayrı ayrı fazlarda (iki, üç, vb) yer aldığı halde, kimi elektrotlarda aynı fazda yer almaktadır. Yani, elektrot tepkimesinin gerçekleştiği ortam tek bir

fazdan oluşabildiği gibi, iki, üç veya dört fazdan da oluşabilmektedir. Bu nedenle elektrotlar içerdikleri faz sayısına göre 4'e ayrılır (Zeren 1999).

- **İki Fazlı Elektrotlar:** Bu tür elektrotlar, bir metalin (veya ametalin) iyonlarını içeren bir çözelti ile bu çözeltiye değmekte olan metalden (veya ametalden) oluşmaktadır (Zeren 1999).

- **Üç Fazlı Elektrotlar:** Yaygın olarak kullanılan bu tür elektrotlarda bir metal o metalin az çözünen bir tuzuna, bu tuz ise tuzun anyonunu içeren bir çözeltiye değmektedir. Yani bu tür elektrotlar ikisi katı biri sıvı olan üç faz içermektedir (Zeren 1999).

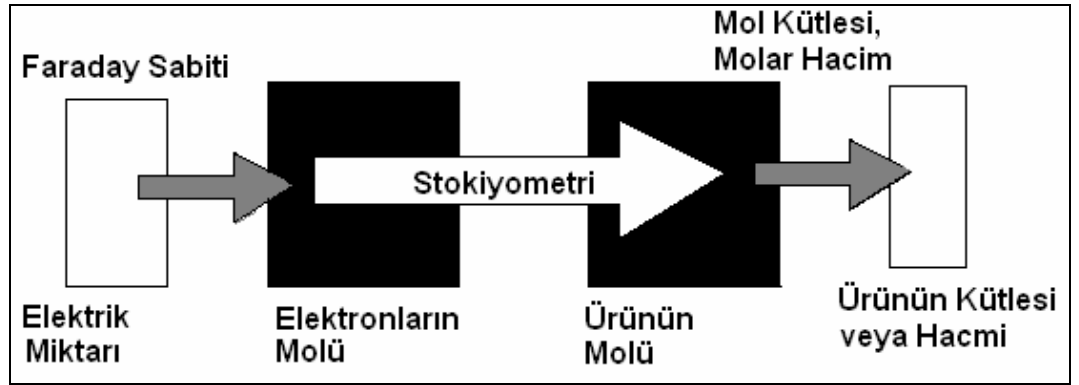


Şekil 2.4.1. Bir gümüş telin AgCl ile kaplanıp KCl çözeltisine daldırılarak, Ag-AgCl elektrot (gümüş-gümüş klorür elektrot) elde edilmesi.

- **Dört Fazlı Elektrotlar:** Bu tür elektrotlarda, bir metal, o metalin az çözünen bir tuzuna; bu tuz, birinci tuzun anyonunu ve çözeltide bulunması istenen katyonu içeren ikinci bir az çözünen tuza; bu ikinci tuz ise çözeltiye değmektedir. Yani, elektrotta üçü katı biri sıvı 4 faz bulunur (Zeren 1999).

- **Tek Fazlı Elektrotlar:** Tek fazlı elektrotlar, farklı yükseltgenme basamağında birimler içeren çözeltiye bir soy metalin daldırılmasıyla oluşturulur (Zeren 1999).

2.5. Faraday Yasası



Şekil 2.5.1. Faraday Yasasının şematik gösterimi

Faraday'ın Elektroliz Kanunu:

Elektrik akımıyla oluşan ürünün mol sayısı, stokiyometrik olarak gerekli olan elektronların mol sayısına eşdeğerdir. Yani, oluşan ürünün mol sayısı bilinirse ürünlerin kütlelerini, veya gaz iseler hacimlerini hesaplayabiliriz (Atkins and Jones 1998).

$$m = kQ = k.I.t \quad (2.4)$$

m = Elektrotlarda ayrılan madde miktarı (g)

Q = Elektrik yük miktarı (C)

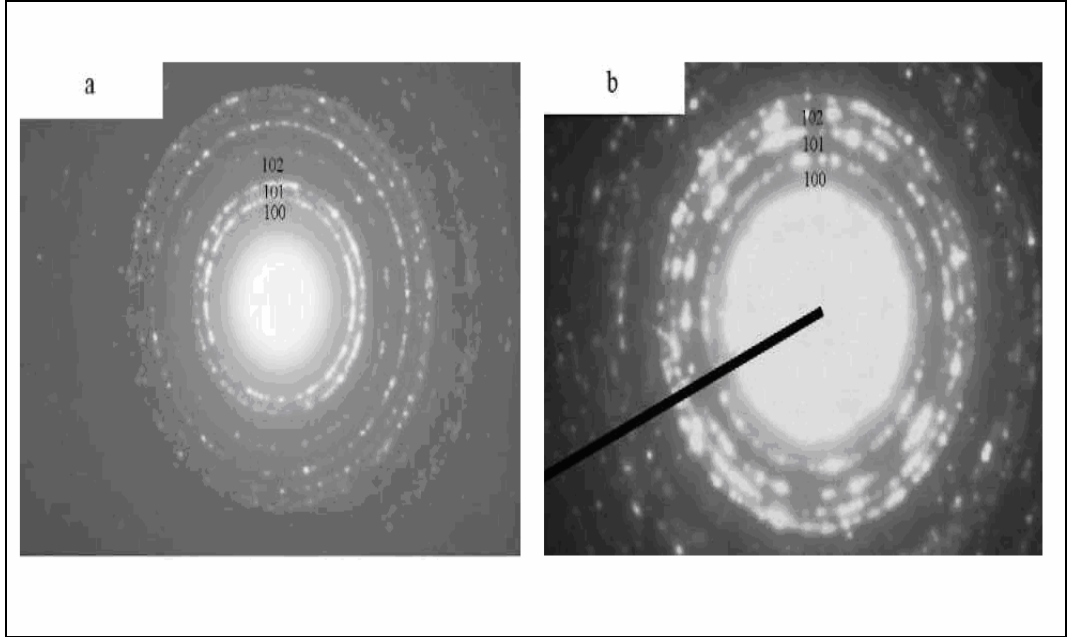
I = Akım (A)

t = Zaman (s)

2.6. X – Işınları Kristalografisi

Kristallerin ve moleküllerin yapılarının tayini için kullanılan en etkili tekniklerden biri de x – ışını kristalografisidir. Bu teknik, hem kristaldeki atom düzlemleri arasındaki mesafeyi ölçmede hem de binlerce atom içeren karmaşık bir moleküldeki atomların konumlarını belirlemede kullanılır (Atkins and Jones 1998).

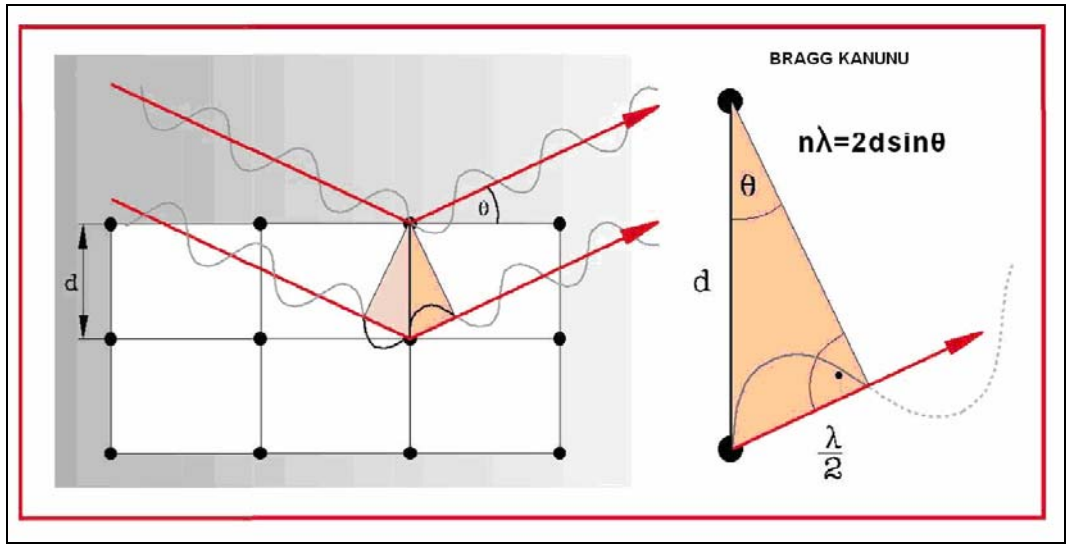
Işınlardan yolu üzerine konan bir maddenin girişime yol açması olayına difraksiyon denir. Difraksiyona uğramış ışınlar, bir fotoğraf plakası üzerinde, koyu bir zemin ve parlak lekelerden meydana gelen difraksiyon desenleri oluşturur. Katı kristaller, x-ışınlarının yolu üzerine, ışınla belli bir açı yapacak şekilde yerleştirilirse, yapıcı girişim ve bunun sonucu, parlak lekeler elde edilir. Böylece bir difraksiyon deseni ortaya çıkar (Atkins and Jones 1998).



Şekil 2.6.1. $T=65^{\circ}\text{C}$, $V= -0,9\text{V}$ ve $0,1\text{ M Zn(NO}_3)_2$ büyütme parametreleriyle oluşturulan ZnO ince filmin elektron kırınım görüntüleri (Weng *et al.* 2005).

Difraktokramdaki ilk parlak leke için, atom düzlemleri arasındaki mesafe (d) ile x-ışınlarının dalga boyu (λ) ve kristale geliş açısı (θ) arasında, Bragg Kanunu denilen bağıntı geçerlidir (Atkins and Jones 1998).

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n=1,2,3\dots) \quad (2.5)$$



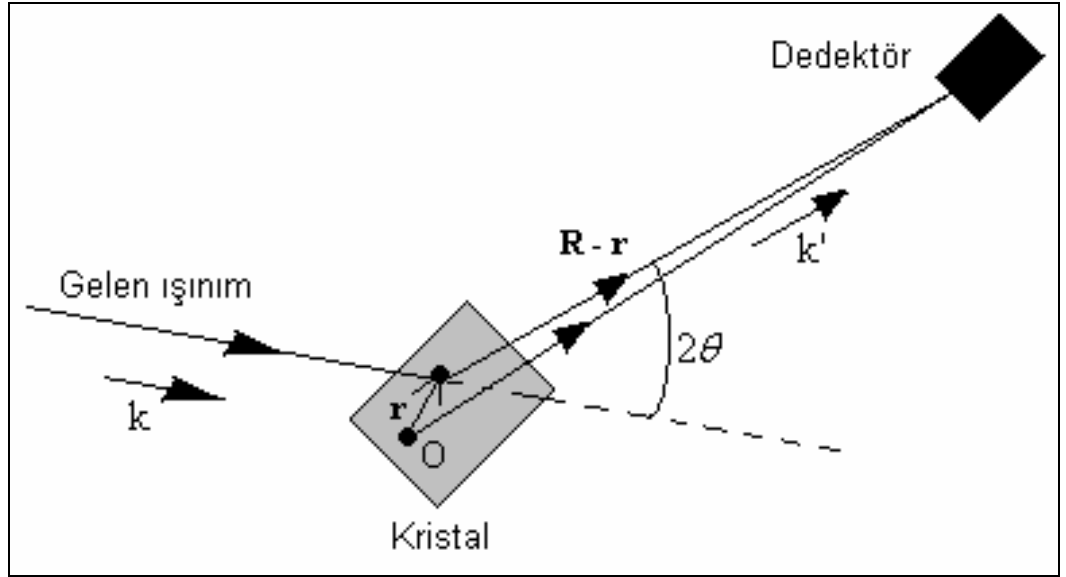
Şekil 2.6.2. Kristal düzleminde Bragg Kırınımı (Bruker 2001)

Bragg bağıntısı, atom düzlemleri arasındaki mesafeyi hesaplamada kullanılır. $\sin \theta$ değeri 1'den büyük olamayacağı için, bu yolla ölçülebilecek en küçük d mesafesi $1/2\lambda$ olacaktır. Kristalleri incelerken x-ışını kullanılmasının sebebi de budur; x-ışınlarının dalga boyları, d mesafeleri ile aynı mertebededir (Atkins and Jones 1998).

2.7. Kristalden Dalgaların Esnek Saçılması

2.7.1. Saçılan dalgaların genliği

Hangi kırınım pikinin oluştuğunu kestirmek için kullanılan Bragg Yasası, gelen ışınım ile örgü düzlemleri arasındaki açılar belirler, fakat kırınıma uğrayan demetin şiddeti hakkında bir bilgi verememektedir (Hook and Hall 1999).



Şekil 2.7.1. Kristalden saçılan ışınımın geometrisi. Esnek saçılma için $|k'| = |k|$ ve gelen parçacığın değişimi $\hbar K = \hbar(k' - k)$ dır.

Şiddetleri hesaplamak için daha ayrıntılı yaklaşım gerekir. $A_0 \exp[i(k \cdot r - \omega t)]$ düzlem dalgasının, Şekil 2.7.1’de gösterilen kristal içinde r konumundaki atom üzerinde geldiğini kabul edelim. İşlemi mümkün olduğu kadar genelleştirmek için ışınımın yapısı belirtilmemiştir. X-ışını, elektron ve nötronlar çok sık olarak kırınım çalışmalarında kullanılırlar. Gelen ışının bir kısmı atomdan esnek olarak saçılır. Eğer saçılma zayıf ise, o zaman r konumundaki atomun, atomdan büyük

$|R-r|$ uzaklığındaki algılayıcıya saçılan dalgaya katkısı üç çarpan biçiminde yazılabilir (Hook and Hall 1999).

$$A_r = A_0 e^{i(k \cdot r - \omega t)} \times f \times \frac{e^{ik(R-r)}}{|R-r|} \quad (2.6)$$

Birinci çarpan gelen dalgadır ve zayıf saçılmalar için A_0 genliği kristal içindeki bütün atomlar için etkin olarak aynıdır. İkinci çarpan f , atomik yapı çarpanı veya atomik saçılma çarpanıdır ve ışın ile atom arasındaki etkileşmenin ayrıntılarına bağlıdır. f nin büyüklüğü etkileşmenin kuvvetini yansıtır ve genel olarak f , saçılma açısına bağlıdır (Şekil 2.7.1’de 2θ). Son çarpan genlik azalmasını ve atomun bulunduğu konumdaki nokta kaynağa eşlik eden faz değişimin temsil eder. Uzaktaki bir dedektör için genlik azalması kristaldeki bütün atomlar için hemen hemen aynıdır ve kristalografik eksenlerin başlangıcından uzakta olan bir algılayıcı için paydadaki $|R-r|$ yerine R alınabilir. Aynı yer değiştirme faz çarpanı için yapılamaz. Çünkü bir atomdan ötekine değişme, algılayıcı sinyalde büyük değişikliğe neden olur. Esnek saçılmada saçılan dalganın dalga sayısı ve frekansının, gelen ışıninkiler ile aynı olduğuna dikkat edilmelidir (Hook and Hall 1999).

Algılayıcıdan uzaktaki bir noktadan gelen bir dalga, R ve $|R-r|$ ’ nin her ikisine de yaklaşık olarak paralel olacak şekilde, dalga vektörü k' ($|k'| = |k|$) olan düzlem dalgaya yaklaştırılabilir. İyi bir yaklaşıklık olarak,

$$k|R-r| = k' \cdot (R-r) = k' \cdot R - k' \cdot r \approx kR - k' \cdot r \quad (2.7)$$

yazılabilir. Bu durumda denklem 2.6 şöyle yazılabilir (Hook and Hall 1999).

$$A_r \approx A_0 \frac{e^{i(k.R - \omega t)}}{R} f e^{-iKr} \quad (2.8.)$$

Burada $K = k' - k$ saçılma vektörü olarak bilinir. $A_0 \exp[i(kr - \omega t)]/R$ çarpanı kristaldeki tüm atomlar için aynıdır ve algılayıcıdaki toplam saçılan dalga, atomlardan gelen katkıların toplamı olarak değerlendirilirken bu çarpan ayrılır, böylece bu çarpanı ihmal edilebilir. Önemli olan terim, $f \exp(-iKr)$ terimidir. Bu terim farklı atomlardan gelen katkılar arasındaki faz farkını içerir. Bu nedenle, saçılan dalganın genliği

$$A = \sum_n f_n e^{-iKr_n} \quad (2.9)$$

ile orantılıdır. Burada toplam, kristal içindeki tüm atomlar üzerindedir ve f_n , n . atomun atomik saçılma çarpanıdır (Hook and Hall 1999).

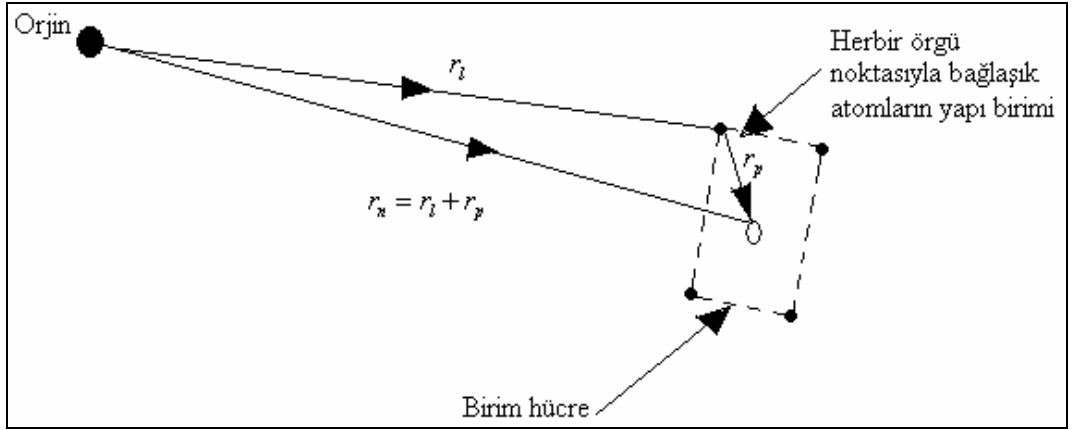
Kristal içindeki atomik yapının düzenliliğinin anlamı, gelen ışının belirli özel doğrultuları için, atomlardan aynı fazlı olarak toplanmaları ve özel doğrultularda büyük saçılmış genlik vermeleridir. Kırınımına uğramış demetlerin doğrultuları ve şiddetlerini hesaplamak için denklem 2.9 kullanılır. Kristal yapı her örgü noktasına atomların yapı birimi (temeli) eşlik ettirerek kurulabildiğinden, n atomun konumu,

$$r_n = r_l + r_p \quad (2.10)$$

olarak yazılabilir. Burada r_l n . atom ile örgü noktası ve r_p Şekil 2.7.2'de görüldüğü gibi, örgü noktasına göre atomun konumudur. Denklem 2.10 kullanılarak denklem 2.9 aşağıdaki gibi çarpanlarına ayrılabilir (Hook and Hall 1999):

$$A = \left(\sum_l e^{-iK \cdot r_l} \right) \times \left(\sum_p f_p e^{-iK \cdot r_p} \right)$$

$$= \left(\begin{array}{c} \text{örgü noktaları} \\ \text{üzerinden toplam} \end{array} \right) \times \left(\begin{array}{c} \text{temeldeki atomlar} \\ \text{üzerinden toplam} \end{array} \right) \quad (2.11)$$



Şekil 2.7.2. Kristal içindeki herhangi bir atomun bir atomun r_n konumu $r_l + r_p$ olarak yazılabilir, burada r_l atomların eşlik ettiği örgü noktasının yeri ve r_p örgü noktasına göre atomun yeridir.

Birinci terim kristal içindeki ilkel birim hücreler üzerinden toplam olarak kabul edilebilir, kristal örgü hakkında bilgiyi taşır ve sonuç olarak işte bu terim kırınımın meydana geldiği doğrultuları belirler. İkinci terim, ilkel birim hücrenin içindekiler üzerinden toplamıdır, bağıl olarak küçük sayıda atomlar üzerinden bir toplamadır (birçok yapı için yalnızca bir atom) ve bütün örgü noktaları için aynıdır; bu terim yapı çarpanı olarak bilinir ve saçılan demetlerin bağıl şiddetlerini belirler (Hook and Hall 1999).

2.7.2. Kırınımın Laue şartları ve ters örgü

Örgü noktalarının yerleri için

$$r_l = ua + vb + wc \quad (2.12)$$

denklemini kullanarak denklem 2.11'deki birinci terimi

$$\sum_l e^{-iK \cdot r_l} = \sum_u e^{-iK \cdot a_u} \sum_v e^{-iK \cdot b_v} \sum_w e^{-iK \cdot c_w} \quad (2.13)$$

biçiminde yazılabilir. Bütün örgü noktalarından gelen katkılar aynı fazda olduğunda, büyük bir saçılma genliği elde edilir ve bu durum da,

$$\begin{aligned} K \cdot a &= 2\pi h \\ K \cdot b &= 2\pi k \\ K \cdot c &= 2\pi l \end{aligned} \quad (2.14)$$

ise sağlanır. Burada h , k ve l tamsayılarıdır. Denklem 2.14 Laue kırınım şartlarıdır. Bunlar sağlandığında, denklem 2.13'deki her terim bir'dir ve o zaman toplam, x , y ve z doğrultularında örgü aralıkları, N_1 , N_2 ve N_3 olan kristal için $N_1 N_2 N_3$ tür. Kuşkusuz, $N_1 N_2 N_3$ kristal içindeki ilkel birim hücrelerin sayılarıdır. Denklem 2.14 üç boyutlu kırınım ağı için kırınım şartlarıdır. Bir-boyutlu optik kırınım yarığı sonuçlarının karşılaştırılması, bu eşitlikleri sağlayan K değerlerinden ayrılması ile saçılan genliğin çok hızlı biçimde azaldığını gösterir (Hook and Hall 1999).

Kırınımına uğrayan demetlerin doğrultuları, denklem 2.14'ü sağlayan K vektör takımı ile verilir. Bu durum ters örgü kavramı kullanılarak mükemmel bir biçimde açıklanabilir. Bunun için ilk önce, dalga vektörlerinin çizimi için uygun bir uzay olan k - uzayına (bazen ters uzay olarak adlandırılır) işaret edilmelidir. Laue

şartlarını sağlayan saçılan dalga K değerleri bu uzayda düzenli bir örgü üzerinde uzanırlar; işte bu ters örgüdür. Aşağıdaki eşitlik kullanılarak üç ilkel ters örgü noktaları türetilbilir (Hook and Hall 1999).

$$G_{hkl} = ha^* + kb^* + lc^* \quad (2.15)$$

Burada h , k ve l tamsayılarıdır. Eğer,

$$K = G_{hkl} \quad (2.16)$$

ise ve G_{hkl} herhangi bir ters örgü vektörü olmak üzere a^* , b^* ve c^* değerlerini,

$$a^* = \frac{2\pi(bxc)}{a.(bxc)}, \quad b^* = \frac{2\pi(cxa)}{a.(bxc)}, \quad c^* = \frac{2\pi(AXB)}{a.(bxc)} \quad (2.19)$$

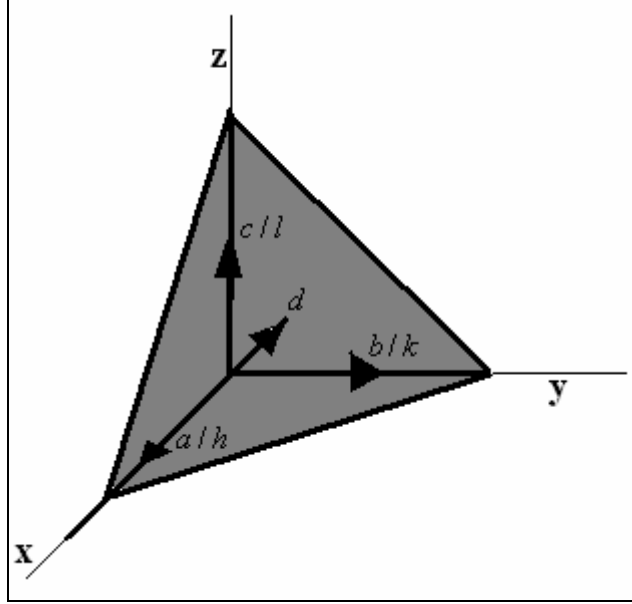
olarak seçilirse, o zaman K'nın Laue şartlarını sağladığı gösterilebilir. Bunu yapmak için K.a değerlendirilir ve

$$K.a = G_{hkl}.a = (ha^* + kb^* + lc^*)a = 2\pi h \quad (2.20)$$

elde edilir. Burada şu bağıntılar kullanıldı.

$$a^*.a = 2\pi, \quad b^*.a = c^*.a = 0 \quad (2.21)$$

Bu ifadeler b^* ve c^* nin a ya dik olduğu anlamındadır. a ve a^* in paralel olduğu sonucu çıkmaz. Bu durum ancak kristal ortogonal ise olur (Hook and Hall 1998).



Şekil 2.7.3. Başlangıç dışındaki birinci (hkl) düzlemi x , y , z eksenlerini sırasıyla a/h , b/k , c/l de keser. D vektörü düzleme diktir ve büyüklüğü düzlemler arası uzaklığa eşittir. a/h in d üzerindeki bileşeni $|d|$ olduğundan, $a.d / h = d^2$ bağıntısı çıkar.

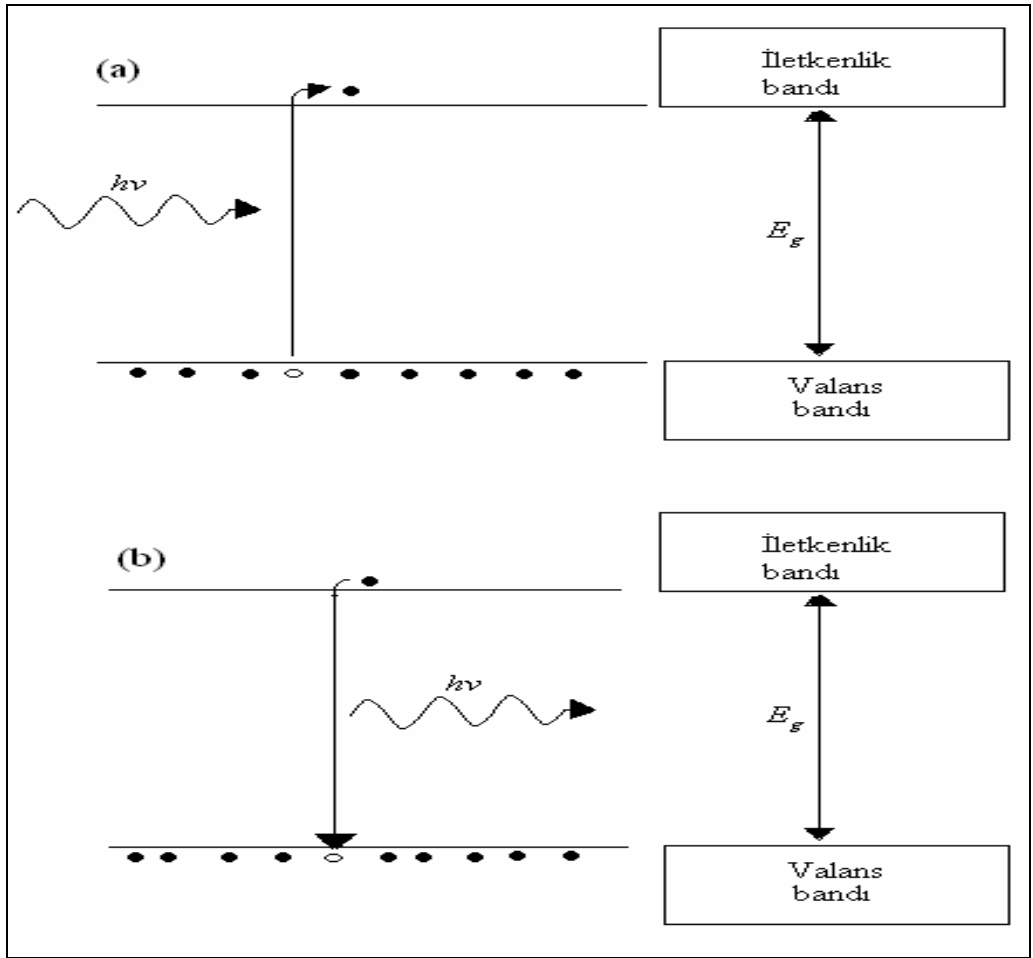
Her kırınıma uğramış demetin saçılma vektörüne karşılık, denklem 2.15 biçimindeki bir ters örgü bulunduğundan, (hkl) tamsayıları, demeti belirlemede kullanılabilir. Bunun için ilk önce G_{hkl} ters örgü vektörü ile (hkl) Miller indisli örgü düzlemleri takımı arasındaki ilişki kurulur. Şekil 2.7.3'te başlangıç yakınına yerleştirilen (hkl) düzlemi ve düzlemlere dik ve büyüklüğü düzlemler arası uzaklığa eşit olan d vektörünün

$$d.a / h = d.b / k = d.c / l = d^2 \quad (2.22)$$

eşitliğinin sağlandığı görülebilmektedir. Bu eşitliklere benzeyen ve kırınıma uğramış demetlerin saçılma vektörlerini gösteren denklem 2.14 kullanılarak ve denklem 2.16 ile karşılaştırma yaparak d , aşağıdaki biçimde yazılabilir (Hook and Hall 1999).

2.9. Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri

Valans bandında bulunan elektronlar iletkenlik bandına termal yollarla uyarılabildiği gibi optik yollarla da uyarılarak yasak enerji aralığını geçebilirler (Turton 2005).



Şekil 2.9.1. (a) Fotonun enerjisi, $h\nu$, yarıiletkenin enerjisinden büyük olmak şartıyla tek bir foton bir elektroni valans bandına uyardırmaya yeterlidir. (b) Tersine bir iletkenlik elektroni bir boşlukla birleşerek enerjisi, $h\nu$, olan bir foton üretir.

Bu işlem Şekil 2.9.1’de gösterilmektedir. Fotonun enerjisi tamamen elektrona aktarılmıştır ve bu enerji elektrona yeteri kadar enerji sağlayarak iletkenlik

bandına çıkmasını ve valans bandında arkasında bir boşluk bırakmasını temin etmiştir. Bu olay gerçekleştiğinde, fotonun malzeme tarafından tamamen soğrulduğunu söyleyebiliriz. Buradaki ana şart olaya sebep veren fotonun enerjisinin en az yarıiletkenin yasak enerjisine eşit olmasıdır. Fotonun frekansı ν ve dalgaboyu λ olduğuna göre, enerji

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.24)$$

olarak ifade edilir. Minimum frekans, $\nu_{\min}$, maksimum dalgaboyu, $\lambda_{\max}$, tekabül ettiğine göre, soğurma

$$\nu_{\min} = \frac{c}{\lambda_{\max}} = \frac{E_g}{h} \quad (2.25)$$

olarak verilir. Burada c ışığın hızıdır (Turton 2005).

Bu işlem fotoiletkenlik olarak bilinir, çünkü uygun dalga boyundaki bir ışık demeti birçok iletkenlik elektronu ve boşluk iletir, böylece dikkate değer miktarda iletkenliği artırır (Turton 2005).

Bunun tersi işlemde gerçekleşebilir, yani, iletkenlik bandındaki bir elektron valans bandındaki boşlukla birleşerek, sahip olduğu enerjiyi foton yayınımla dışarı verir (Şekil 2.9.1. b). Bu da ışık neşreden diyotların (LED, light-emitting diodes) ve yarıiletken lazerlerin temelini oluşturur (Turton 2005).

Bu safhada şunu belirtmek gerekir ki bütün yarıiletkenler ışık üretme kapasitesine sahip değildir. Bunun sebebi, kristaldeki elektronların ve boşlukların özellikleri, E enerjisi ve k dalga vektörü ile belirlenir. Bir elektron ve boşluk ancak bu iki

büyüklik korunursa birleşirler (Dalga vektörü kristal momentumu olarak atfedilir, böylece enerji ve momentum korunması gerekli büyüklüklerdir). Uygun frekanstaki foton, enerjinin korunumunu sağlar, çünkü uygun frekansta fotonun dalga vektörü ihmal edilebilir ve elektronun dalga vektörünü etkilemez. Bunun neticesi olarak, ışık yayılım işlemi, eğer elektron en düşük iletkenlik enerji halinde, boşluk ise en yüksek valans enerji halinde bulunuyorsa gerçekleşir. Bu özellikleri gösteren bazı yarıiletkenler, GaAs, InSb ve InAs'dir. Bu malzemeler direk yasak enerjili malzemeler olarak adlandırılırlar. Si ve Ge gibi yarıiletkenler bu şartı sağlamazlar. Bunun neticesi olarak, indirek yasak enerjili olarak bilinen bu malzemeler ışık yaymazlar, dolayısıyla LED yapımında veya yarıiletken lazer üretiminde kullanılmazlar (Turton 2005).

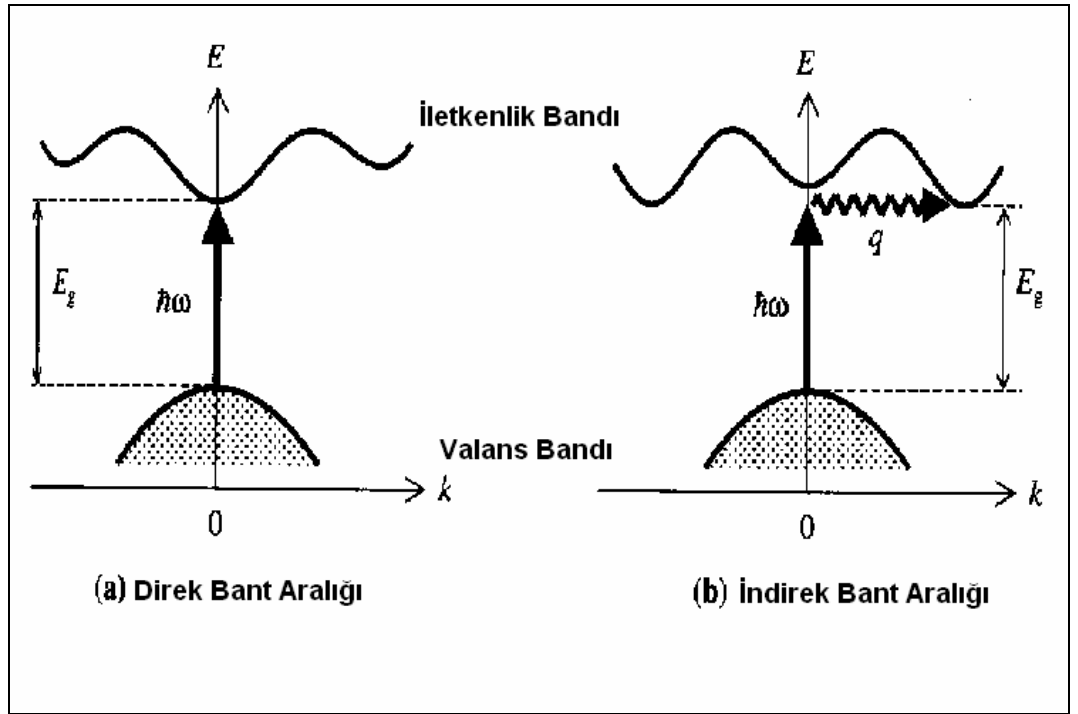
2.10. Yarıiletkenlerde Optik Soğurma

Yarıiletkenlerin ve yalıtkanların, elektromagnetik spektrumun görünür, ultraviyole ve kızılötesine yakın bölgelerinde malzemenin bant aralığındaki optiksel geçişlerden kaynaklanan bir soğurma şiddeti vardır. Bu durum, bir katının elektronlarının batlar arasına optiksel olarak uyarılmasıyla vuku bulur ve bantlar arası geçiş olarak adlandırılır (Fox 2001).

Bantlar arası soğurmanın izahı, katıların bant yapılarındaki ışık-madde etkileşmesinin kuantum mekaniksel davranışı uygulamasına dayanmaktadır (Fox 2001).

2.10.1. Bantlar arası geçişler

Bantlar arası soğurma oranı katının bant yapısına da bağlıdır. Genel olarak bu bant yapıları direk bant yapısı ve indirek bant yapısı olmak üzere iki kısma ayrılır. Bu durum Şekil 2.10.1’de gösterilmiştir (Fox 2001).



Şekil 2.10.1. Katılarda bant geçişleri (a)Direk bant aralığı (b)İndirek bant aralığını göstermektedir. Düşey ok foton soğurmasını gösterir (q) fonon soğurmasını ya da yayılmasını gösterir.

Şekil 2.10.1.a’da verilen E-k grafiği direk yapılı bir katıya, Şekil 2.10.1.b’de verilen E-k grafiği ise indirek bant yapılı bir katıya aittir. Bu ayırım Brillouin bölgesinde iletkenlik bandının minimumu ve valans bandının maksimumunun konumuna göre gerçekleşir. Direk bant yapılı malzemede bu minimum ve maksimum bölge $k = 0$ olan yerdedir. İndirek bant yapılı malzemenin minimumu ise $k = 0$ ’da değildir (Fox 2001).

Bant yapılarındaki bu fark, optiksel özellikler bakımından önemli sonuçlara sahiptir. Şekil 2.10.1.a'dan momentumun korunduğunu yani elektronun dalga vektörünün, fotonun soğrulması süresince değişmediğini söyleyebiliriz. Bu nedenle foton soğrulması, E-k grafiğinde dikey çizgiler olarak gösterilebilir. İndirek bant yapıda ise elektronun dalga vektörü, valans bandından iletkenlik bandına doğru kayarak değişmiştir. İndirek soğurmanın işleyişi, fononların bir role sahip olması nedeniyle direk soğurmadan çok daha kompleksdir (Fox 2001).

2.10.2. Direk soğurma için geçiş oranı

Optik soğurma katsayısı (α), kuantum mekaniksel geçiş oranı $W_{i \rightarrow f}$ bir elektronun ψ_i ilk kuantum seviyesinden ψ_f son seviyesine açılmal frekansı ω olan bir foton soğurmasıyla uyandırılması sonucu belirlenir (Fox 2001).

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 g(\hbar\omega) \quad (2.26)$$

Geçiş oranı iki faktöre bağlıdır. Bunlar sırasıyla M, matris elementi ve $g(\hbar\omega)$, durum yoğunluğudur.

Matris elementi elektron üzerindeki ışık dalga vektörünün neden olduğu dış pertürbasyon etkisini tanımlar (Fox 2001).

$$\begin{aligned} M &= \langle f | H' | i \rangle \\ &= \int \psi_f^*(\vec{r}) H'(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) d^3\vec{r} \end{aligned} \quad (2.27)$$

Bu ifadede H' ışık dalgası ile ilgili pertürbasyonu $\vec{r}$ ise elektronun konum vektörünü gösterir (Fox 2001).

Burada elektronların kuantum mekaniksel davranışı için yarı klasik yaklaşımı kabul edilmektedir, fakat yine de fotonlar elektromanyetik dalgalarla tanımlanmaktadır. Klasik elektromanyetizmada bir ε elektrik alan pertürbasyonunun varlığı, yüklü bir parçacığın enerjisinde $-\vec{P} \cdot \vec{\varepsilon}$ ile verilen bir değişime neden olur. Burada $\vec{P}$ parçacığın dipol momentidir. Işık ve elektron arasındaki etkileşmeyi açıklayan kuantum pertürbasyon yaklaşımına göre

$$H' = -\vec{P}_e \cdot \vec{\varepsilon}_{foton} \quad (2.28)$$

ile verilir (Fox 2001).

Bu ifadede $\vec{P}_e$ elektron dipol momentidir olup $-e \cdot \vec{r}$ 'ye eşittir. Işık dalgası bu formun dalgalar düzlemi ile tanımlanır (Fox 2001).

$$\vec{\varepsilon}_{foton}(\vec{r}) = \vec{\varepsilon}_0 \cdot e^{\pm i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (2.29)$$

Buradaki $(\pm)$ işareti dalganın yayılma doğrultusuna göre değişmektedir. Böylece pertürbasyon için

$$H'(r) = e \vec{\varepsilon}_0 \cdot \vec{r} e^{\pm i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (2.30)$$

elde edilir (Fox 2001).

Kristal bir katıdaki elektron seviyeleri Bloch Fonksiyonları ile tanımlanır. Burada kristal örgüsünün periyoduna sahip zarf fonksiyonlarından ve düzlem bir dalgadan türetilen dalga fonksiyonları yazılabilir (Fox 2001). Bu fonksiyonlar;

$$\psi_i(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} u_i(\vec{r}) e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} \quad (2.31)$$

$$\psi_f(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} u_f(\vec{r}) e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} \quad (2.32)$$

ile verilir (Fox 2001).

Burada u_i ilk banttaki uyumlu zarf fonksiyonu, u_f son banttaki uyumlu zarf fonksiyonu, V normalizasyon hacmi, k_i ve k_f ve ilk ve son seviyelerdeki dalga vektörleridir (Fox 2001).

Denklem 2.27'de 2.30 pertürbasyon etkisi ve 2.31 ve 2.32 dalga fonksiyonları yerine yazılırsa

$$M = \frac{e}{V} \int u_f^*(\vec{r}) e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} (\vec{\mathcal{E}}_0 \cdot \vec{r} e^{\pm i\vec{k} \cdot \vec{r}}) u_i(\vec{r}) e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} d^3r \quad (2.33)$$

elde edilir. Burada integral sınırları tüm kristal boyuncadır. Bu ifade momentum korunumu ve Bloch Fonksiyonları kullanılarak basitleştirilebilir. Momentum korunumu elektronun kristal momentumundaki değişimin foton momentum değişimine eşit olması gerektiğini ifade eder. Böylece

$$\hbar k_f - \hbar k_i = \pm \hbar k \quad (2.34)$$

yazılır (Fox 2001).

Denklem 2.33 eşitliğindeki faz faktörünün sıfır olması gerektiğini ifade eden bir eşitliktir. Eğer faz faktörü sıfır olmaz ise bu durumda kristal içindeki birim hücreler birbirleri ile uyumsuz olup bu halde integral toplamı sıfır olmayacaktır. Bu iki kabullenme sonucunda birim hücreler aynı fazda ve eşit oldukları için bu integral, tüm kristal üzerinde aynı birim hücrelere ayrılabilir, ve böylece aşağıdaki eşitliği yazılabilir (Fox 2001).

$$|M| \propto \int_{\text{birim hücre}} u_i^*(\vec{r}) x u_f(\vec{r}) d^3r \quad (2.35)$$

Burada eksenler, ışığın polarize olduğu x eksenini boyunca tanımlanabilir. Bu matris elementi geçişin elektrik dipol momentini verir. Bunun değerlendirilebilmesi için u_i ve u_f zarf fonksiyonlarının bilinmesi gerekir. Bu fonksiyonlar her bir atom bileşeninin atomik orbitallerinden türetilir ve her bir numune için ayırt edici özellik olarak düşünülmelidir (Fox 2001).

2.34 eşitliğinde ifade edilen momentum korunum şartı elektron ve foton dalga vektörlerinin büyüklükleri alınarak daha da basitleştirilebilir. Foton dalga vektörü

$k = \frac{2\pi}{\lambda}$ olup burada λ fotonun dalga boyudur. Optiksel frekans fotonları yaklaşık

$k = 10^7 m^{-1}$ değerine sahiptir. Bununla birlikte elektron dalga vektörleri daha büyüktür, çünkü elektron dalga vektörleri Brillouin zonunun büyüklüğü ile ilgili

olup $\frac{\pi}{a}$, ya eşittir. Burada a birim hücre boyutudur ve $a \cong 10^{-10} m$ olduğu için

foton dalga vektörü bir Brillouin zonunun büyüklüğünden çok daha küçüktür. Bu

yüzden 3.10 eşitliğinde elektron momentumu ile karşılaştırıldığında, foton momentumu ihmal edilebilir, böylece

$$k_f = k_i \quad (2.36)$$

olur.

Bu yüzden direk bir optiksel geçiş elektronun dalga vektöründe ihmal edilebilir bir değişikliğe neden olmaktadır. Bu yüzden Şekil 2.10.1'de elektronun E-k diyagramında soğurma işlemi düşey ok ile gösterilmiştir (Fox 2001).

2.26 eşitliğinde görülen $g(\hbar\omega)$ ifadesi foton enerjisinde hesaplanan ortak seviye yoğunluğudur. Seviye yoğunluk fonksiyonu ise bantlar içerisinde seviyelerin yayılımını tanımlar. Etkin seviye yoğunlukları sürekli bantlar içinde uzanan hem ilk hem de son elektron seviyeleri için hesaplanır. Bir bant içindeki elektronlar için seviye yoğunluklarının birim hücre başına düşen enerji oranı

$$g(E) : g(E)dE = 2g(k)dk \quad (2.37)$$

ifadesi ile verilir. Burada $g(k)$ momentum uzayında seviye yoğunluğudur, 2 çarpanı elektronun iki farklı spine ve her bir spin için ayrı bir k seviyesine sahip olduğu için gelir (Fox 2001).

$$g(E) = \frac{2g(k)}{dE/dk} \quad (2.38)$$

Burada dE/dk bant diyagramında E-k dispersiyon eğrisinin gradyentidir. $g(k)$, k uzayında k ve k+dk yarıçaplı yarıçaplı kabuğun hacim artışında k seviyelerinin

sayısı hesaplanarak bulunur. Bu k uzayının birim hacim başına seviyelerinin sayısına eşittir, $1/2\pi^3$ hacimdeki değeri ise $4\pi k^2 dk$ hacim artışıyla elde edilir ve böylece $g(k)$:

$$g(k)dk = \frac{1}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk \quad (2.39)$$

$$g(k) = \frac{k^2}{2\pi^2} \quad (2.40)$$

ile verilir (Fox 2001).

Eğer numunenin bant yapısından E ile k arasındaki ilişki bilinirse $g(E)$, 2.38 eşitliği kullanılarak hesaplanabilir. m^* kütle ile parabolik banttaki elektronlar için

$$g(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \quad (2.41)$$

ile verilir. Bu standart formül sadece serbest elektronlar içindir, fakat serbest elektronlar için m^* 'ın yerine m_0 alınması gerekir (Fox 2001).

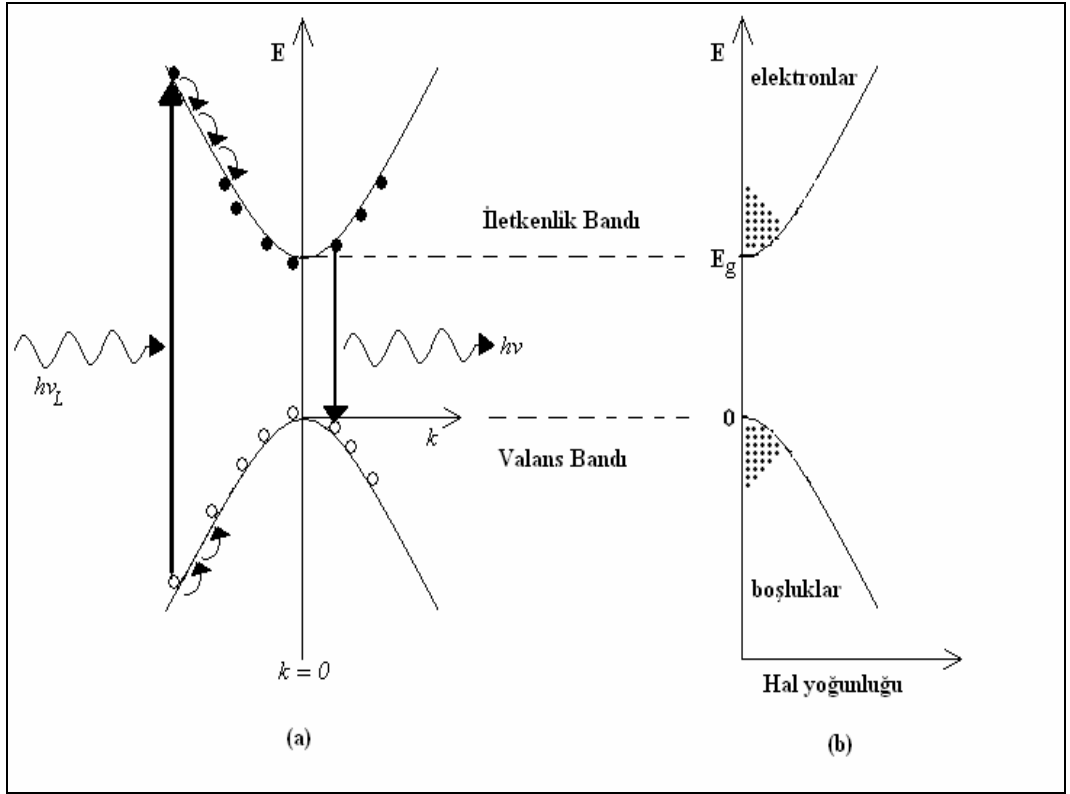
Sonuç olarak etkin seviye yoğunluk faktörü, E_i ve E_f bant yapısı boyunca $\hbar\omega$ ile ilişkili olduğunda $g(E)$ 'den bulunabilir. Bir katıdaki atom yoğunluğu oldukça büyüktür, dolayısıyla seviye yoğunluk faktörü ve bununla uyumlu olarak geçiş oranı da oldukça yüksek olabilmektedir. Bir katıdaki direk soğurma katsayısı α için genellikle bulunan değer 10^6 - 10^8 m^{-1} arasındadır. Burada elde edilen sonuçlar kristal katılarda bantlar arası geçişler için uygulanabilir genel sonuçlardır (Fox 2001).

2.11. Yarıiletkenlerde Fotolüminesans (PL)

Fotolüminesans: Yüksek enerjili bir fotonun soğrulduktan sonra tekrar ışık yayılması olayıdır (Fox 2001).

2.11.1. Uyarılma ve durulma

Direk bant yapılı bir malzemede gerçekleşen PL işlemi Şekil 2.11.1'de gösterilmektedir (Fox 2001).



Şekil 2.11.1. Direk bant yapılı bir malzemede gerçekleşen PL

Bir lazer ya da ışık kaynağından çıkıp malzeme tarafından soğrulan fotonlar, iletkenlik bandında elektronları ve valans bandında holleri oluşturmaktadır. Bu durum, ışık kaynağından ν_L frekansıyla gelen fotonun enerjisinin $h\nu_L$ 'nin, E_g 'den (yasak enerji aralığı) büyük olmasıyla gerçekleşebilir (Fox 2001).

İletkenlik bandına uyarılan elektronlar çok uzun süre burada kalamazlar. Çünkü enerjilerini hızlı bir biçimde fonon yaymak suretiyle kaybederler. Bu işlem, Şekil 2.11.1.a'da iletkenlik bandındaki basamaklı geçişler olarak gösterilmektedir. Her geçiş, korunum yasalarını doğrulayan bir enerji ve momentuma sahip olan yayılımına atfedilir. Pek çok katıda oluşabilen elektron-fonon çifti çok güçlüdür ve bunların ayrılması 100 fs (10^{-13}) kadar bir kısa sürede gerçekleşir. Bu süre nanosaniye ölçeğinde olan ışımalı hayat süresinden çok küçüktür. Bu durum, elektronların iletkenlik bandının minimumundan kopup foton yaymasına kadar devam etmektedir. İletkenlik bandında meydana gelen bu olaylar valans bandında bulunan holler için de geçerlidir (Fox 2001).

Optiksel olarak uyarılmış elektronların ve hollerin bulundukları bantlardaki dağılımı, Fermi-Dirac istatistiği ile hesaplanabilir. Elektronların toplam yoğunluğu N_e , ışık kaynağının gücü ile belirlenebilir ve bu değer aşağıdaki eşitliği doğrulamaktadır (Fox 2001).

$$N_e = \int_{E_g}^{\infty} g_c(E) f_e(E) dE \quad (2.42)$$

Burada $g_c(E)$ değeri iletkenlik bandındaki hal yoğunluğu ve $f_e(E)$ değeri de elektronlar için Fermi-Dirac dağılımıdır (Fox 2001).

$$g(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_g)^{1/2} \quad (2.43)$$

Sıcaklığın fonksiyonu olarak $f_e(E)$ değeri

$$f_e(E) = \left[\exp \left(\frac{E - E_f^c}{k_B T} \right) + 1 \right]^{-1} \quad (2.44)$$

eşitliği ile verilir. c simgesi, iletkenlik bandındaki elektronların Fermi seviyesini göstermek için eklenmektedir. Bazı durumlar için elektronların ve hollerin farklı Fermi seviyeleri olması nedeniyle c simgesi burada gösterilmiştir (Fox 2001).

2.42, 2.43, 2.44 ifadelerinden

$$N_e = \int_0^\infty \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \left[\exp \left(\frac{E - E_f^c}{k_B T} \right) + 1 \right]^{-1} dE \quad (2.45)$$

ifadesi elde edilir (Fox 2001).

E_f^c değeri, iletkenlik bandına yakın olan kısma göre hesaplanabilir. Aynı yolla valans bandında bulunan holler için N_h değeri,

$$N_h = \int_0^\infty \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \left[\exp \left(\frac{E - E_f^v}{k_B T} \right) + 1 \right]^{-1} dE \quad (2.46)$$

yazılabilir. Burada $E=0$ değeri valans bandının üst noktası için geçerlidir ve N_e ile N_h değeri, foton yoluyla uyarılan elektronların ve hollerin sayısının aynı olması nedeniyle birbirine eşittir (Fox 2001).

M , molarite olmak üzere,

$$M = \frac{n}{V}, \quad (\text{birim hacim başına mol sayısı}) \quad (3.1)$$

$$n = \frac{m}{M_A}, \quad (\text{birim molekül başına kütle miktarı}) \quad (3.2.)$$

3.1 ve 3.2 ifadelerinden

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

ifadesi elde edilir. Denklem 3.3 ile 0,1 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın 100 ml çözelti için kütle miktarı 2,9734 g bulunmuştur.

$$M_{A(\text{Zn})} = 65,39g$$

$$M_{A(\text{N})} = 14g$$

$$M_{A(\text{O})} = 16g$$

$$M_{A(\text{H})} = 1g$$

(3.4)

0,1 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ için bulunan kütle değeri şekilde gösterildiği gibi hassas terazide ölçülmüştür.



Şekil 3.3. Hassas terazi ile 0,1 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ kütle ölçümü.

3.3. Büyütme Parametreleri

Elektrokimyasal yolla büyütülen numunelerin, büyütme parametreleri aşağıdaki Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Elektrokimyasal olarak büyütülen numunelerin büyütme parametreleri

ZnO No	Çözücü ödirenci (MOhm.cm)	Zn(NO ₃) ₂ +6H ₂ O miktarı (Molarite, M)	PH	Sıcaklık (T, °C)	Potansiyel (V, Volt)	Büyütme süresi (t, dk)
1	17,8	0,1	5,0	65	-0,72	35
2	17,8	0,1	5,0	65	-0,72	38
3	18,0	0,1	5,0	65	-0,75	60
4	17,8	0,1	5,0	65	-0,80	30
5	17,8	0,1	5,0	65	-0,81	50
6	17,0	0,1	5,0	65	-0,82	30
7	17,1	0,1	5,0	65	-0,85	30
8	17,3	0,1	5,0	65	-0,90	60
9	10,0	0,1	5,0	65	-0,95	60
10	18,0	0,1	5,0	65	-1,00	60
11	18,2	0,1	5,0	65	-1,05	60
12	18,0	0,1	5,0	65	-1,10	60

Elektrokimyasal olarak ZnO büyütme işlemlerinde, mümkün olduğu kadar kristal oluşumuna etki eden parametrelerin bir kısmı sabit tutulup diğerleri belirli adımlarla değiştirilmiştir. Bu parametreler aşağıda verilmiştir.

a) Çözücü özdirenci: Çözücü olarak kullanılan deiyonize suyun özdirenç değeri, reaksiyon esnasında istenmeyen iyonların rol almaması için mümkün olduğu kadar yüksek tutulmaya çalışılmıştır.

b) Elektrolit Miktarı: Yapılan tüm büyütme işlemlerinde, hem çözücü miktarı (100 ml) hem de elektrolit miktarı (0,1 M Zn(NO₃)₂+6H₂O) sabit tutulmuştur.

c) pH: Saf su ortamında H^+ iyonlarını artıran maddelere asit, $(OH)^-$ iyonlarını artıran maddelere de baz denmektedir. Bu özellik nedeniyle deiyonize su ortamında bulunan iyon derişimini sabit tutmak için pH değerinin tüm büyütme işlemlerinde sabit bir değerde tutulmasına çalışılmıştır.

d) Sıcaklık: Çözünürken dışarıdan ısı alan maddelerin çözünürlüğü sıcaklık artışıyla artmaktadır. Bu nedenle çözeltinin sıcaklık değeri yüksek fakat belli bir değerde ($65^{\circ}C$) tutulmuştur.

e) Potansiyel: Elektrokimyasal olarak ZnO büyütme işlemlerinde, esas olarak kristal yapısının uygulanan potansiyelle değışimi gözlenmek istenmiştir. Bu nedenle potansiyel değeri $-0,72$ V ile $1,1$ V arasında değıştırılmıştır.

f) Karşıt Elektrot: Tüm büyütme işlemlerinde karşıt elektrot olarak Zn elektrodu kullanılmıştır.

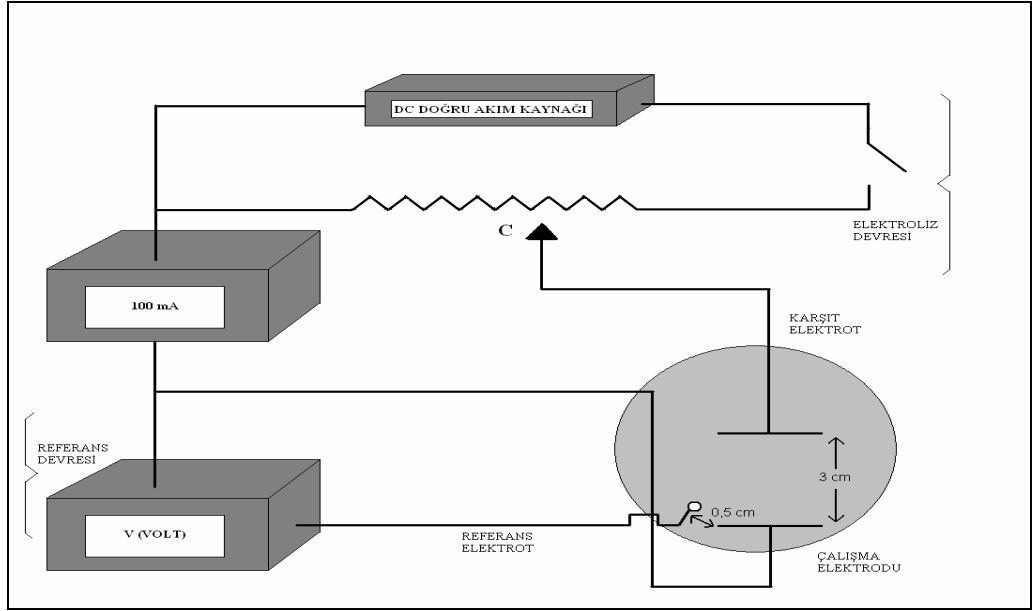
g) Oksijen: Oksijen tüpü ile harici olarak çözelti kabına saf oksijen gazı verilmiştir. Bu parametre Zn elektrodunun elektroliz işlemi esnasında çözeltiye karışıp verilen oksijenle birleşerek ZnO oluşumuna katkı sağlayabilmesi için dikkate alınmıştır (Yoshida *et al.* 2004).

3.4. Deneysel Metodlar

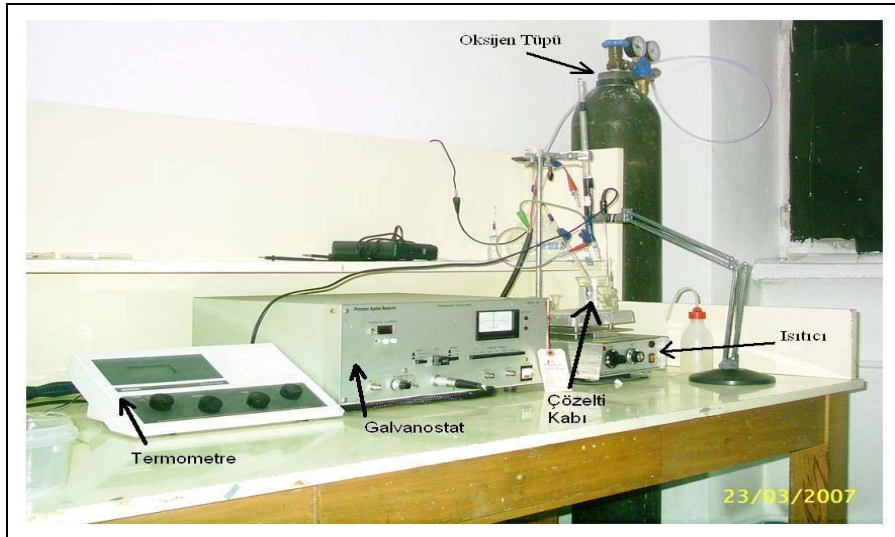
3.4.1. Elektrokimyasal büyütme

Büyütme öncesi yapılan numune işlemlerinden sonra, Şekilde gösterilen Perkin Elmer marka, model 363 Potansiyostat / Galvanostat ile Elektrokimyasal olarak ZnO üretimi gerçekleştirilmiştir. Kurulan bu sistemde, karşıt elektrot ile çalışma

elektrodu arasındaki mesafe, verimli bir büyütme elde etmek için 3 cm alınmıştır (Gu Z.H. and Fahidy *et al.* 1999).



Şekil 3.4. Elektrokimyasal büyütme deney sistemi (Güney 2006)



Şekil 3.5. ECD deney sistemi.

Elektrokimyasal büyütme işleminde çözeltide meydana gelen kimyasal reaksiyon ise şöyle gerçekleşmektedir.

Deiyonize suya bırakılan $Zn(NO_3)_2 + 6H_2O$ bileşiği Zn^{+2} ve NO_3^- iyonlarına ayrılmaktadır.



NO_3^- iyonları su ile birleşerek NO_2^- ve $(OH)^-$ iyonlarını oluşturur.

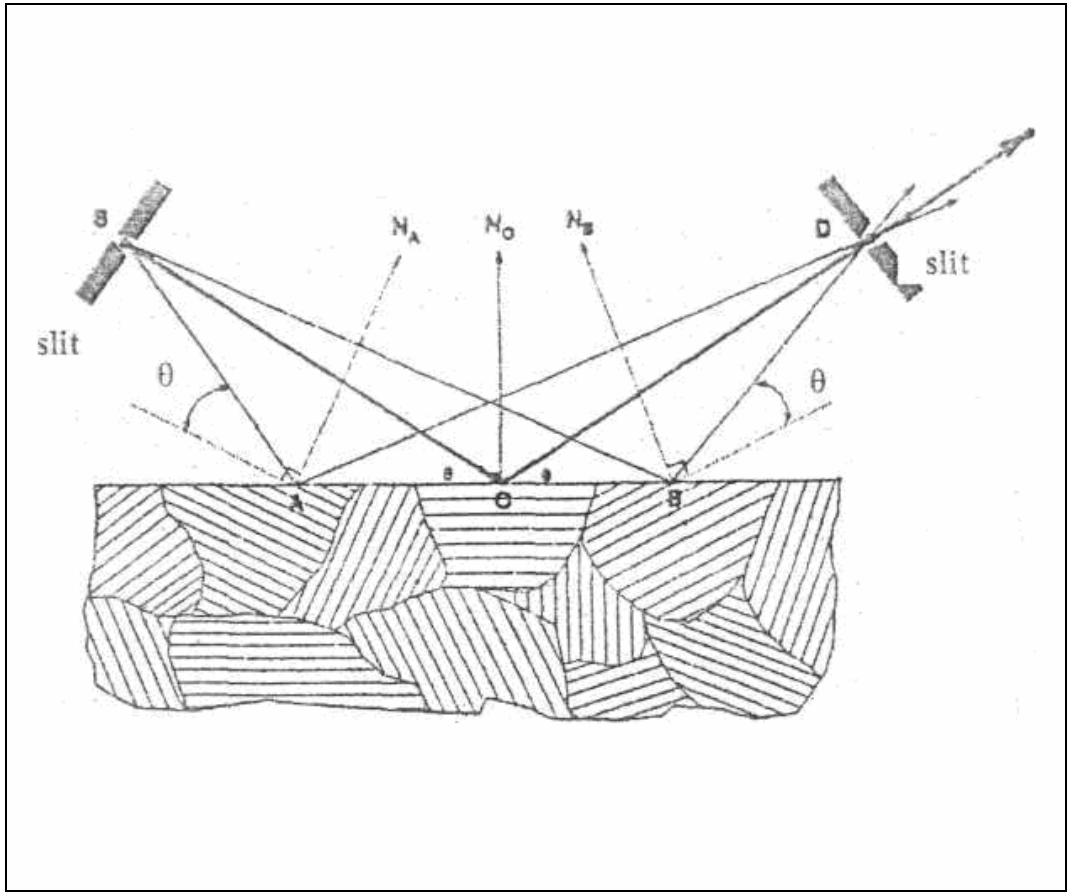


$(OH)^-$ iyonları da suda çözünen Zn^{+2} ile birleşerek $Zn(OH)_2$ 'i ve daha sonrada ZnO 'yu meydana getirir (Liu *et al.* 2005).



X-ışınlarının uygulama alanları için özet olarak şunlar söylenebilir.

- Tek kristal yönlenmesi,
- Çok kristalli yapılar,
- Kristal yapının tanımlanması,
- Kafes parametrelerinin tanımlanması,
- Düzenli ve düzensiz dönüşümler,
- Kimyasal analiz,
- Kalıcı gerilme analizi.



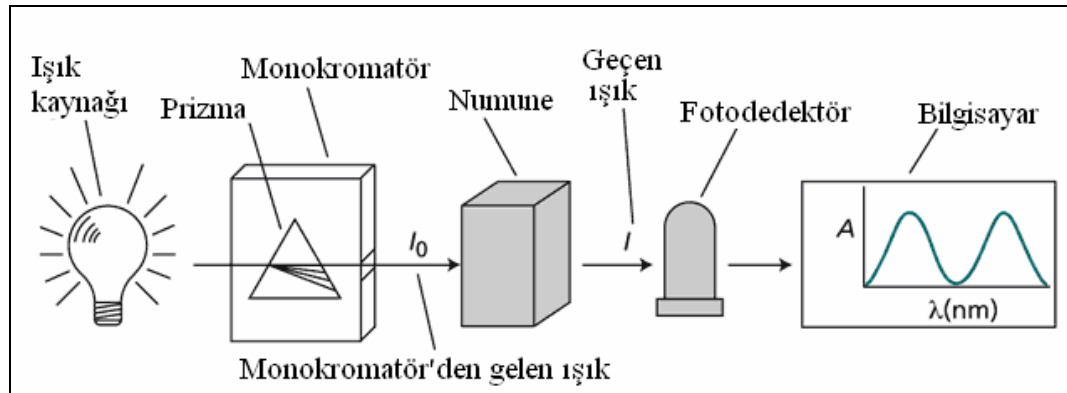
Şekil 3.7. Polikristal bir malzemenin paralel olan düzlemlerden yansıması.

Şekil 3.6 ile Şekil 3.7 birlikte değerlendirildiğinde, yansıyan X-ışınları için, sadece paralel olan düzlemlerden yansıyan X-ışınlarının D ile gösterilen yarıktan

geçtiği miktar dedektör tarafından sayılmaktadır. Bu mekanizma, kırınım ölçer üzerinde bulunan ve Şekil 3.7’de gösterilen gonyometre olarak belirtilen sistemin kendi etrafında dönmesi ile gerçekleşir. Dönme işlemi esnasında yapı içerisindeki tanelerde bulunan kristal kafesteki düzlemlerin normale paralel olduğu an, yansıyan X-ışınını dedektör toplamakta ve sistemdeki bir kısım elektronik çeviricilerde değerlendirilip elde edilen bilgiler bilgisayar ortamına aktarılmaktadır.

3.4.3. Soğurma ölçümleri ile optik özelliklerin tayini

Soğurma ölçümleri, oda sıcaklığında yaklaşık olarak ± 3 nm hassasiyete sahip Perkin Elmer UV-Visible Lambda 2S Spektrometre cihazı ile alınmıştır.

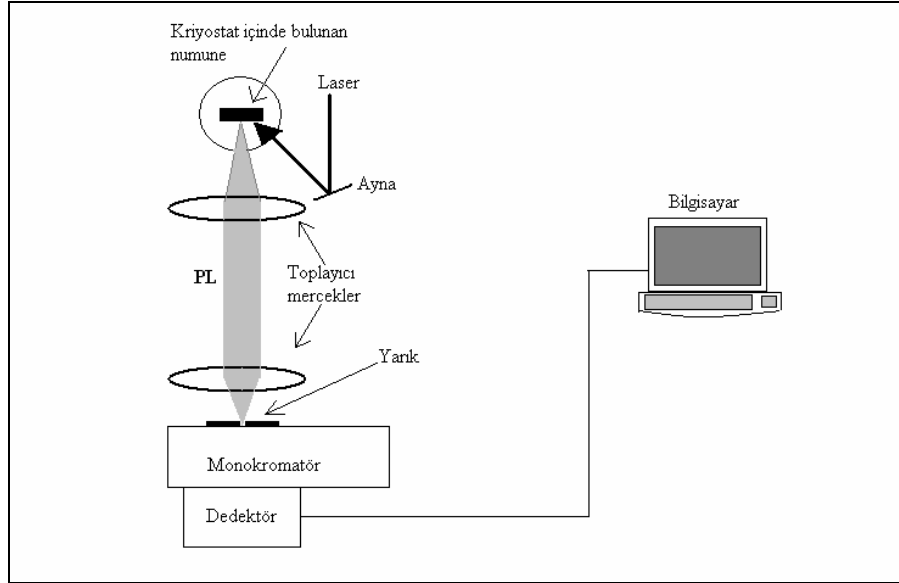


Şekil 3.8. Soğurma ölçümü deney sistemi (Taiz and Zeiger 2007)

Genel olarak bir soğurma ölçümü işleminde, ışık kaynağından çıkan ışınlar, içinde bir prizma bulunan monokromatörden geçerek numune üzerine düşürülür. Bu ışınların bir kısmı malzeme tarafından soğrulurken bir kısmı da malzemedan geçer. Malzemedan geçen ışınlar bilgisayar kontrollü bir fotodedektör tarafından kaydedilir.

3.4.4. Fotolüminesans (PL) ile optik özelliklerin tayini

PL ölçümleri, PTI TM3 Time Master Spektroflorometre cihazı ile alınmıştır.



Şekil 3.9. PL ölçümü deney sistemi

Genel olarak bir PL uygulamasında, kriyostat içinde bulunan numune, bant aralığından daha yüksek enerjiye sahip laser veya lambadan çıkan fotonlara maruz bırakılır. Numuneden gelen fotonlar ise toplayıcı merceklerden ve daha sonra yarıktan geçerek spektrometreye gelir. Yaptığımız çalışma da ise ışık kaynağı olarak Xenon lamba kullanılmıştır. Bilgisayar kontrollü dedektör ve monokromatör ile dalga boyunun bir fonksiyonu olarak emisyon ölçümleri kaydedilir. Fotolüminesans uyarma spektroskopisinde (PLE), uyarıcı dalga boyu sabittir ve emisyon dalga boyu taranmaktadır. Zamana bağlı fotolüminesans spektroskopisinde, bir pulse laser kullanılır ve her dalga boyuna karşılık gelen emisyon değerleri zamanın bir fonksiyonu olarak hızlı bir dedektör ile kaydedilir (Fox 2001).

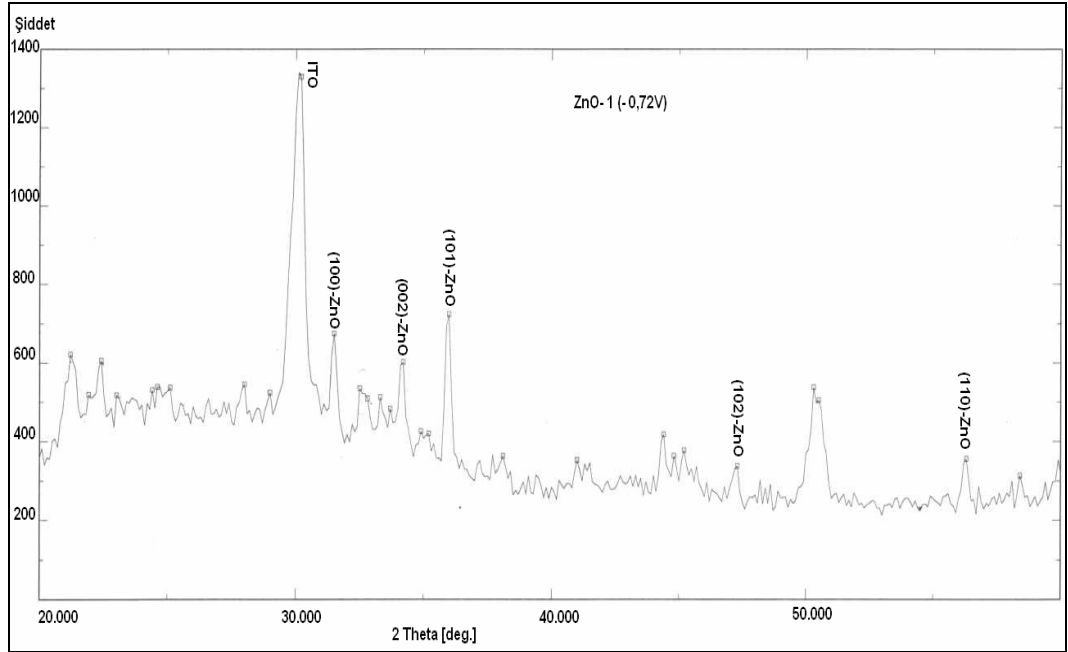
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. X-Işını Kırınımı Sonuçları

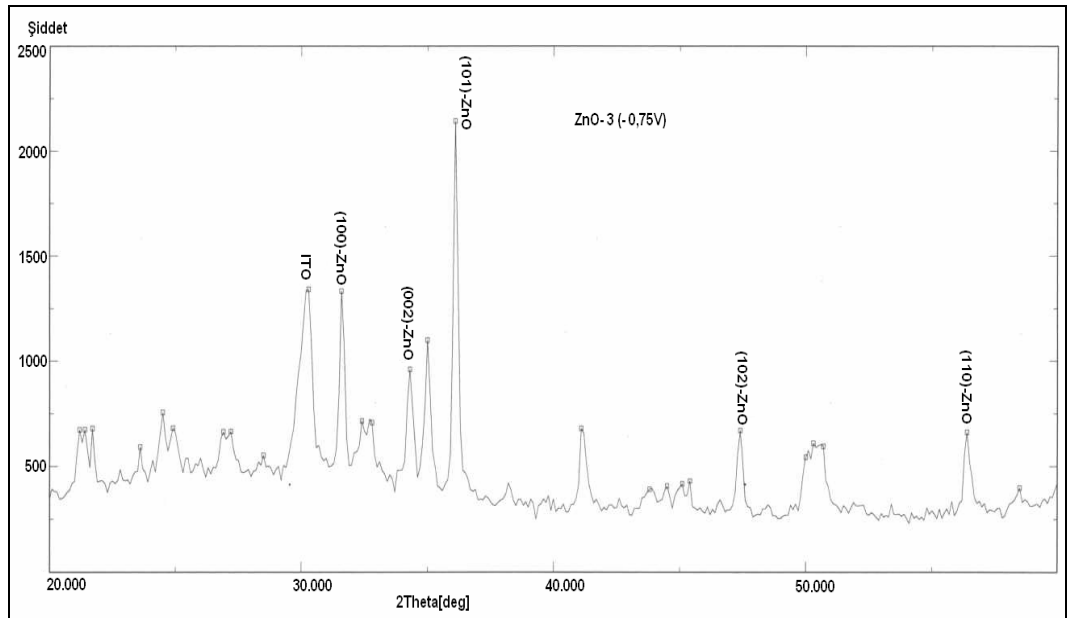
Bölüm 3’te verildiği şekliyle filmler katodik voltaja bağımlı olarak büyütülmüş ve filmlerin X-Işını kırınımı sonuçları alınmıştır. Alınan ölçüm sonuçları Şekil 4.1. ile 4.11. arasında verilmiştir. XRD spektrumunda elde edilen pikleri tayin edebilmek için yapılan çalışmalar dikkate alınmıştır ve ITO ve diğer piklere karşılık gelen açılar değeri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı piklere karşılık gelen 2θ değeri (Fahoume *et al.* 2006)

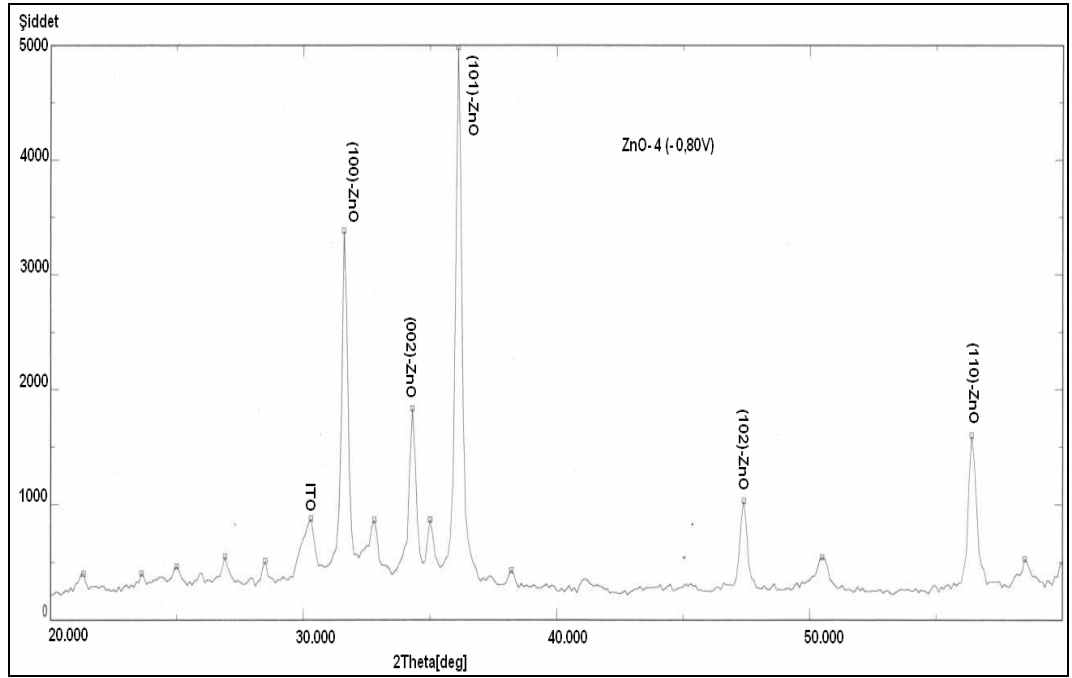
Pik Değerleri	2θ değeri
ITO	30,53
(100)	31,807
(002)	34,462
(101)	36,287
(102)	47,530
(110)	56,615



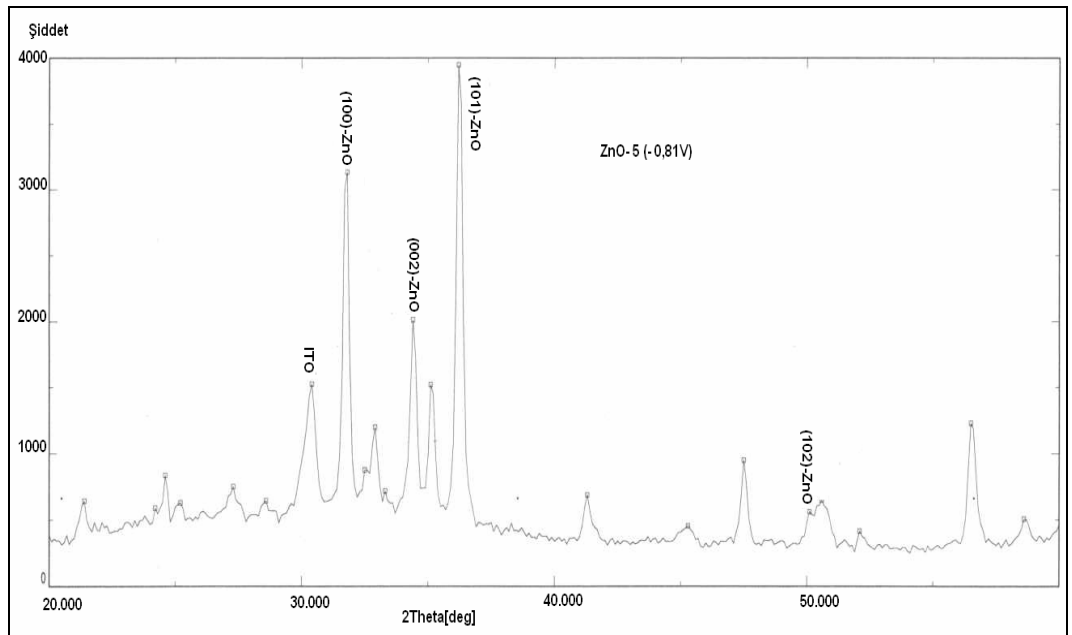
Şekil 4.1. -0,72 V katodik voltajla büyütülmüş ZnO'in XRD spektrumu



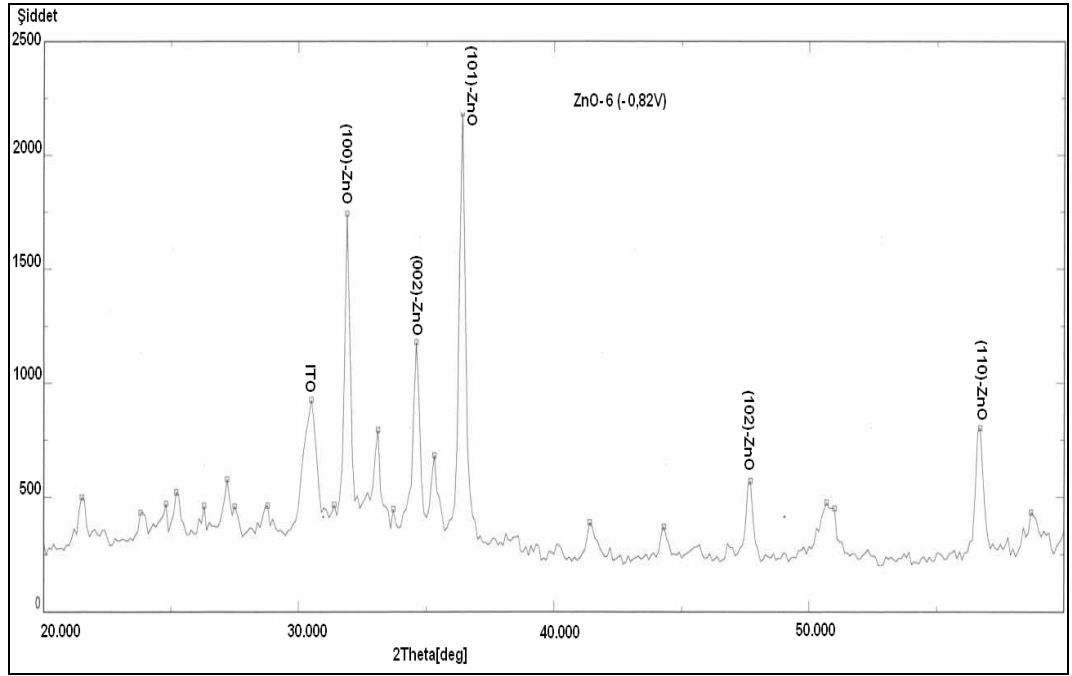
Şekil 4.2. -0,75 V katodik voltajla büyütülmüş ZnO'in XRD spektrumu



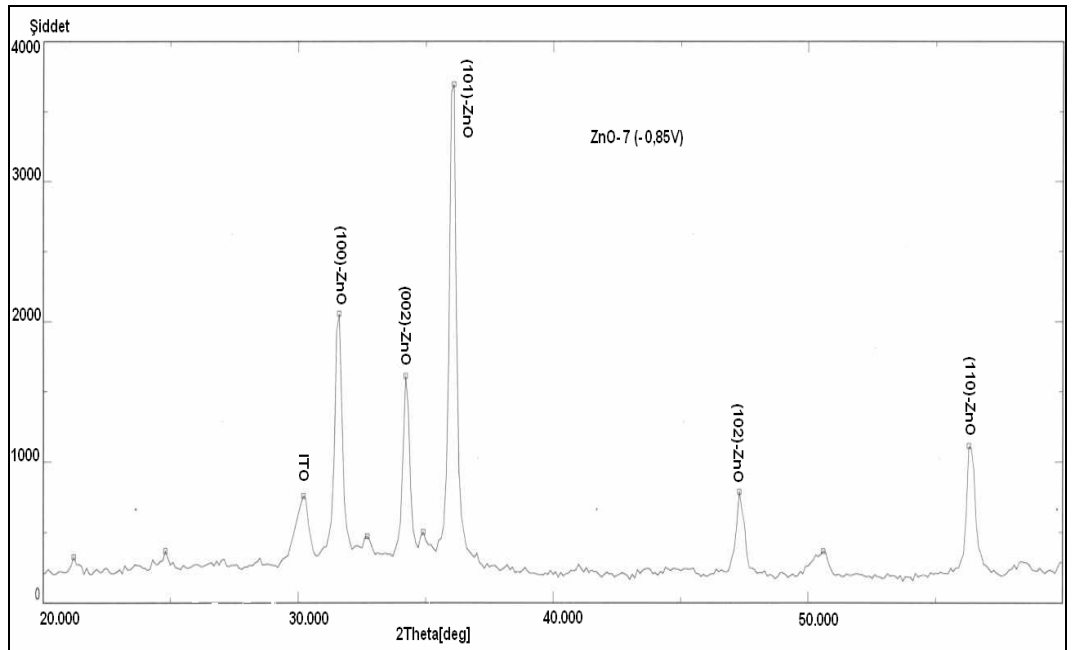
Şekil 4.3. -0,80 V katodik voltajla büyütülmüş ZnO'in XRD spektrumu



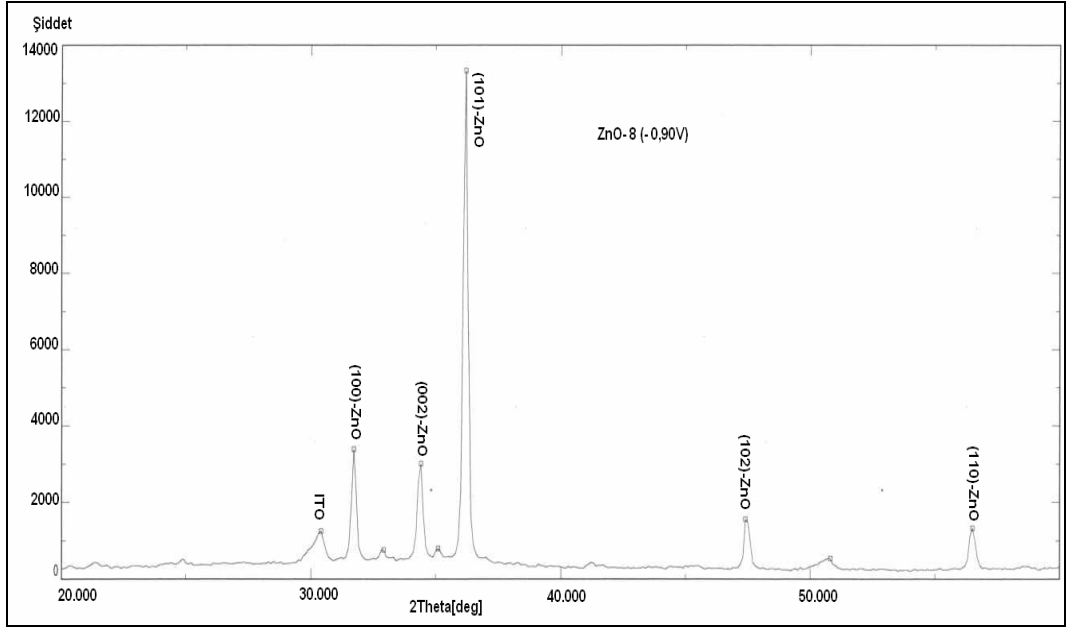
Şekil 4.4. -0,81 V katodik voltajla büyütülmüş ZnO'in XRD spektrumu



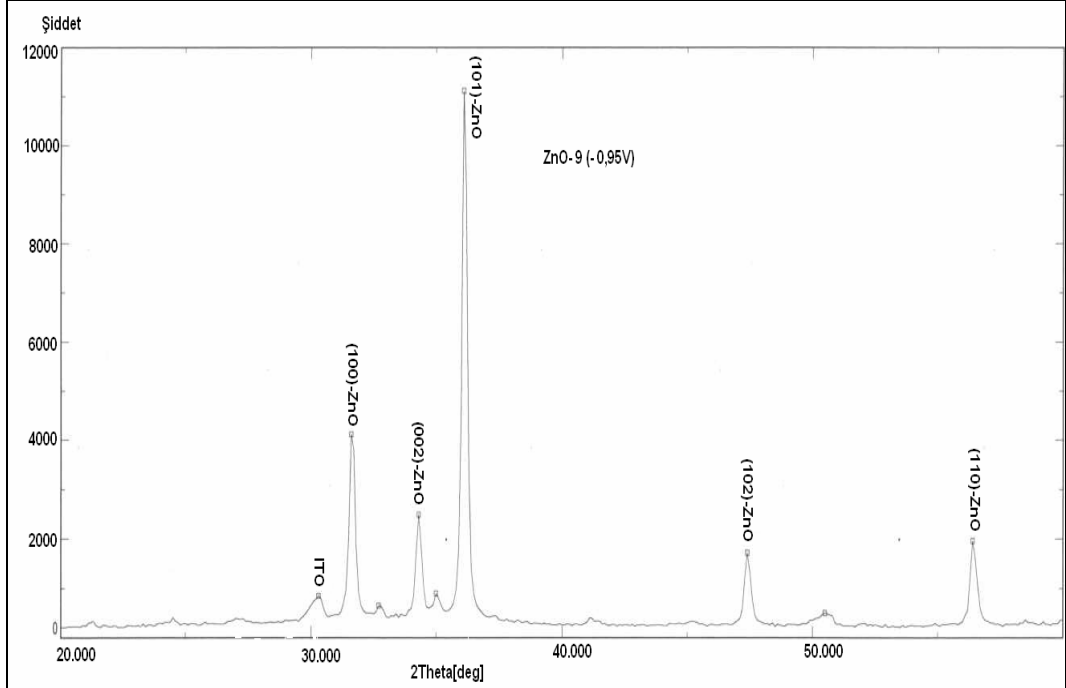
Şekil 4.5. -0,82 V katodik voltajla büyütülmüş ZnO'nin XRD spektrumu



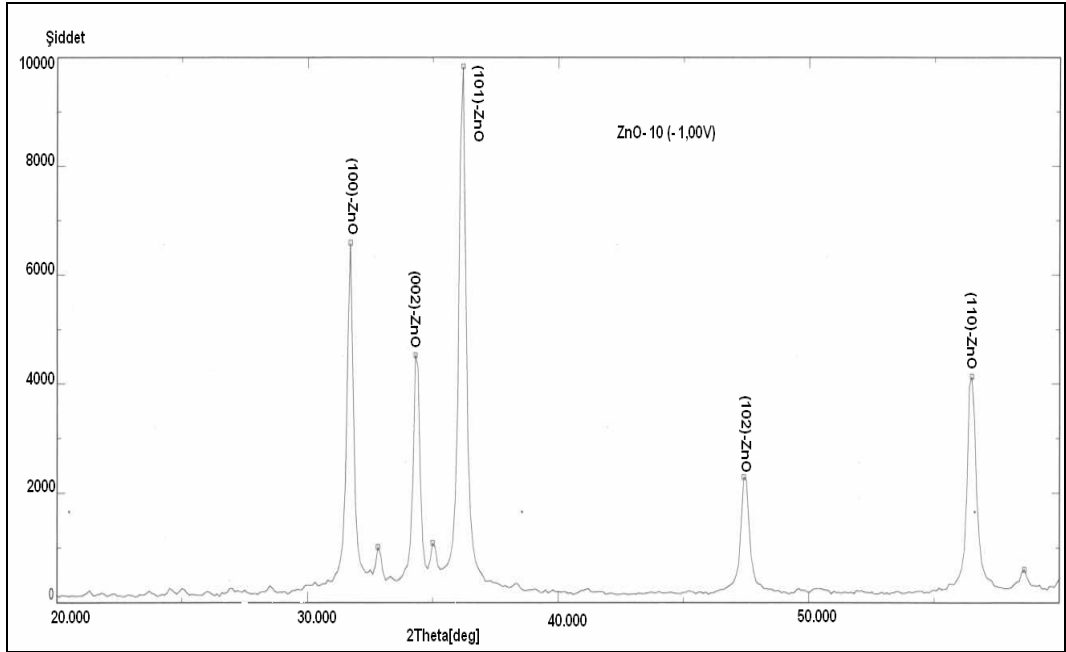
Şekil 4.6. -0,85 V katodik voltajla büyütülmüş ZnO'nin XRD spektrumu



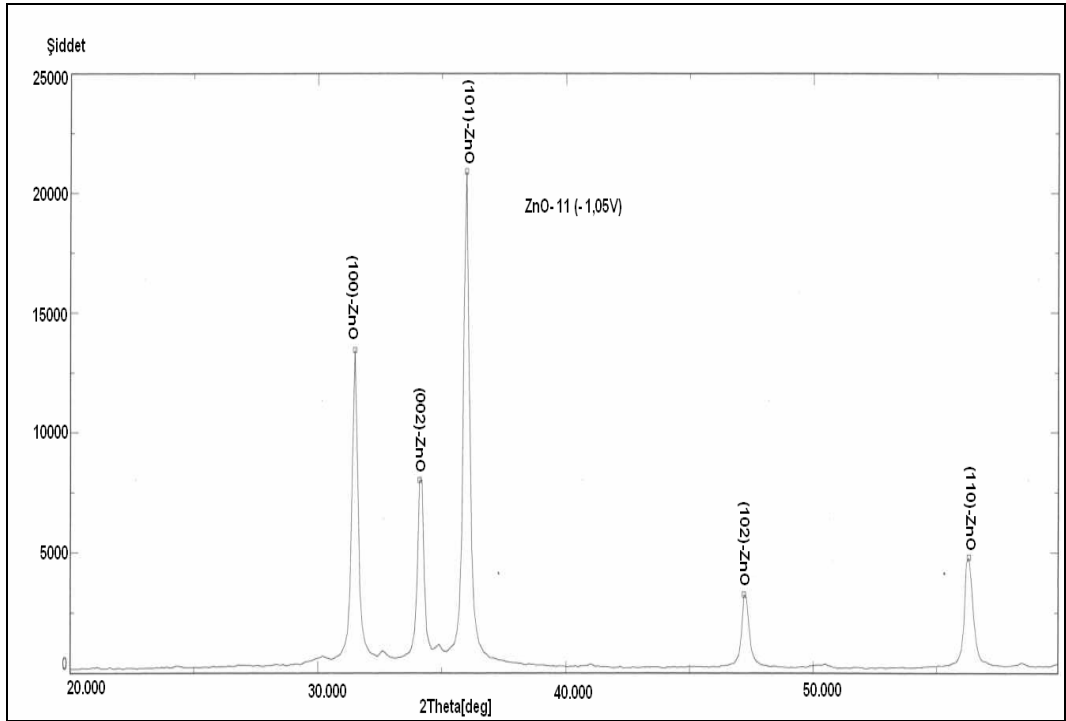
Şekil 4.7. -0,90 V katodik voltajla büyütülmüş ZnO'nin XRD spektrumu



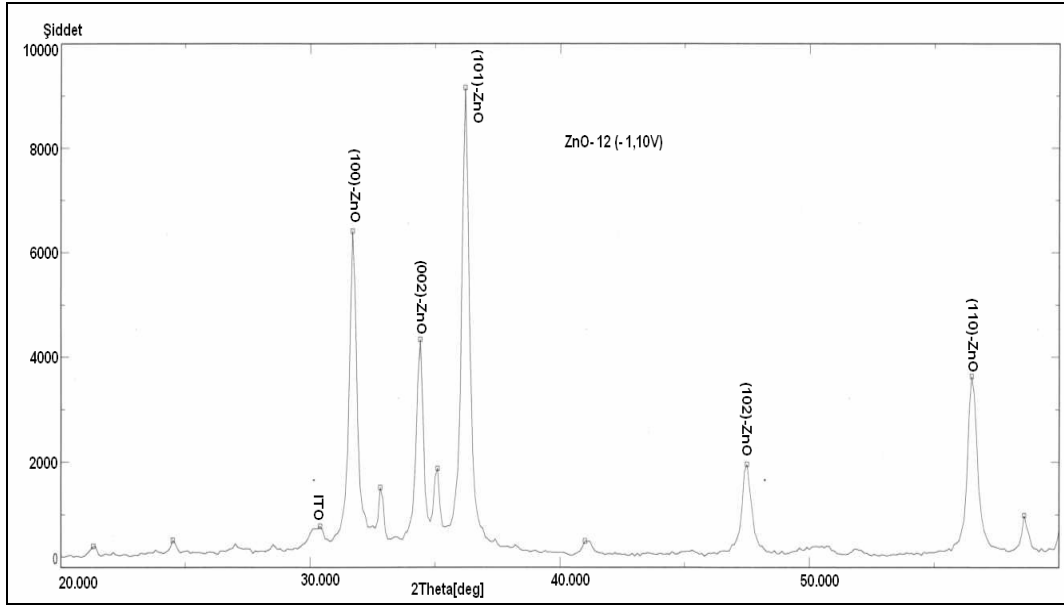
Şekil 4.8. -0,95 V katodik voltajla büyütülmüş ZnO'nin XRD spektrumu



Şekil 4.9. -1,00 V katodik voltajla büyütülmüş ZnO'nin XRD spektrumu



Şekil 4.10. -1,05 V katodik voltajla büyütülmüş ZnO'nin XRD spektrumu



Şekil 4.11. -1,10 V katodik voltajla büyütülmüş ZnO'nin XRD spektrumu

Genel olarak filmlerin (100), (002), (101), (102), ve (110) doğrultularında büyüdüğü JCPDS veritabanıyla belirlenmiştir. Belirlenen kristal doğrultuları şekiller üzerinde gösterilmiştir. XRD ölçümlerinde meydana gelen değişiklikler, (101) doğrultusuna ait parametrelerle incelenmiştir. Çizelge 4.2'de bu değişiklikler verilmiştir. Bu çizelgede verilen belirli parametreler sırası ile şunları ifade etmektedir:

D: Kristal büyüklüğü

d-value: Düzlemler arası mesafe

$$D = \frac{K * \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Hong et al. 2005}) \quad (4.1)$$

$$\beta = FWHM * \pi / 180 \quad (4.2)$$

$$K = 0,9 \quad (4.3)$$

$$\lambda = 1,54 \text{ \AA} \quad (4.4)$$

Çizelge 4.2. (101) doğrultusu için elde edilen katodik voltaja bağlı XRD parametreleri.

V (Volt)	Şiddet	2θ	FWHM	β	d- value	D (Å)
0,72	724	36,0	0,235	0,004099	2,4927	355,5148
0,72	809	36,2	0,235	0,004099	2,4794	355,8890
0,75	2143	36,1	0,235	0,004099	2,486	355,8890
0,8	4983	36,1	0,235	0,004099	2,486	355,8890
0,81	3947	36,2	0,235	0,004099	2,4749	355,8890
0,82	2184	36,4	0,353	0,006157	2,4662	237,17295
0,85	3694	36,1	0,235	0,004099	2,486	355,8890
0,9	13335	36,2	0,235	0,004099	2,4794	355,8890
0,95	11120	36,1	0,235	0,004099	2,486	355,8890
1	9834	36,2	0,235	0,004099	2,4794	355,8890
1,05	20903	36	0,235	0,004099	2,4927	355,51481
1,1	9159	36,2	0,353	0,006157	2,4749	236,92330

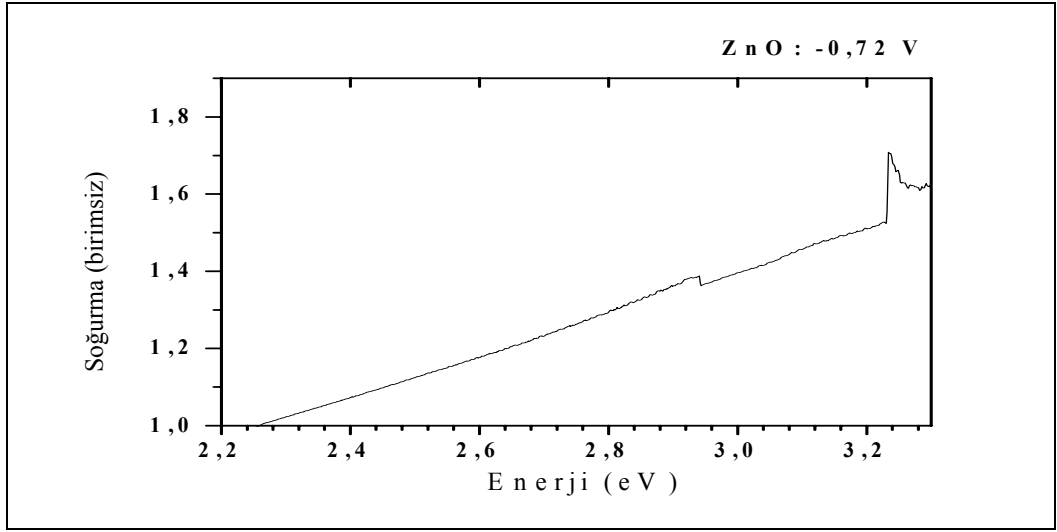
4.2. Soğurma Sonuçları

Katodik voltaja bağlı olarak büyütülen ZnO numunelerinin soğurma sonuçları oda sıcaklığında yaklaşık olarak ± 3 nm hassasiyete sahip Perkin Elmer UV-Visible Lambda 2S Spektrometre cihazı ile alınmıştır. ZnO' ya ait Soğurma – Enerji grafiklerini elde edebilmek için sırasıyla aşağıda verilen soğurma ölçümleri alınmıştır.

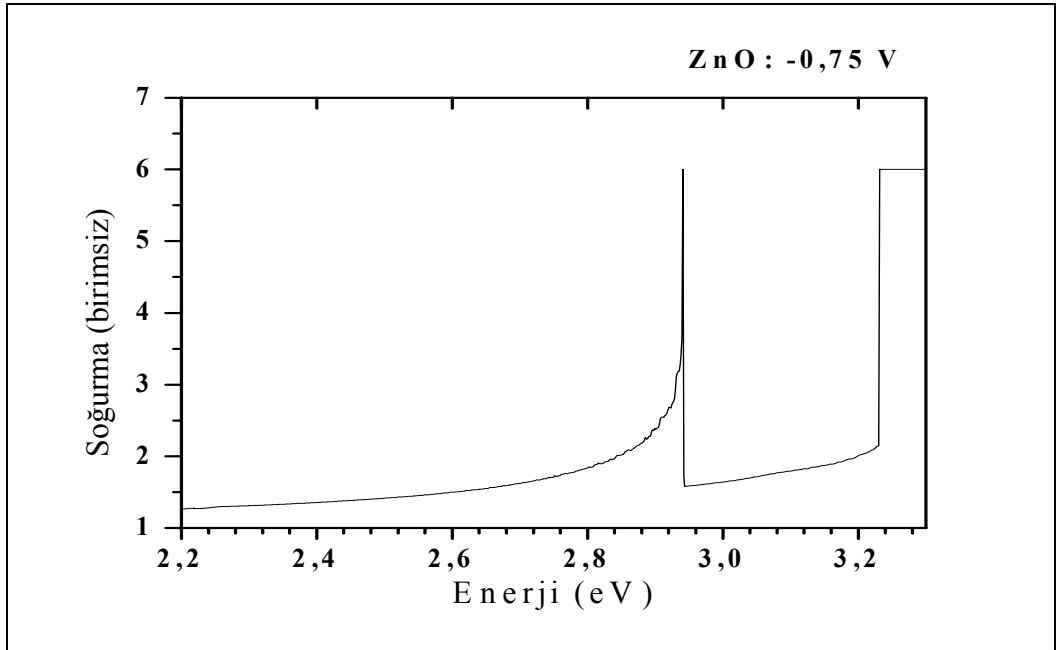
- Ölçüm cihazında bulunan havanın soğurma ölçümü

- ITO' nun soğurma ölçümü

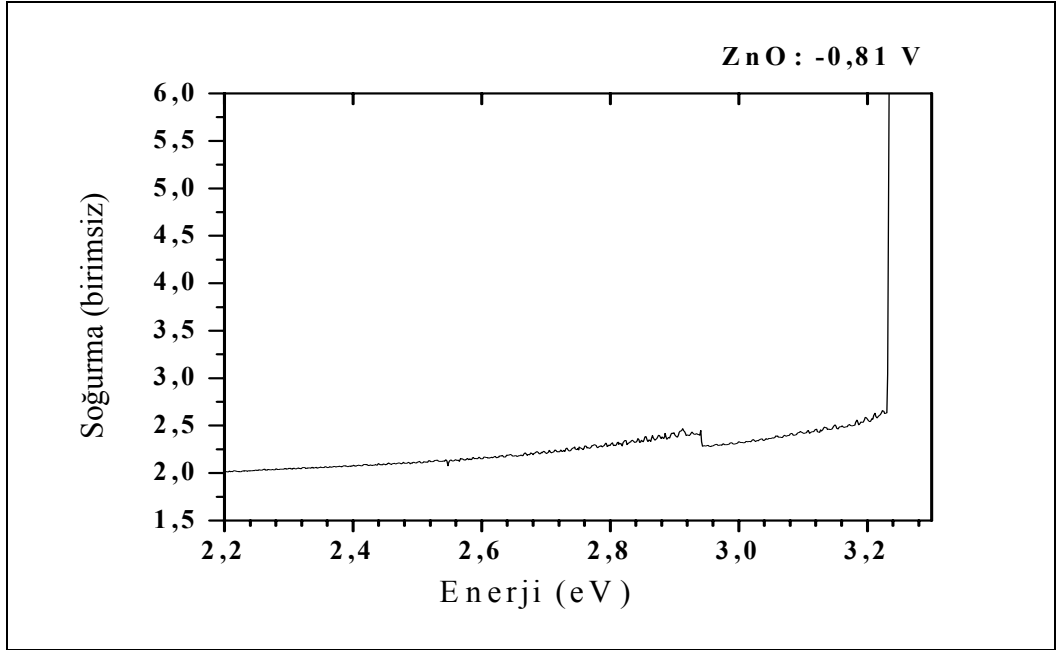
alındıktan sonra tüm ölçümlerde ITO referans alınarak ZnO' ya ait Soğurma – Enerji grafikleri elde edilmiştir. Bu grafikler Şekil 4.12. ile Şekil 4.18. arasında verilmiştir.



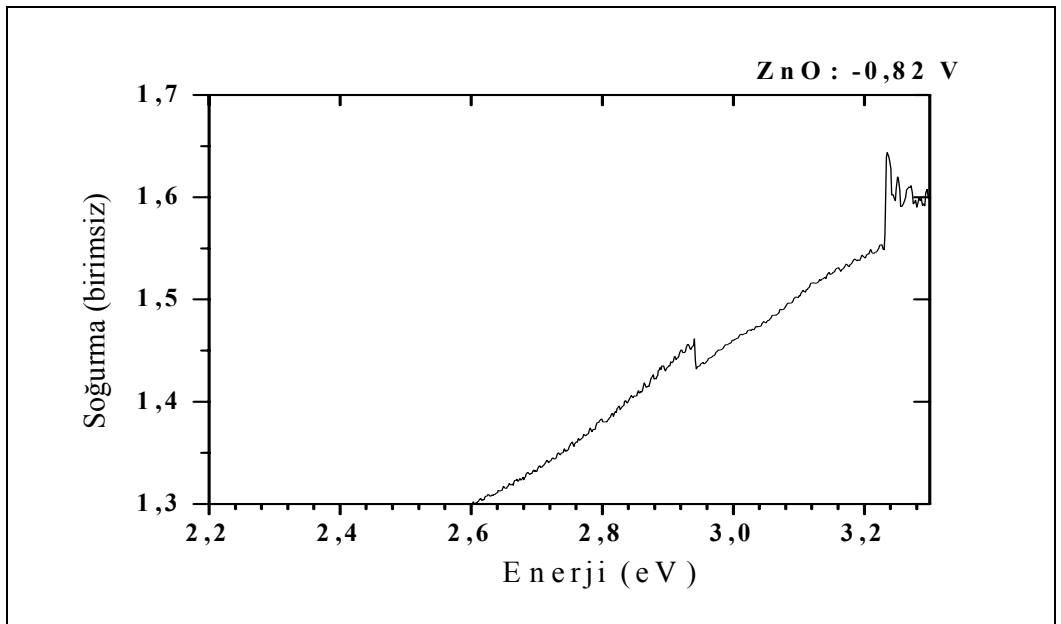
Şekil 4.12. -0,72 V katodik voltajla büyütülmüş ZnO'nun soğurma spektrumu



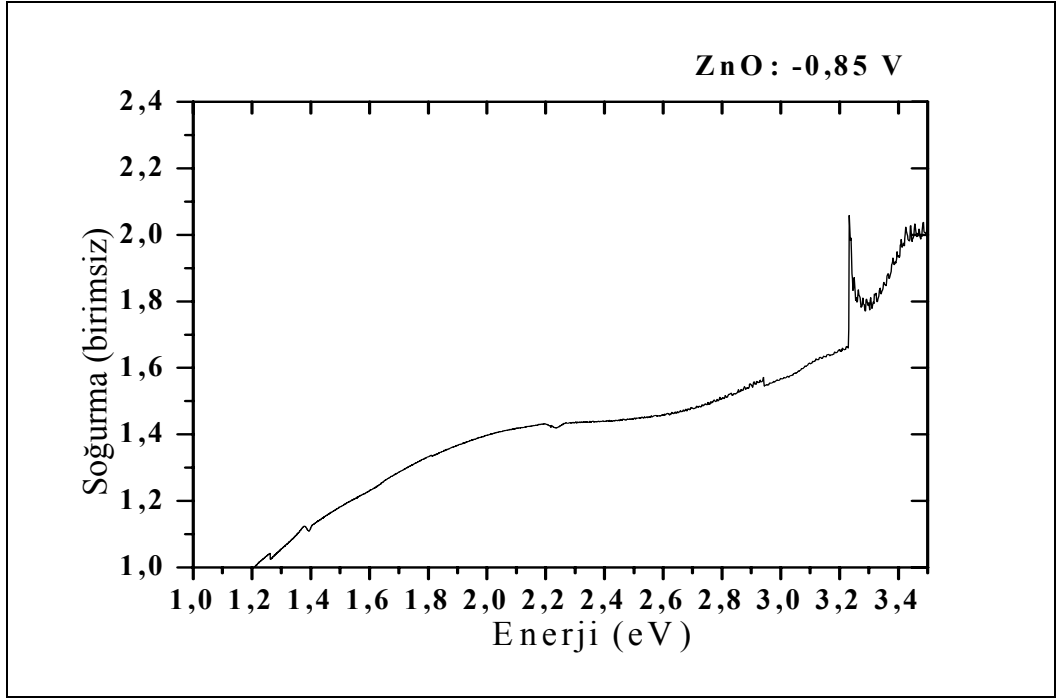
Şekil 4.13. -0,75 V katodik voltajla büyütülmüş ZnO'nun soğurma spektrumu



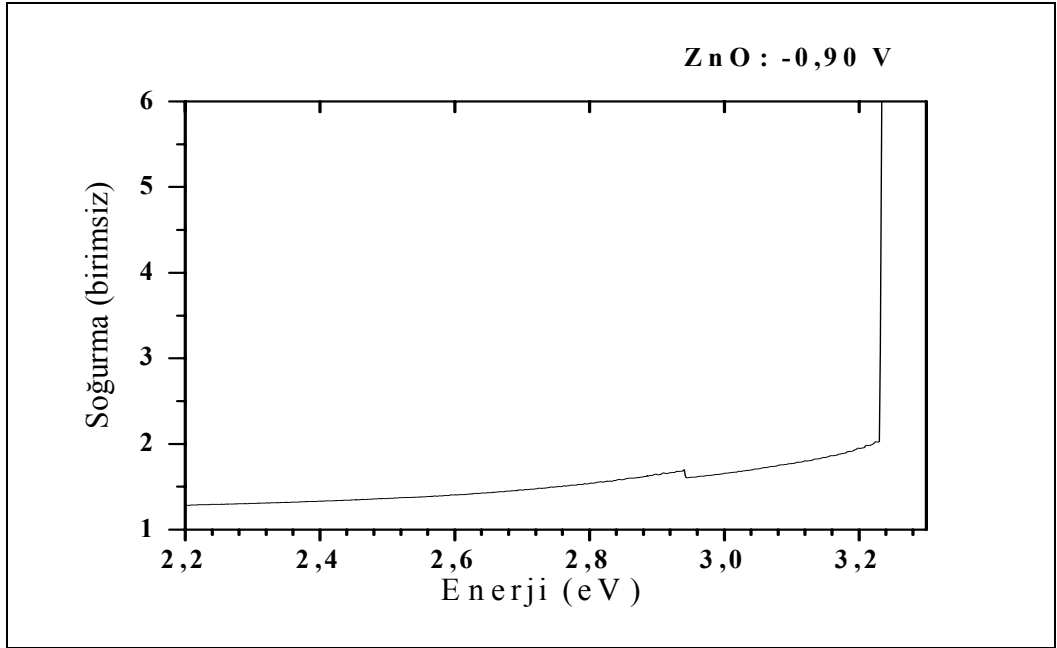
Şekil 4.14. -0,81 V katodik voltajla büyütülmüş ZnO'nun soğurma spektrumu



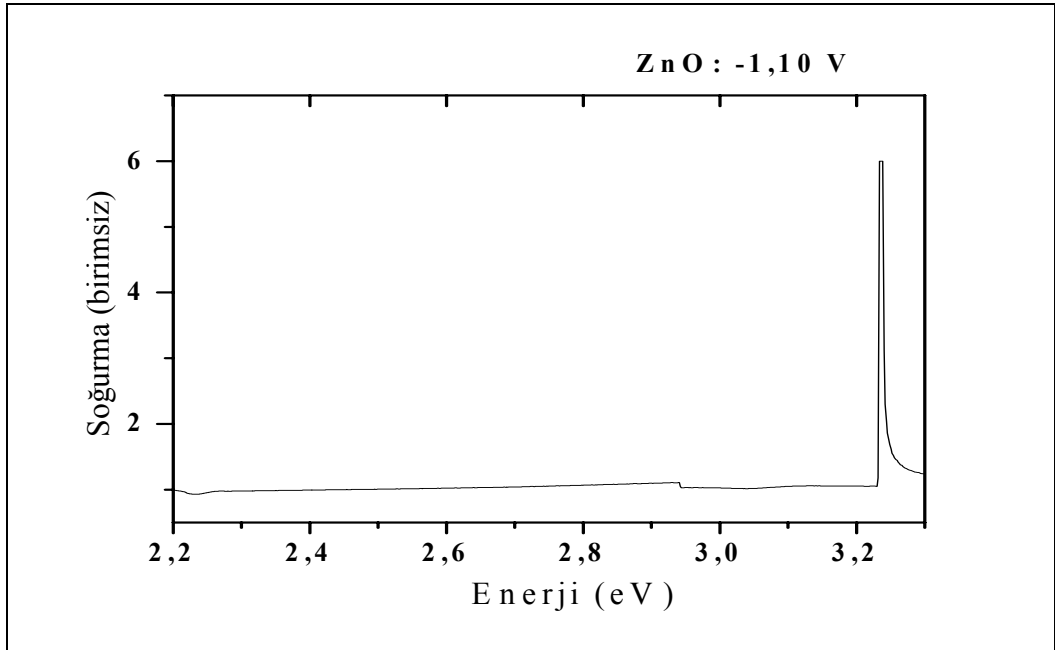
Şekil 4.15. -0,82 V katodik voltajla büyütülmüş ZnO'nun soğurma spektrumu



Şekil 4.16. -0,85 V katodik voltajla büyütülmüş ZnO'nun soğurma spektrumu



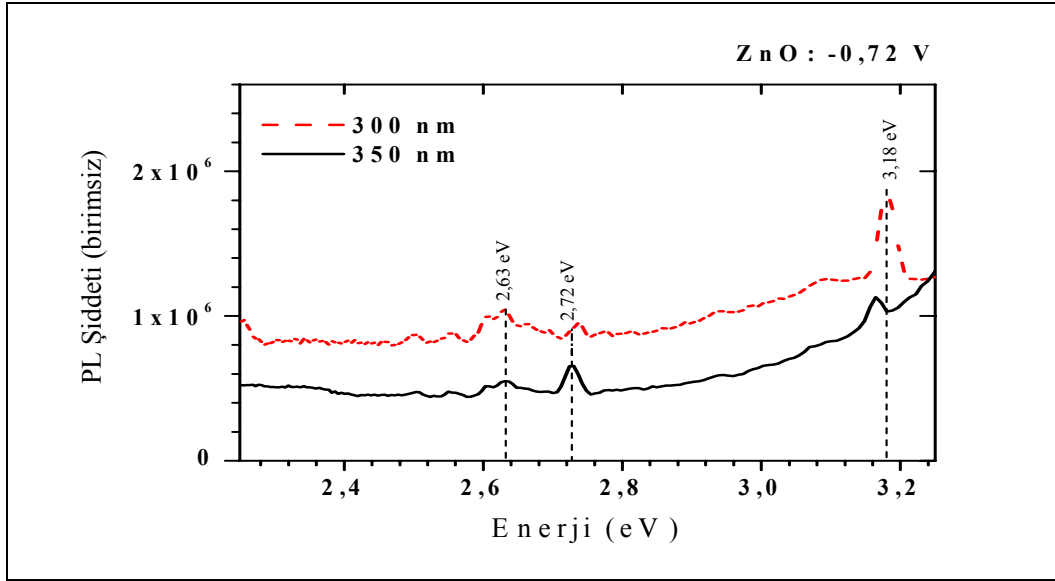
Şekil 4.17. -0,90 V katodik voltajla büyütülmüş ZnO'in soğurma spektrumu



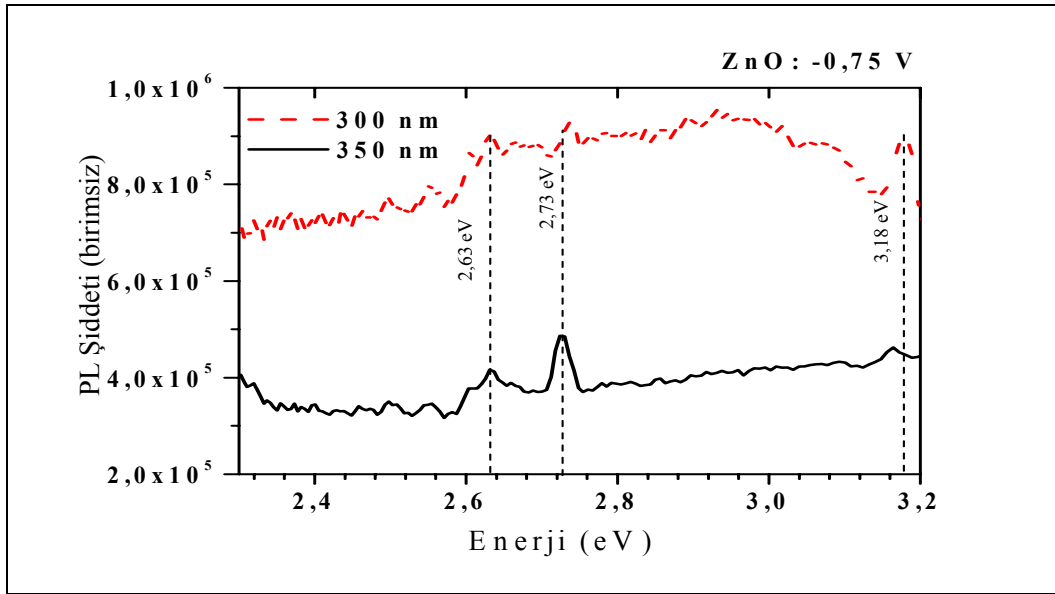
Şekil 4.18. -1,10 V katodik voltajla büyütülmüş ZnO'nun soğurma spektrumu

4.3. Fotolüminesans (PL) Sonuçları

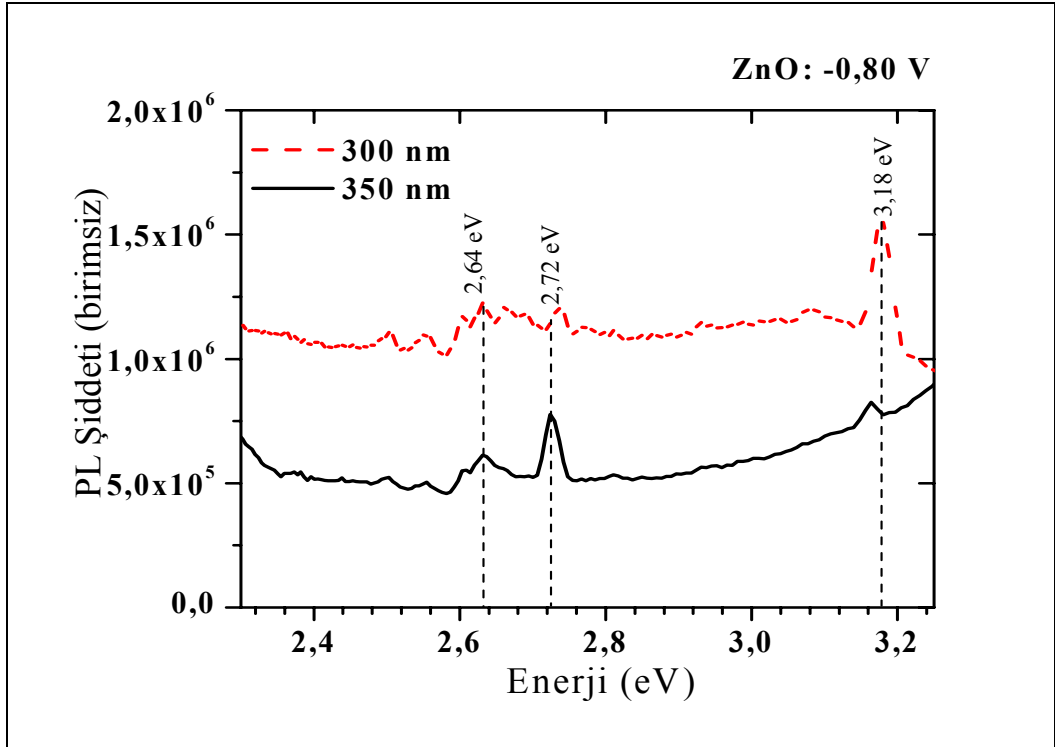
PL sonuçları, oda sıcaklığında 300 nm ve 350 nm uyarma dalga boyu değerleri kullanılarak PTI TM3 Time Master Spektrofluorometre cihazı ile alınmıştır. Her bir numune için 300 nm ve 350 nm dalga boyu ile ayrı ayrı elde edilen PL sonuçları yine ayrı ayrı olarak tek bir grafikte gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.19. ile Şekil 4.29. arasında verilmiştir.



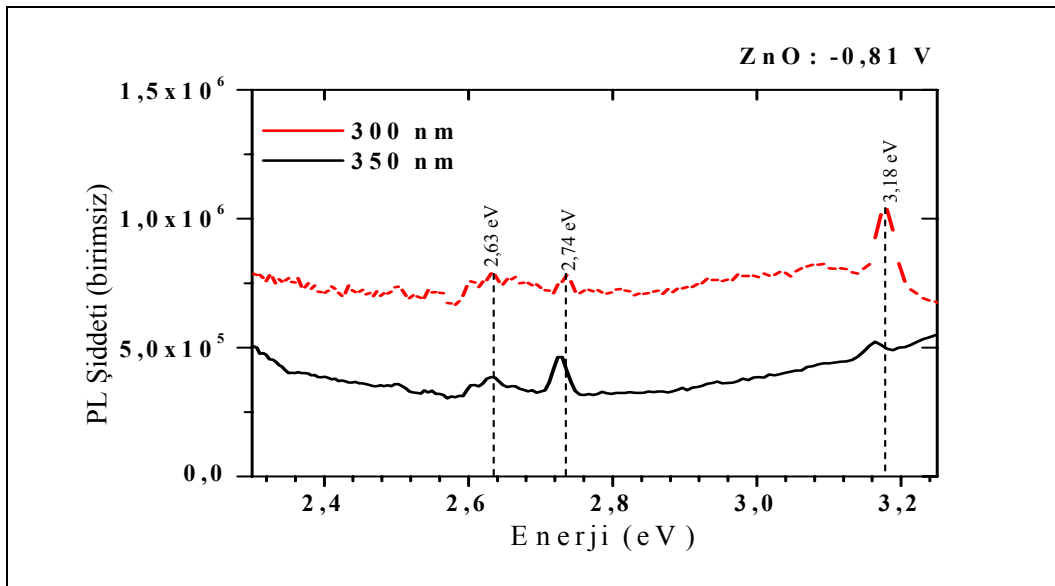
Şekil 4.19. -0,72 V katodik voltajla büyütölmüş ZnO'in PL spektrumu.



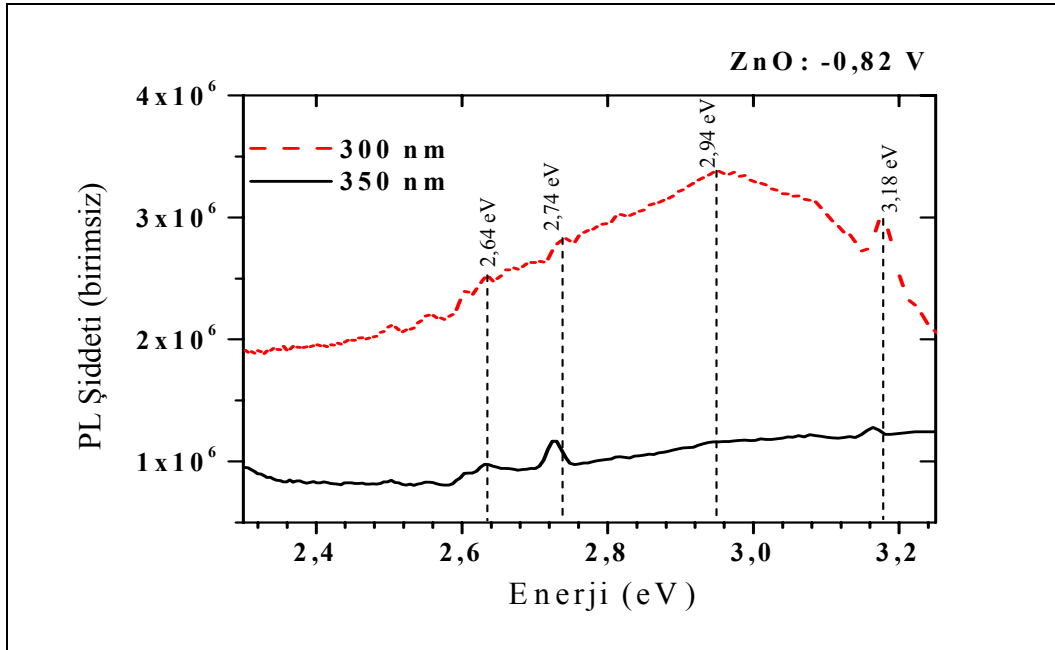
Şekil 4.20. -0,75 V katodik voltajla büyütölmüş ZnO'in PL spektrumu.



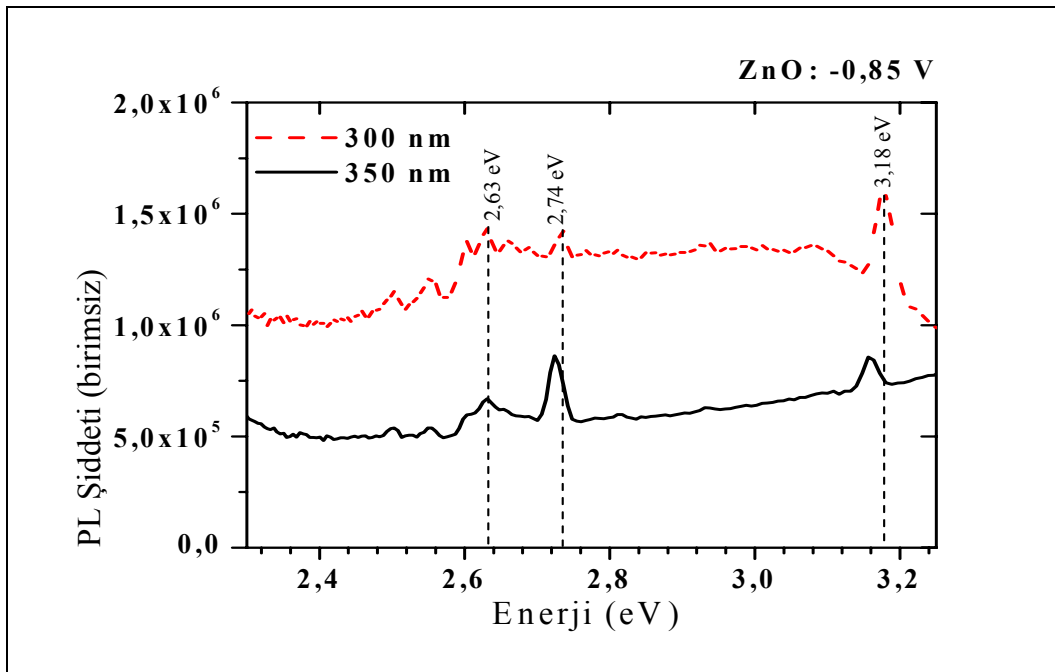
Şekil 4.21. -0,80 V katodik voltajla büyütülmüş ZnO'nin PL spektrumu.



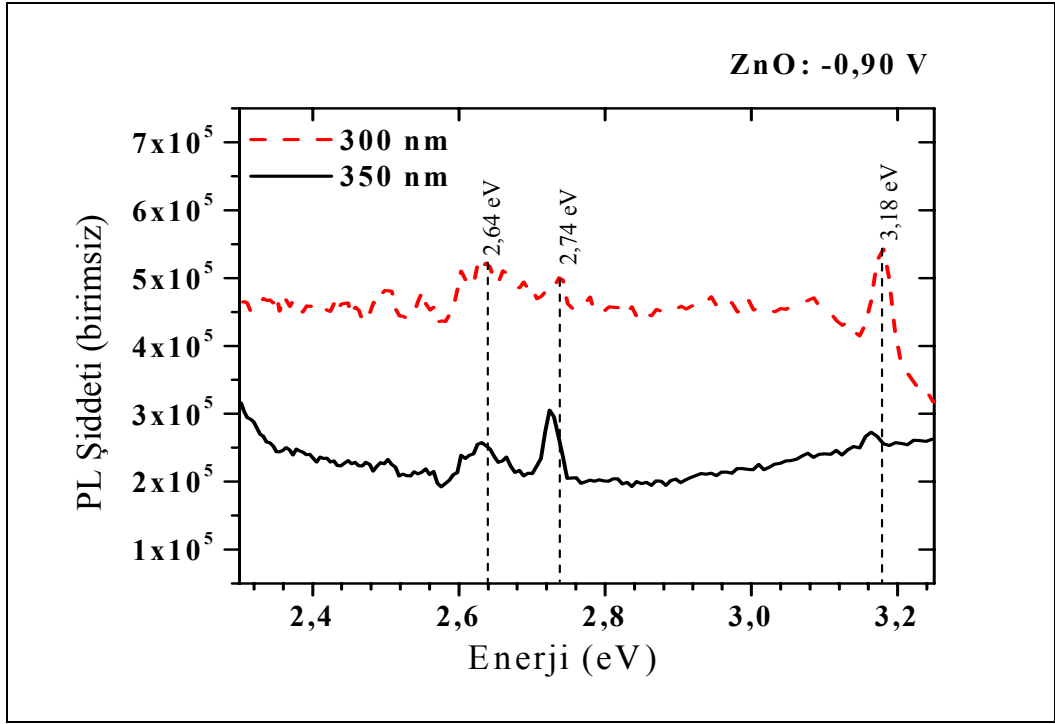
Şekil 4.22. -0,81 V katodik voltajla büyütülmüş ZnO'nin PL spektrumu.



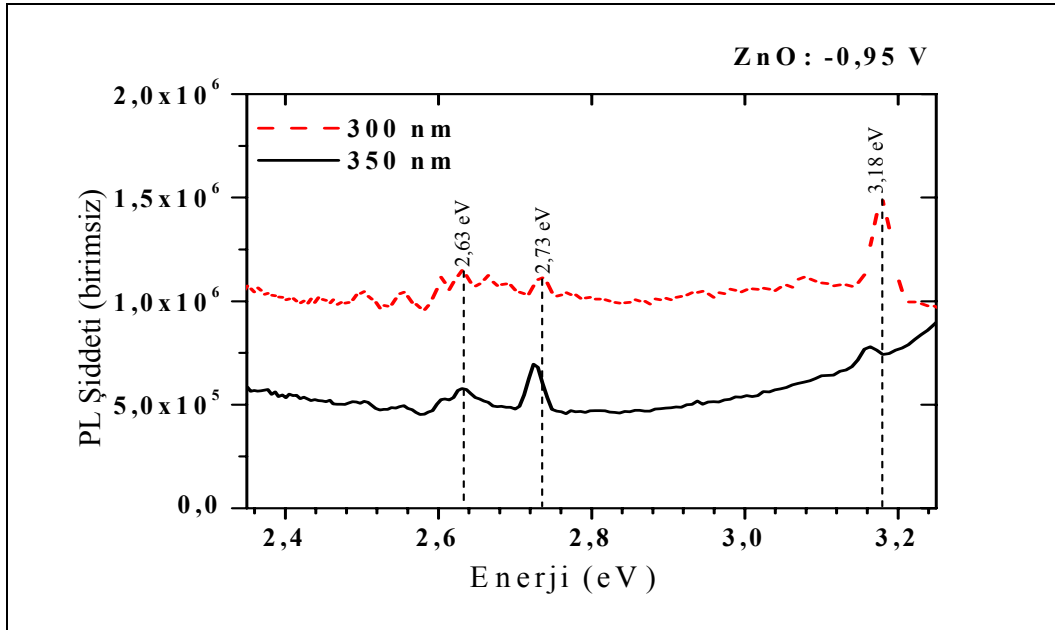
Şekil 4.23. -0,82 V katodik voltajla büyütülmüş ZnO'nin PL spektrumu.



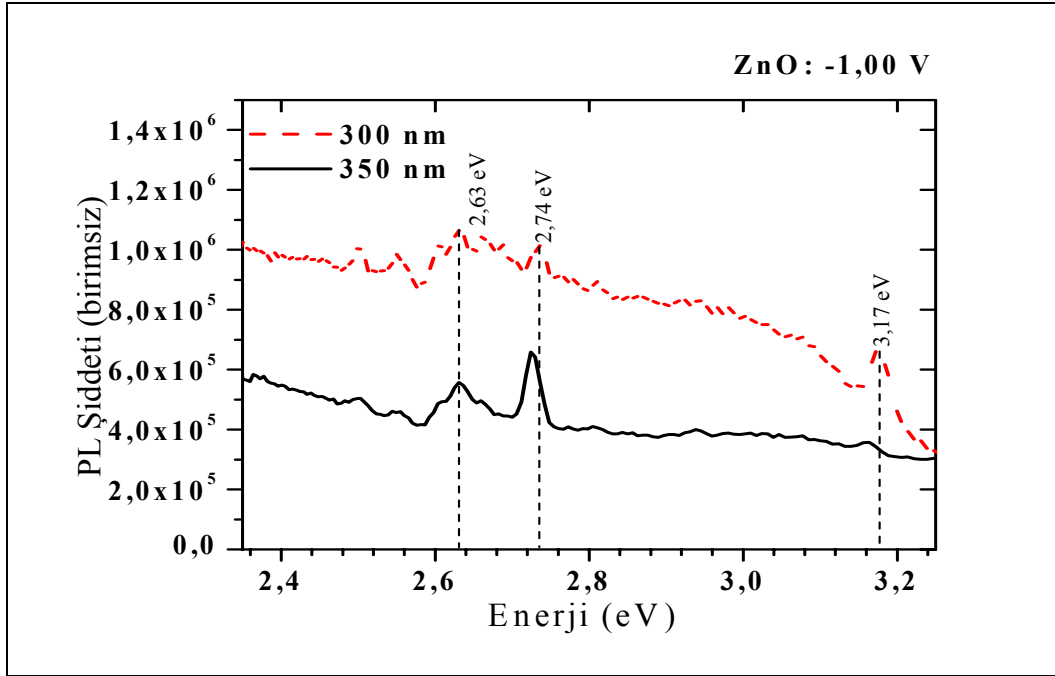
Şekil 4.24. -0,85 V katodik voltajla büyütülmüş ZnO'nin PL spektrumu.



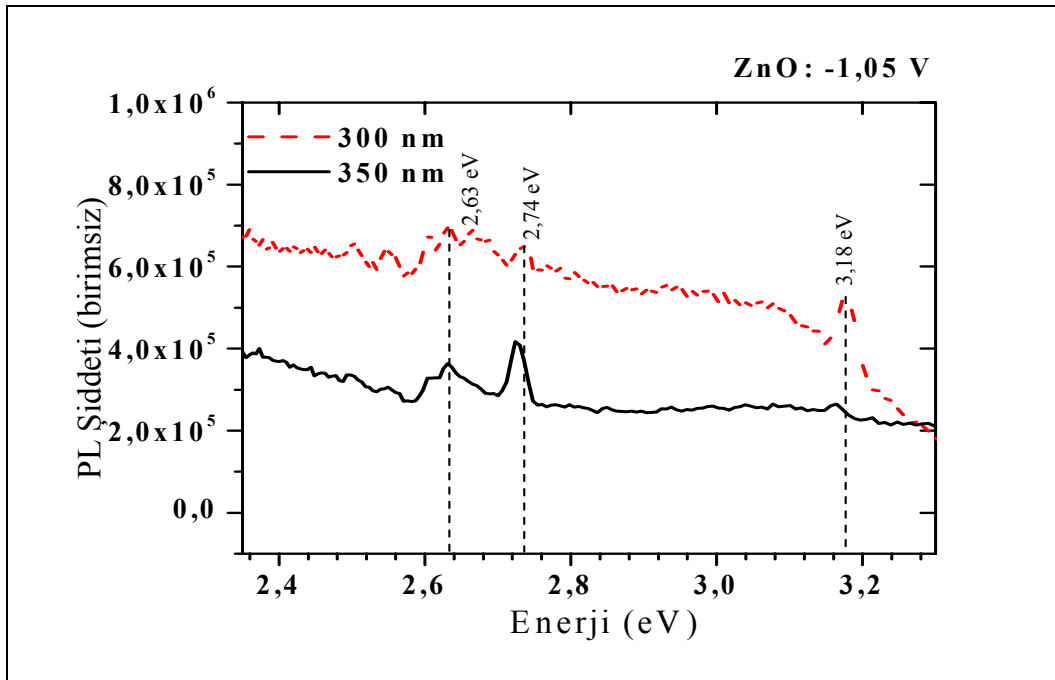
Şekil 4.25. -0,90 V katodik voltajla büyütülmüş ZnO'nin PL spektrumu.



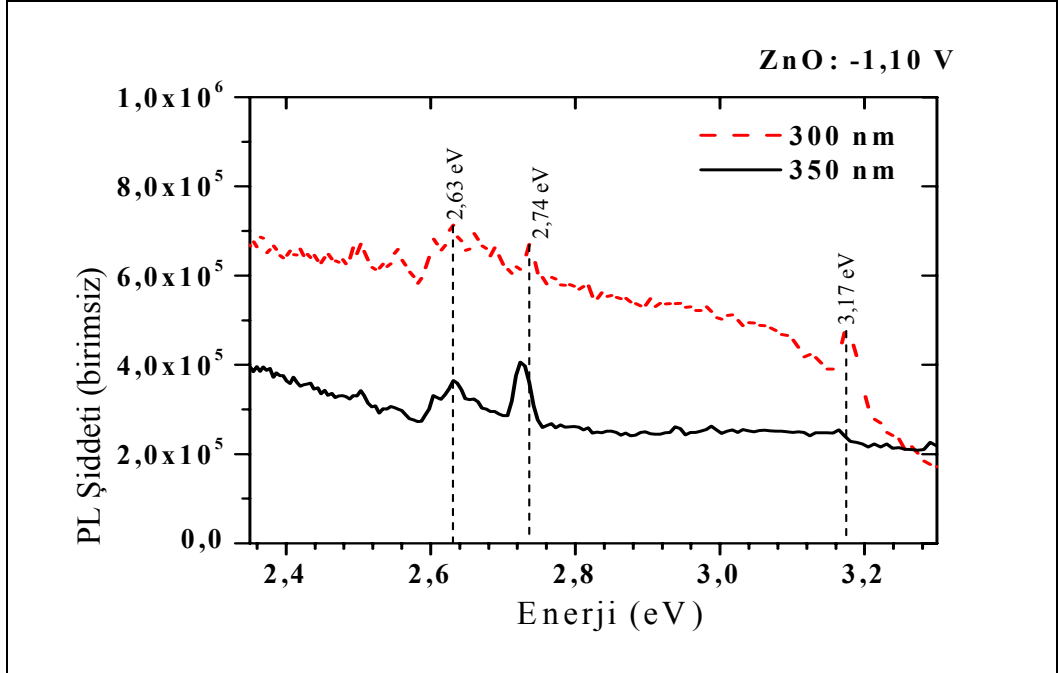
Şekil 4.26. -0,95 V katodik voltajla büyütülmüş ZnO'nin PL spektrumu.



Şekil 4.27. -1,00 V katodik voltajla büyütülmüş ZnO'nin PL spektrumu.



Şekil 4.28. -1,05 V katodik voltajla büyütülmüş ZnO'nin PL spektrumu.



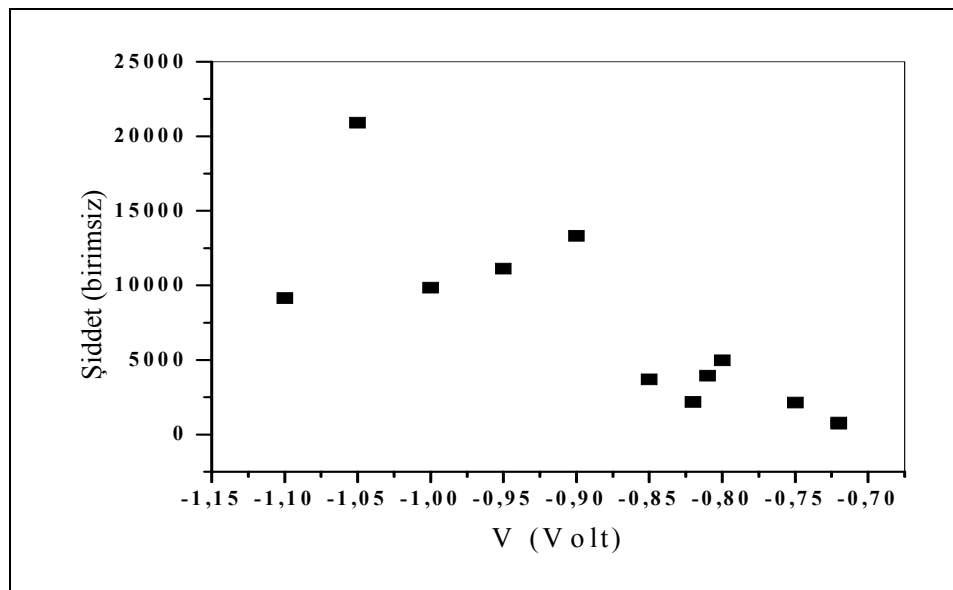
Şekil 4.29. -1,10 V katodik voltajla büyütülmüş ZnO'nin PL spektrumu.

5. SONUÇ ve TARTIŞMA

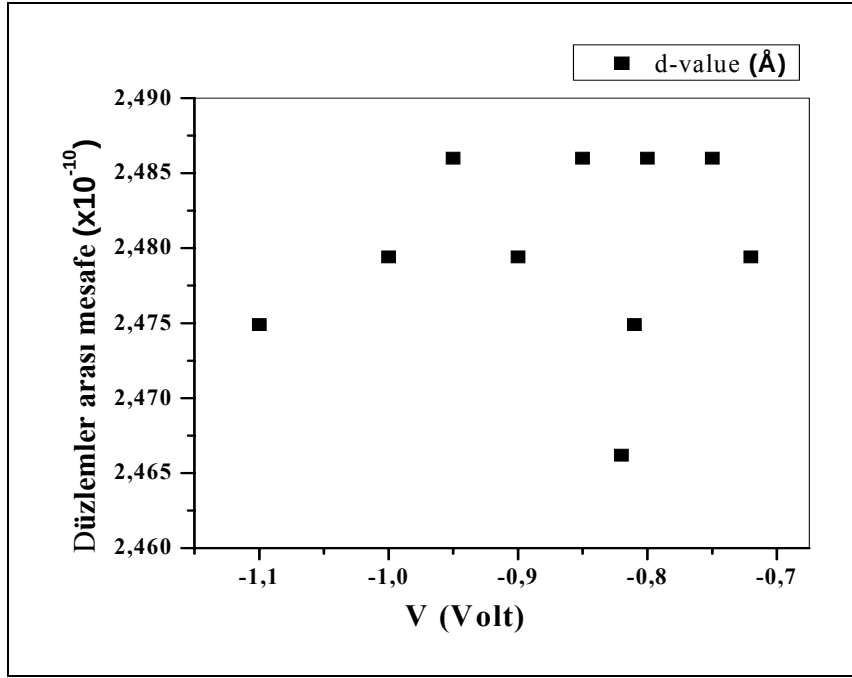
Bölüm 4'te Şekil 4.1. ile Şekil 4.11. arasında verildiği gibi XRD spektrum grafiklerinden (101), (102), (100), (002) ve (110) pikleri elde edilmiştir. Y. F. Gao'ya göre wurtzite yapıdaki saf ZnO'nun (002) yönündeki büyümesi altlık malzemeye (ITO) dik yönde gerçekleşmektedir (Gao *et al.* 2006).

XRD spektrumuyla farklı yönelimlerde oluşan kristal yapıları için çeşitli sebepler söylenebilmektedir. Örneğin (001) yönündeki büyümeye, ITO'ya yakın yerlerde bulunan hidroksil iyonunun (OH^-) gradyentinin neden olduğu gösterilmektedir (Gao *et al.* 2006).

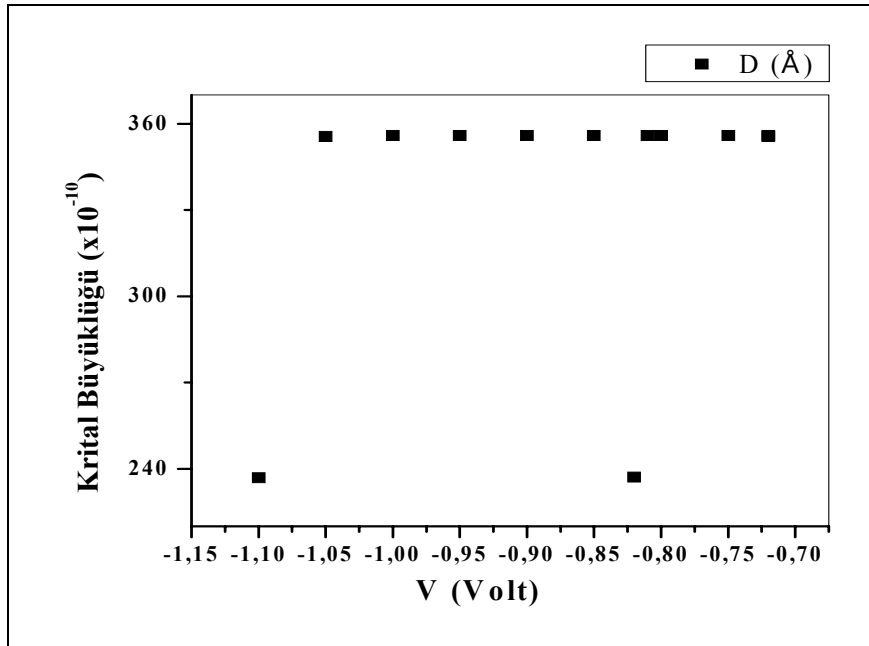
Bölüm 4'te Çizelge 4.2. ile verilen değerlerden elde edilen grafikler Şekil 5.1. ile Şekil 5.3. arasında verilmektedir.



Şekil 5.1. Uygulanan voltaja bağlı şiddet değişimi



Şekil 5.2. Uygulanan voltaja bağlı olarak düzlemler arasındaki mesafenin değişimi



Şekil 5.3. Uygulanan voltaja bağlı olarak kristal büyüklüğünün değişimi

Bu grafiklerden yola çıkarak aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

- Şekil 5.1.'den pik şiddet değerleri uygulanan katodik voltaja bağlı olarak belli bir değere (-0,9 V) kadar artmakta ve daha sonra azalmaktadır.
- Şekil 5.2. ve Şekil 5.3.'den düzlemler arasındaki mesafenin ve kristal büyüklüğünün uygulanan katodik voltajla çok fazla değişmediği gözlenmiştir.

Bölüm 4'te Şekil 4.19. ile Şekil 4.29. arasında verilen PL spektrum grafiklerinde genel olarak 2,64 eV, 2,74 eV ve 3,18 eV değerinde pikler elde edilmiştir. Bunlardan 3,18 eV değeri UV emisyonuna karşılık gelmektedir. UV emisyonu (370 nm) foton yoluyla üretilmiş yük taşıyıcılarının (elektron, hol) rekeombinasyonundan kaynaklanmaktadır. UV emisyonuna göre zayıf emisyonlar (530- 540 nm) ise foton yoluyla üretilen elektron ve holleri tuzaklayabilen kusurlardan kaynaklanmaktadır. Bu kusurlardan biri olan oksijen boşlukları ZnO yapısında üç farklı halde bulunmaktadır. Bunlar sırasıyla aşağıda verilmiştir (Gao *et al.* 2006).

V_0 : Örgüye göre nötr haldedir ve iki elektrondur.

V_0^+ : 1 kez iyonlaşmıştır ve bir elektrona sahiptir.

V_0^{++} Örgüye göre iki kat pozitifdir ve herhangi bir elektron yakalayamamıştır.

PL ölçümlerinde yer alan 2,64 eV ve 2,74 eV değerleri blue emisyon olarak nitelendirilebilmektedir. Z. Fang'a göre bu emisyonlar arayer Zn bandından valans bandına geçişlerden kaynaklanmaktadır. Zn arayerleri çinkoca zengin numunelerde bulunur ve donör merkezleri olarak davrandığı tahmin edilmektedir (Zhang *et al.* 2002). Ayrıca Wang'a göre blue emisyonu oksijen boşlukları da neden olabilmektedir ve bu boşluklar iki donör seviyesi oluşturmaktadır. Sığ donör seviyesi iletkenlik bandının yaklaşık 0,3 – 0,5 eV aşağısında yer almaktadır

(Wei *et al.* 2007) Bizim yaptığımız çalışmada bu değer 0,44 – 0,54 eV'dir. Ayrıca Şekil 4.23'te verilen PL spektrum grafiğinde 2,94 eV'lik bir pik değeri daha vardır. Bu değer violet emisyonu olarak adlandırılmaktadır. Cao'ya göre violet emisyon 10 K gibi düşük sıcaklıklarda valans bandındaki hollerle sığ donör seviyelerinde (Zn arayeleri gibi) bulunan elektronların rekombinasyonundan kaynaklanmaktadır (Shi *et al.* 2007).

Oda sıcaklığında Zn/ZnO nanodisklerde yapılan PL ölçümlerinde ise 415 nm'de violet emisyon görülmüştür. Bu emisyonu V_{zn}^- ve V_o^+ enerji seviyelerinde tuzaklanabilen hollerle, iletkenlik bandına yakın yerlerde bulunan de-localize elektronların ışımalı rekombinasyonunun neden olduğu belirtilmiştir (Zhang *et al.* 2007).

Bölüm 4'te verilen optik soğurma spektrum grafiklerinden yararlanarak numunelerin yasak enerji aralığını tayin edebilmek için aşağıdaki bağıntı kullanılmıştır (Yıldırım *et al.* 2005).

$$T = \frac{I_t}{I_0} = (1 - R)^2 \exp(-\alpha t) [1 - R^2 \exp(-2\alpha t)]^{-1} \quad (5.1)$$

$$A = -\log(T) \quad (5.2)$$

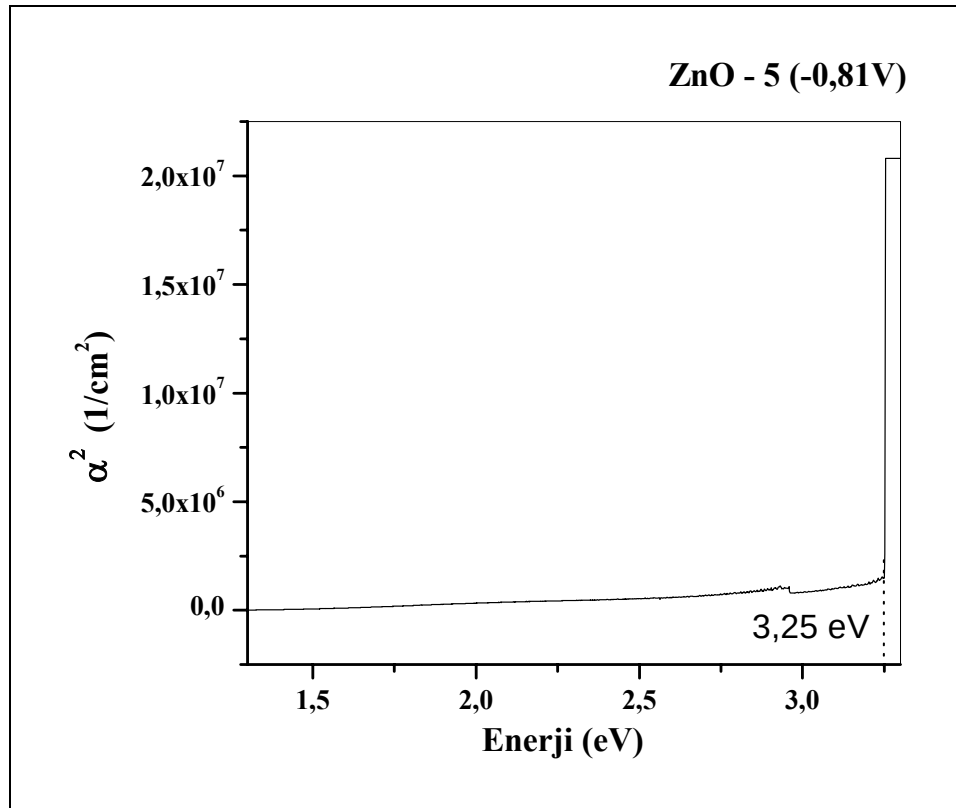
Burada R yansıtma katsayısı, α soğurma katsayısı, A soğurma, T geçirgenlik ve t filmin kalınlığıdır.

Bölüm 4'te verilen optik soğurma spektrum grafiklerinden yola çıkarak yasak enerji aralığında derin seviyelerin oluşturduğu soğurmayı sıfır kabul ettik.

Böylece 5.1 denklemini

$$T = \frac{(1-R)^2}{1-R^2} = \exp(-A) \quad (5.3)$$

ifadesine dönüştü. Bu ifadeden yararlanarak dokuz adet ZnO numunesi için Şekil 5.4.' te gösterildiği gibi yasak enerji aralığı hesaplanmış ve Çizelge 5.1.'de verilmiştir.



Şekil 5.4. -0,81 V de büyütülen ZnO'nun soğurma katsayısının karesinin enerjiye değişim grafiğinden bant aralığının hesaplanması

Çizelge 5.1. Farklı katodik voltajlarda büyütülen ZnO numunelerinin yasak enerji aralığı değerleri

ZnO No	Voltaj değeri (Volt)	Yasak enerji aralığı (eV)
1	-0,72 V	3,24 eV
3	-0,75 V	3,25 eV
4	-0,80 V	3,23 eV
5	-0,81V	3,25 eV
6	-0,82 V	3,25 eV
7	-0,85 V	3,25 eV
8	-0,90 V	3,25 eV
9	-0,95 V	3,17 eV
12	-1,10 V	3,25 eV

Çizelge 5.1.'den görüldüğü gibi yasak enerji aralığı değerinde, uygulanan katodik voltaja bağlı fazla bir değişiklik bulunmamaktadır.

KAYNAKLAR

- Atkins and Jones P.L., 1998 Temel Kimya 1, Oxford University, University of Northern Colorado, Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Atkins and Jones P.L., 1998 Temel Kimya 2, Oxford University, University of Northern Colorado, Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Aydoğan, Ş., 2007. Fizik Terimleri Sözlüğü, Aktif Yayınevi, İstanbul.
- Blakemore J. S., 1985, Solid State Physics, Cambridge University, Newyork.
- Bruker, A.X., 2001, Introduction to Powder X-Ray Diffraction, http://www.wiley-vch.de/templates/pdf/3527310525_c01.pdf, (24.05.2007).
- Fahoume M., Maghfoul O., Aggour M., Hartiti B., Chraibi., Ennaoui A. 2006. Growth and characterization of ZnO thin films prepared by electrodeposition technique. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1439
- Fox, M., 2001, Optical Properties of Solids, Department of Physics and Astronomy University of Sheffield, Oxford University Press.
- Gao, Y.-F., Nagai M., Masuda Y., Sato F., Koumoto K. 2006. Electrochemical deposition of ZnO film and its photoluminescence properties. Journal of Crystal Growth, 447, 448, 449, 450.
- Gu Z. H. And Fahidy T.Z. 1999. Electrochemical deposition of thin films on tin-coated glasses. Journal of The Electrochemical Society, 146 (1) 156-159
- Güney, H. 2006. Yüksek Lisans Tezi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Hook and Hall J.R., H.E. 1999. Katihal Fiziği, Manchester Üniversitesi Fizik Bölümü, Literatür Yayıncılık, İstanbul.
- Hong, R., Huang J., He H., Fan., Shao J. 2005. Influence of different post-treatments on the structure and optical properties of zinc oxide thin films. Applied Surface Science, 348.
- Ishizaki, H., Imaizumi M., Matsuda S., Izaki M., Ito T. 2002. Incorporation of boron in ZnO film from an aqueous solution containing zinc nitrate and dimethylamine-borane by electrochemical reaction. Thin Solid Films, 65.
- Li, Z.W., Gao W. 2006. Growth of zinc oxide thin films and nanostructures by wet oxidation. Thin Solid Films, 1.
- Lincot, Daniel. 2005. Electrodeposition of semiconductors. Thin Solid Films, 1.
- Liu, Zhifeng, Jin Z., Qiu J., Liu X., Wu W., Li W. 2005. Preparation and characteristics of ordered porous ZnO films by a electrodeposition method using PS array templates, Semiconductor Science And Technology, 61.
- Look, D.C., Coşkun C., Claflin B., Farlow G.C. 2003. Electrical and optical properties of defects and impurities in ZnO. Physica B, 32.
- McGuire, Gary E. 1989. Characterization of Semiconductor Materials, Volume 1. Noyes Publications, U.S.A.
- Mahalingam, T., John V.S., Sebastian P.J. 2003. Growth and characterization of electrosynthesised zinc oxide thin films. Materials Research Bulletin, 276
- Neamen, Donald A. 1992. Semiconductor Physics and Devices, Basic Principles. University of New Mexico. D. IRWIN. INC.

- Özgür, Ü., Alivov Ya. I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Doğan S., Avrutin V. 2005. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 4.
- Petrucci and Harwood, Herring 2005. Genel Kimya., İlkeler ve Modern Uygulamalar 2. Palm Yayıncılık, Ankara.
- Sarıkaya, Yüksel. 2003. Fizikokimya. Gazi Kitabevi, Ankara.
- Seeger, K., 1990. Semiconductor Physics, An Introduction. Schottky Institute at Garching, Munich, Springer- Verlag, New York.
- Seeger, K., 1991. Semiconductor Physics, An Introduction. Schottky Institute at Garching, Munich, Springer- Verlag, New York.
- Serway, Raymond A. 1996. Fen ve Mühendislik İçin Fizik 3. Palme yayıncılık, Ankara.
- Shi, Linxing, Shen H., Jiang L., Li X. 2007. Co-emission of UV, violet and green photoluminescence of ZnO/TiO₂ thin film. *Material Letters*, 3.
- Taiz and Zeiger, L.E. 2007. Principles of Spectrophotometry. <http://4e.plantphys.net/article.php?ch=2&id=66> (26.06.2007).
- Turton, R. 2005. Katıların Fiziği, Aktif Yayınevi, İstanbul.
- Tüzemen, S., Gür E., Yıldırım T., Xiong G., Williams R.T. 2006. An investigation of control mechanisms of the excitonic behavior in reactively sputtered ZnO on (0001) Al₂O₃. *Journal of Applied Physics*, 1.
- Tüzemen, S., Gür E. 2007. Principal issues in producing new ultraviolet light emitters based on transparent semiconductor zinc oxide. *Optical Materials*, 1-2.
- Wang, Q., Wang G., Jie J., Han X., Xu B., Hou J.G. 2005. Annealing effect on optical properties of ZnO films fabricated by cathodic electro deposition. *Thin Solid Films*, 61.
- Wei, X.Q., Shang Z.G., Liu M., Chen C.S., Sun G., Xue C.S., Zhuang H.Z., Man B.Y. 2007. Annealing effect on the microstructure and photoluminescence of ZnO thin films. *Material Chemistry and Physics*, 288.
- Weng, Jian, Zhang Y., Han G., Zhang Y., Xu L., Xu J., Huang X., Chen K. 2005. Electrochemical deposition and characterization of wide band semiconductor ZnO thin film. *Thin Solid Films*, 25,28.
- Yıldırım, T., Gür E., Tüzemen S., Bilgin V., Köse., Atay F., Akyüz. 2005. Wide-bandgap modification of polycrystalline ZnO using Sn component on the basis of developing quantum-well hetero-structure. *Physica E*, 292.
- Yoshida, T., Komatsu D., Shimokawa N., Minoura H., 2004. Mechanism of cathodic electrodeposition of zinc oxide thin films from aqueous zinc nitrate baths. *Thin Solid Films*, 451-452, 166-169
- Zeren, M.A. 1999. Elektrokimya. Birsen yayınevi. İstanbul.
- Zhang, D. H., Xue Z.Y., Wang Q.P. 2002. The mechanism of blue emission from ZnO films deposited on glass substrate by r.f. magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, 2838.

- Zhang, Y., Weng J., Zhang Y., Xu L., Xu J., Huang X., Chen K. 2005. Effects of the electrochemical deposition conditions on the properties of ZnO polycrystalline thin film. *Pysica E*, 186.
- Zhang, X.Y., Dai J.Y., Lam C.H., Wang H.T., Webley P.A., Li Q., Ong H.C. 2007. Zinc/ZnO core-shell hexagonal nanodisk dendrites and their photoluminescence. *Acta Materialia*, 1.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Erzurum’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Erzurum’da tamamladı. 1998-2002 yılları arasında Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nde lisans, 2002-2004 yılları arasında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Eğitimi Anabilim Dalı’nda tezsiz yüksek lisans öğrenimini tamamladı. 2004 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda yüksek lisansa başladı ve hala yüksek lisans öğrenimine devam etmektedir.