

**ZnO'NUN SEYRELTİLMİŞ MANYETİK YARIİLETKEN OLARAK
ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE
BÜYÜTÜLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

Harun GÜNEY

**Doktora Tezi
Fizik Anabilim Dalı
Prof. Dr. Cevdet COŞKUN
2012
Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**ZnO'NUN SEYRELTİLMİŞ MANYETİK YARIİLETKEN OLARAK
ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE
BÜYÜTÜLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

Harun GÜNEY

FİZİK ANABİLİM DALI

**ERZURUM
2012**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

ZnO'NUN SEYRELTİLMİŞ MANYETİK YARIİLETKEN OLARAK
ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE
BÜYÜTÜLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Prof. Dr. Cevdet COŞKUN danışmanlığında, Harun GÜNEY tarafından hazırlanan bu çalışma 20/12/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından. Fizik Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak oybirliği/oy çokluğu (.../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Mehmet BİBER

İmza :

Üye : Prof. Dr. Cevdet COŞKUN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Şakir AYDOĞAN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Murat ALANYALIOĞLU

İmza :

Üye : Doç. Dr. Emin BACAKSIZ

İmza :

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

ZnO'NUN SEYRELTİLMİŞ MANYETİK YARIİLETKEN OLARAK ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE BÜYÜTÜLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Harun GÜNEY

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Cevdet COŞKUN

Çalışmamızda son yıllarda sıkça kullanılan ZnO yarıiletkeni, elektrokimyasal yöntemle uygun şartlarda ve manyetik özellik kazandırabilecek 3d geçiş metallere Fe, Ni, Co ve Mn elementleri ile %1 ve %10 arasında katkılanıp seyreltilmiş manyetik yarıiletken (DMS) olarak büyütülmüştür. İndiyum kalay oksit (ITO) taban malzemesi üzerine dimetil sülfoksit (DMSO) çözücüsü içerisinde 0,1 M LiClO₄ ve 0,05 M Zn(ClO₄)₂ tuzları ile 0,015 M FeCl₂, NiCl₂, CoCl₂ ve MnCl₂ tuzları ilave edilerek 130°C'de farklı sürelerde büyütme gerçekleştirilmiştir. Numunelerin soğurma ölçümleri alınmış ve bu sayede yarıiletkenin katkılama oranına bağlı olarak bant aralığında önemli değişimler olmadığı gözlenmiştir. Büyütülen numunelerin fotoluminesans (PL) ölçümleri alınmış ve yarıiletkenlerin içyapısı (kusur seviyeleri, bant seviyeleri vs.) hakkında bilgi sahibi olunmuştur. %5 oranda katkılanmış numunelerin X-Işını Kırınımı (XRD) ölçümleri alınmıştır. Numunelerin (002) yönelimde büyüme gerçekleştirdikleri belirlenmiştir ve atomik kuvvet mikroskopu (AFM) yardımı ile yüzey morfolojisi tespit edilmiştir. Numunelerin manyetodirenç (MR) ölçümleri alınmıştır. Bu ölçümler sonucunda büyütülen filmlerin manyetik özellik kazandığı ve manyetik alana bağlı negatif MR özelliği gösterdiği tespit edilmiştir. Numunelerin hepsinin DMS özelliği sergilediği kanıtlanmıştır. Yine %5 oranda katkılanan numunelerin Hall ölçümü alındı ve yarıiletken içerisindeki çoğunluk taşıyıcılarının cinsine bağlı olarak yarıiletkenlerin tiplerinin Fe ve Co katkılı olanların *n*-tipi, Ni ve Mn katkılı olanların *p*-tipi olduğu gözlenmiştir.

2012, 129 sayfa

Anahtar Kelimeler: ZnO, elektrokimyasal yöntem, DMS, PL, XRD, AFM, MR, Hall ölçümü.

ABSTRACT

GROWTH AND CHARACTERIZATION of ZnO AS DILUTED MAGNETIC SEMICONDUCTOR BY ELECTROCHEMICAL METHOD

Harun GÜNEY

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

Supervisor: Prof. Dr. Cevdet COŞKUN

In this study, commonly used semiconductor ZnO, has been grown by electrochemical method under suitable conditions doped with 3d of transition metals of Fe, Ni, Co and Mn as diluted magnetic semiconductor in the rate of %1 to %10. Indium tin oxide (ITO) was used as substrate. Solution was prepared by adding 0,1 M LiClO₄ and 0,05 M Zn(ClO₄)₂ with 0,015 M FeCl₂, NiCl₂, CoCl₂ and MnCl₂ salt into dimethyl sulfoxide (DMSO) solvent. Samples were grown at 130°C for various times. The doping ratio of the semiconductor depending on the bandgap was determined by using absorption studies. The results showed no significant changes on bandgap value. The photoluminescence (PL) measurements of the grown samples were taken and the internal structure of the semiconductor (defect levels, band levels, etc.) was defined. X-Ray Diffraction (XRD) measurements of the doped samples at a rate of 5% were taken. It was realized that the samples grew at (002) orientation. Morphological investigations of %5 doped ZnO films were performed by using atomic force microscopy (AFM). Hall measurements on the samples doped at a rate of 5% were taken and it was observed that types of semiconductors doped with Fe and Co were *n*-type and the ones doped with Ni and Mn were *p*-type. The specific resistance measurements of all the samples against magnetic field were taken. It was observed that grown films gained magnetic properties and indicated negative MR properties depending on magnetic field. Thus, it has been proved that all of the samples have DMS property.

2012, 129 pages

Keywords: ZnO, electrochemical method, DMS, PL, XRD, AFM, MR, Hall measurement.

TEŞEKKÜR

Doktora tezi olarak hazırlanan bu çalışma, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Katıhal Fiziği ve Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

Öncelikle, beni bu çalışma için teşvik eden, çalışmalarım ve tezin hazırlanışında yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Cevdet COŞKUN'a en içten teşekkürlerimi arz ederim.

Tüm çalışmalarım esnasında desteklerinden dolayı Sayın Dr. Kübra ÇINAR'a, Sayın Adem AKDAĞ'a ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Hatice ASIL'a teşekkür ederim.

PL ölçümlerinin alınmasındaki yardımlarından dolayı Sayın Yrd. Doç. Dr. Kadem MERAL'e, AFM ölçümlerinin alınmasındaki yardımlarından dolayı Sayın Arş. Gör. Demet TATAR'a, XRD ölçümlerinin alınmasındaki yardımlarından dolayı TEKSER A.Ş. ve bünyesinde çalışan Sayın Emre CANER'e teşekkür ederim.

Ayrıca tüm katkılarından dolayı Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü başkanı Sayın Yrd. Doç. Dr. Adem ÜN başta olmak üzere bütün fizik bölümü öğretim elemanlarına, Merkez Araştırma Laboratuvarı müdürü Sayın Prof. Dr. Mehmet BİBER ve çalışanlarına ve Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik bölümü başkanı Sayın Prof. Dr. Rıdvan DURAK ve öğretim elemanlarına en içten teşekkürlerimi arz ederim.

Harun GÜNEY

Aralık 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	6
2.1. ZnO.....	6
2.2. ZnO Yarıiletkenindeki Kusurlar.....	10
2.2.1. Nokta kusurlar.....	11
2.2.1.a. Oksijen boşluk kusurları (V_O).....	11
2.2.1.b. Çinko boşluk kusurları (V_{Zn})	13
2.2.1.c. Çinko ters yerleşim (Zn_O) (antisite), oksijen arayer (O_i) ve oksijen ters yerleşim (O_{Zn}) (antisite) kusurları	14
2.2.1.d. Donör safsızlıkları	16
2.2.1.e. Akseptör safsızlıkları	16
2.3. Geçiş Metalleri	17
2.4. Seyreltilmiş Manyetik Yarıiletkenler	24
3. MATERYAL ve YÖNTEM	28
3.1. Elektrokimyasal Büyütme	28
3.1.1. Yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları.....	28
3.1.1.a. Uygun kap içerisinde yükseltgen ve indirgen arasında doğrudan temas ile oluşan reaksiyon.....	28
3.1.1.b. Reaksiyona giren maddelerin birbirlerine doğrudan temas etmediği bir elektrokimyasal hücrede oluşan reaksiyon.....	29
3.1.2. Referans elektrotlar	31
3.1.2.a. Standart hidrojen elektrot	31
3.1.2.b. Doygun kalomel referans elektrot	32

3.1.2.c. Gümüş/gümüş klorür referans elektrot	33
3.1.3. Kontrollü potansiyel cihazının çalışma prensibi.....	34
3.2. Dönüşümlü Voltametri	35
3.3. Optik Karakterizasyon.....	38
3.3.1. Eksiton	38
3.3.2. Soğurma	41
3.3.3. Fotoluminesans (PL).....	46
3.4. Yapısal Karakterizasyon.....	47
3.4.1. X-ışını kırınımı (XRD)	47
3.4.2. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM).....	50
3.4.3. Enerji ayrımlı X-ışını floresans spektrometresi (EDXRF)	54
3.5. Elektriksel Karakterizasyon	55
3.5.1. İletkenlik tipinin ölçülmesi	55
3.5.2. Hall tekniği.....	56
3.5.3. Van der Pauw tekniği.....	58
3.5.4. Yarıiletkenlerde öz direnç ölçümü ve manyetodirenç	62
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	66
4.1. Elektrokimyasal Büyütme İşlemi	66
4.1.1. İndiyum kalay oksit (ITO)	66
4.1.2. Taban malzemenin hazırlanması.....	68
4.1.3. Büyütme işlemi	69
4.2. ZnO:Fe.....	71
4.3. ZnO:Ni.....	83
4.4. ZnO:Co	93
4.5. ZnO:Mn	105
5. SONUÇ ve TARTIŞMA	116
KAYNAKLAR	124
ÖZGEÇMİŞ	130

SİMGELER DİZİNİ

%	Yüzde
μA	Mikroamper
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
Å	Angström
AMR	Anizotropik manyetodirenç
ASTM	Amerikan Malzeme Test Birliği
AQ	Sulu çözelti
BM	Bhor magnetronu
cm	Santimetre
CV	Dönüşümlü voltametri
dk.	Dakika
DMS	Seyreltilmiş manyetik yarıiletken
DMSO	Dimetilsülfatoksit
E	Enerji
E_a	Akseptör enerjisi veya aktivasyon enerjisi
E_c	İletkenlik bandının taban enerjisi
ECALC	Elektrokimyasal atomik tabaka elektrodepozisyonu
E_d	Donör enerjisi
E_F	Fermi enerji seviyesi
E^f	Kusur aktivasyon enerjisi
E_g	Yasak enerji aralığı
EMD	Elektromanyetik dalga
E_{pa}	Anodik pik potansiyeli
E_{pk}	Katodik pik potansiyeli
eV	Elektron volt
E_v	Valans bandının maksimum enerjisi
F	Farad
FTO	Florin tin oksit
g	Gram

ITO	İndiyum kalay oksit
İB	İletkenlik bandı
İBM	İletkenlik bandı minimumu
i_{pa}	Anodik pik akımı
i_{pk}	Katodik pik akımı
K	Kelvin
kHz	Kilo hertz
L	Litre
M	Molar
MR	Manyetodirenç
m	Metre
ml	Mililitre
mM	Mili molar
MS	Eriyik tuz depozisyonu
$M\Omega$	Mega ohm
NAQ	Susuz çözelti
nm	Nano metre
okt	Oktahedral
O_i	Oksijen arayer atomu
O_{Zn}	Oksijen ters yerleşimi
sn	Saniye
SCE	Doygun kalomel elektrot
T	Tesla
t^a	Anti bağlı durumlar
t^b	Bağlı durumlar
T_C	Curie sıcaklığı
TM	Geçiş metali
V	Volt
VB	Valans bandı
VBM	Valans bandı maksimumu
V_O	Oksijen boşluğu
V_{Zn}	Çinko boşluğu

W	Watt
Zn _i	Çinko arayer atomu
Zn _o	Çinko ters yerleşimi
ρ	Özdirenç
σ	İletkenlik
Ω	Ohm
α	Soğurma katsayısı
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Elektrodepozisyonu yapılan temel inorganik yarıiletkenler.	3
Şekil 2.1. ZnO'nun wurtzite kristal yapısı.	7
Şekil 2.2. Farklı yöntemlerle bulk olarak büyütülmüş ZnO numuneleri.	7
Şekil 2.3. Oksijen boşlukları etrafında çubuk ve küre modellemesi ile kusurların gösterimi.	12
Şekil 2.4. Tek parçacık durumunda V_O kusurlarının gösterilmesi	13
Şekil 2.5. Hesaplanan doğal atomik çubuk ve küre modellemesi ile Çinko boşluk kusurlarının gösterimi.....	14
Şekil 2.6. Hesaplanan doğal atomik çubuk ve küre modellemesi ile oksijen kusurlarının gösterimi.....	15
Şekil 2.7. ZnO'da doğal nokta kusurlar için Fermi seviyesinin fonksiyonu olarak aktivasyon enerjisinin gösterimi.....	16
Şekil 2.8. Periyodik tablo.....	19
Şekil 2.9. d^4 , d^5 , d^6 ve d^7 elektron dizilişine sahip sekizyüzlü komplekslerde yüksek spin ve düşük spin için orbital diyagramları.....	20
Şekil 2.10. TM'nin tetrahedral yerdeğiştirme durumlarında şematik elektronik yapısı .	21
Şekil 2.11. TM'nin tetrahedral yerdeğiştirme durumlarında şematik elektronik yapısı, + yukarı spin durumunu ve – aşağı spin durumunu göstermektedir.	21
Şekil 2.12. Co elementinin değişik d orbital durumları için renk değişimleri.....	22
Şekil 2.13. %5 Mn ve $3,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ lük deşik içeren bazı p-tipi yarıiletkenlerin Curie sıcaklık değerlerinin karşılaştırılması.....	25
Şekil 2.14. Üç çeşit yarıiletken.	26
Şekil 2.15. TM katkılı ZnO yarıiletkeni üzerine yıllara göre yayınlar	27
Şekil 3.1. Bir galvanik hücre.....	30
Şekil 3.2. Bir elektrolitik hücre.....	30
Şekil 3.3. Standart Hidrojen Elektrot.....	32
Şekil 3.4. Doygun Klomel Elektrot.....	33
Şekil 3.5. Ag/AgCl elektrot	33
Şekil 3.6. Deney düzeneği	35

Şekil 3.7. Dönüşümlü voltametri deneyi	36
Şekil 3.8. Eksitonların şematik gösterimi	39
Şekil 3.9. Eksitonik etkiler içeren direkt bant aralıklı yarıiletkenler için bant diyagramı gösterimi	40
Şekil 3.10. Bir fotonun optik soğurması	41
Şekil 3.11. Işığın soğurulması.....	42
Şekil 3.12. Bir yarıiletken üzerine gelen ışığın dalga boyunun/enerjisinin α^2 'ye bağlılığı.....	43
Şekil 3.13. d kalınlıktaki yarıiletken malzeme için 1 ve 3 ortamlarında gelen, yansıyan ve geçen şiddetleri göstermektedir. Ortamların her biri kompleks kırıcılık indisi ile tanımlanmaktadır	44
Şekil 3.14. X-ışını kırınımının şematik gösterimi.....	48
Şekil 3.15. Bir kübik kristalde X-ışını saçılması	49
Şekil 3.16. Bir optik demet sapma dedektörünün yandan görünüşü. Ucun numune yüzeyini taraması sırasında sistem, 0,01mm'ye duyarlıdır	51
Şekil 3.17. AFM için blok şema	52
Şekil 3.18. Bir AFM Manivelası.....	52
Şekil 3.19. EDXRF sisteminin şeması.....	55
Şekil 3.20. Hall ve özdirenç ölçümü için kullanılan sistem.....	56
Şekil 3.21. Hall olayı	57
Şekil 3.22. Van der Pauw tekniği ölçüm şeması.....	58
Şekil 3.23. Hall voltajı ölçme düzeneği	59
Şekil 3.24. Van der Pauw tekniği veri cetveli.....	61
Şekil 3.25. Bir metalin ve yarıiletkenin özdirencinin ıcaıklıkla değişimi.....	62
Şekil 3.26. Özdirenç ölçümleri için numunelere yapılan kontak sonrası numune görünümü.....	65
Şekil 4.1. ITO filmin kristal yapısı.	67
Şekil 4.2. ITO filminin XRD grafiği.....	68
Şekil 4.3. 3 bölgeli tüp fırın	69
Şekil 4.4. ITO taban malzemesi üzerine DMSO çözücüsü içerisinde 0,05 M $Zn(ClO_4)_2$, 0,1 M $LiClO_4$ içeren çözeltinin 100 mV/sn tarama hızında alınmış CV grafiği	70

Şekil 4.5. Büyütme işlemlerinin gerçekleştiği elektrokimyasal sistem	71
Şekil 4.6. $Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$ yarıiletkeninin EDXRF grafiği.....	72
Şekil 4.7. $Zn_{1-x}Fe_xO$ ($x=0,01, 0,02, \dots, 0,1$) yarıiletkeninin 340-450 nm arasındaki genel soğurma spektrumunun gösterimi.....	73
Şekil 4.8. $Zn_{1-x}Fe_xO$ ($x=0,02, 0,04, \dots, 0,1$) yarıiletkeninin soğurma katsayısının karesinin enerjiye göre gösterimi	73
Şekil 4.9. $Zn_{1-x}Fe_xO$ ($x=0,01, 0,02, \dots, 0,1$) yarıiletkeninin PL şiddetinin dalga boyu ve enerjiye karşı gösterimi.....	75
Şekil 4.10. ZnO yarıiletkeninin %1, %2,... %10 Fe katkılması sonucu gözlemlenen ortalama piklerdeki PL şiddetinin katkı oranı ile değişimi.....	77
Şekil 4.11. $Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$ katkılı yarıiletkeninin XRD grafiği	79
Şekil 4.12. ZnO yarıiletkenine Fe katkılması sonucu manyetik alan değişimine karşı MR değişimleri.....	80
Şekil 4.13. $Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$ numunesinin 3 boyutlu AFM görüntüsü	81
Şekil 4.14. $Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$ numunesinin AFM görüntüsü ve çizgi kesiti grafiği	81
Şekil 4.15. $Zn_{0,95}Ni_{0,05}O$ yarıiletkeninin EDXRF grafiği.....	83
Şekil 4.16. $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x=0,01, 0,02, \dots, 0,1$) yarıiletkeninin 340-400 nm arasındaki genel soğurma spektrumunun gösterimi.....	84
Şekil 4.17. $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x=0,02, 0,04, \dots, 0,1$) yarıiletkeninin soğurma katsayısının karesinin enerjiye göre gösterimi	84
Şekil 4.18. $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x=0,01, 0,02, \dots, 0,1$) yarıiletkeninin PL şiddetinin dalga boyu ve enerjiye karşı gösterimi.....	86
Şekil 4.19. ZnO yarıiletkeninin %1, %2,... %10 Ni katkılması sonucu gözlemlenen ortalama piklerdeki PL şiddetinin katkı oranı ile değişimi.....	88
Şekil 4.20. $Zn_{0,95}Ni_{0,05}O$ katkılı yarıiletkeninin XRD grafiği	89
Şekil 4.21. ZnO yarıiletkenine Ni katkılması sonucu manyetik alan değişimine karşı MR değişimleri	90
Şekil 4.22. $Zn_{0,95}Ni_{0,05}O$ numunesinin 3 boyutlu AFM görüntüsü	92
Şekil 4.23. $Zn_{0,95}Ni_{0,05}O$ numunesinin AFM görüntüsü ve çizgi kesiti grafiği	92
Şekil 4.24. $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ yarıiletkeninin EDXRF grafiği	93
Şekil 4.25. $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x=0,01, 0,02, \dots, 0,1$) yarıiletkeninin 340-450 nm arasındaki genel soğurma spektrumunun gösterimi.....	95

Şekil 4.26. $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x=0,02, 0,04, \dots, 0,1$) yarıiletkeninin soğurma katsayısının karesinin enerjiye göre gösterimi	95
Şekil 4.27. $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x=0,01, 0,02, \dots, 0,1$) yarıiletkeninin PL şiddetinin dalga boyu ve enerjiye karşı gösterimi.....	97
Şekil 4.28. ZnO yarıiletkeninin %1, %2,... %10 Co katkılması sonucu gözlemlenen ortalama piklerdeki PL şiddetinin katkı oranı ile değişimi.....	99
Şekil 4.29. $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ katkılı yarıiletkeninin XRD grafiği	100
Şekil 4.30. ZnO yarıiletkenine Co katkılması sonucu manyetik alan değişimine karşı MR değişimleri	102
Şekil 4.31. $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ numunesinin 3 boyutlu AFM görüntüsü	103
Şekil 4.32. $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ numunesinin AFM görüntüsü ve çizgi kesiti grafiği.....	103
Şekil 4.33. $Zn_{0,95}Mn_{0,5}O$ yarıiletkeninin EDXRF grafiği	105
Şekil 4.34. $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x=0,01, 0,02, \dots, 0,1$) yarıiletkeninin 340-450 nm arasındaki genel soğurma spektrumunun gösterimi.....	106
Şekil 4.35. $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x=0,02, 0,04, \dots, 0,1$) yarıiletkeninin soğurma katsayısının karesinin enerjiye göre gösterimi	106
Şekil 4.36. $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x=0,01, 0,02, \dots, 0,1$) yarıiletkeninin PL şiddetinin dalga boyu ve enerjiye karşı gösterimi.....	108
Şekil 4.37. ZnO yarıiletkeninin %1, %2,... %10 Mn katkılması sonucu gözlemlenen ortalama piklerdeki PL şiddetinin katkı oranı ile değişimi	110
Şekil 4.38. $Zn_{0,95}Mn_{0,05}O$ katkılı yarıiletkeninin XRD grafiği	111
Şekil 4.39. ZnO yarıiletkenine Mn katkılması sonucu manyetik alan değişimine karşı MR değişimleri	113
Şekil 4.40. $Zn_{0,95}Mn_{0,05}O$ numunesinin 3 boyutlu AFM görüntüsü	114
Şekil 4.41. $Zn_{0,95}Mn_{0,05}O$ numunesinin AFM görüntüsü ve çizgi kesiti grafiği.....	114

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. ZnO yarıiletkeninin fiziksel özellikleri.....	8
Çizelge 2.2. ZnO yarıiletkeninde kirlilik atomlarının nicelikleri ve deneysel olarak gözlemlenen en yüksek n_{mak} ve p_{mak} taşıyıcı konsantrasyonları.....	17
Çizelge 2.3. Deneyde kullandığımız bazı oktahedral kompleksler için merkez atomları ve manyetik momentler	20
Çizelge 2.4. Işığın dalaboyuna göre absorbe edilen ve görünen renkler.	23
Çizelge 4.1. $Zn_{1-x}Fe_xO$ yarıiletkeninin x katkılama oranının değişimlerine göre bant aralıklarının değişimi	74
Çizelge 4.2. $Zn_{1-x}Fe_xO$ katkı maddesine göre alınan PL ölçümlerinin gözlemlenen ortalama pikleri	76
Çizelge 4.3. $Zn_{1-x}Fe_xO$ numunesinde Fe katkı oranının değişimine göre renk aralığındaki gözlemlenen PL şiddet değişimleri.....	76
Çizelge 4.4. $Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$ numunesinin XRD grafiğinden hesaplanan kristal parametreleri	79
Çizelge 4.5. $Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$ yarıiletkeninin Hall ölçümlerinden çıkarılan sonuçlar.....	82
Çizelge 4.6. $Zn_{1-x}Ni_xO$ yarıiletkeninin x katkılama oranının değişimlerine göre bant aralıklarının değişimi	85
Çizelge 4.7. $Zn_{1-x}Ni_xO$ katkı maddesine göre alınan PL ölçümlerinin gözlemlenen ortalama pikleri	87
Çizelge 4.8. $Zn_{1-x}Ni_xO$ numunesinde Ni katkı oranının değişimine göre renk değerlerindeki gözlemlenen PL şiddet değişimleri.....	87
Çizelge 4.9. $Zn_{0,95}Ni_{0,05}O$ numunesinin XRD grafiğinden hesaplanan kristal parametreleri	90
Çizelge 4.10. $Zn_{0,95}Ni_{0,05}O$ yarıiletkeninin Hall ölçümlerinden çıkarılan sonuçlar.....	93
Çizelge 4.11. $Zn_{1-x}Co_xO$ yarıiletkeninin x katkılama oranının değişimlerine göre bant aralıklarının değişimi	96
Çizelge 4.12. $Zn_{1-x}Co_xO$ katkı maddesine göre alınan PL ölçümlerinin gözlemlenen ortalama pikleri	98

Çizelge 4.13. $Zn_{1-x}Co_xO$ numunesinde Co katkı oranının değişimine göre renk değerlerindeki gözlemlenen PL şiddet değişimleri.....	98
Çizelge 4.14. $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ numunesinin XRD grafiğinden hesaplanan kristal parametreleri	101
Çizelge 4.15. $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ yarıiletkeninin Hall ölçümlerinden çıkarılan sonuçlar	104
Çizelge 4.16. $Zn_{1-x}Mn_xO$ yarıiletkeninin x katkılama oranının değişimlerine göre bant aralıklarının değişimi	107
Çizelge 4.17. $Zn_{1-x}Mn_xO$ katkı maddesine göre alınan PL ölçümlerinin gözlemlenen ortalama pikleri	109
Çizelge 4.18. $Zn_{1-x}Mn_xO$ numunesinde Mn katkı oranının değişimine göre renk değerlerindeki gözlemlenen PL şiddet değişimleri.....	109
Çizelge 4.19. $Zn_{0,95}Mn_{0,05}O$ numunesinin XRD grafiğinden hesaplanan kristal parametreleri	112
Çizelge 4.20. $Zn_{0,95}Mn_{0,05}O$ yarıiletkeninin Hall ölçümlerinden çıkarılan sonuçlar	115
Çizelge 5.1. Katkı maddesine göre alınan PL ölçümlerinin gözlemlenen başlıca pikler	117
Çizelge 5.2. Numunelerin XRD grafiklerinden hesaplanan kristal parametreleri	119
Çizelge 5.3. $Zn_{0,95}A_{0,05}O$ (A=Fe, Ni, Co ve Mn) seyreltilmiş manyetik yarıiletkeninin AFM görüntüsünden çıkarılan istatistiksel sonuçlar	121
Çizelge 5.4. $Zn_{0,95}A_{0,05}O$ (A=Fe, Ni, Co ve Mn) seyreltilmiş manyetik yarıiletkeninin Hall ölçümlerinden çıkarılan sonuçlar	122

1. GİRİŞ

Yarıiletken teknolojisiyle üretilen transistörlerin 1950'lerde tüplü aygıtların yerini alması ile elektronik endüstrisinde bir devrim gerçekleşmiştir. Daha önceki yıllarda kullanılan tüplü devrelerin yerine, aynı görevi yapabilecek, düşük maliyetli ve çok küçük hacimli yarıiletken tabanlı aygıtlar geliştirildi. Yarıiletkenlerinin tüplü aygıtlara göre avantajları şunlardır;

- 1) Daha küçük ve hafif olmaları
- 2) Isıtıcıya ihtiyaç duymamaları
- 3) Daha sert yapıda olmaları
- 4) Daha verimli olmaları
- 5) Isınma süresine gereksinim duymamaları
- 6) Daha ucuza mâl edilmeleri (Rosenberg 2000).

Optoelektronik uygulamalar ilk olarak Si ile başlanmış fakat daha sonraları yüksek hız, yüksek güç ve yüksek frekans gerektiren uygulamalara olan gereksinimin artması elektronik endüstrisini farklı arayışlara sevk etmiş ve çözümün bileşik yarıiletkenlerde olduğu anlaşılmıştır. İlk başlarda çalışılan bileşik yarıiletkenler GaAs, AlAs, GaP ve InP gibi III-V yarıiletkenleridir. Bu yarıiletkenlerin de yine teknolojide gerek taşıyıcı ömürlerinin kısa olması, gerekse optoelektronik uygulamalarda belirli dalga boyunun üzerine çıkılamaması gibi nedenlerle bilim adamları arayışlarını bu kez II-VI yarıiletkenle üzerine yoğunlaştırmışlardır. Yapılan çalışmalarla II-VI yarıiletkenlerin ucuz ve daha basit yöntemlerle büyütülmeleri, bu bileşiklere olan ilgiyi artırmıştır. Bu yarıiletkenlerin değişik oranlarda büyütülmeleri ve ihtiyaç duyulan yasak enerji aralığına göre bileşiklerinin elde edilmeleri başarılmıştır (Güney 2006). Böylece elektronik teknolojisi, önceleri gibi yalnızca bir yarıiletkene bağımlı kalmadan, istenilen özelliklerin daha fazlasının elde edilebileceği alternatifler üreterek, ilerlemesini devam ettirmiş ve bu konudaki arayışlar günümüzde de yoğun olarak devam etmektedir.

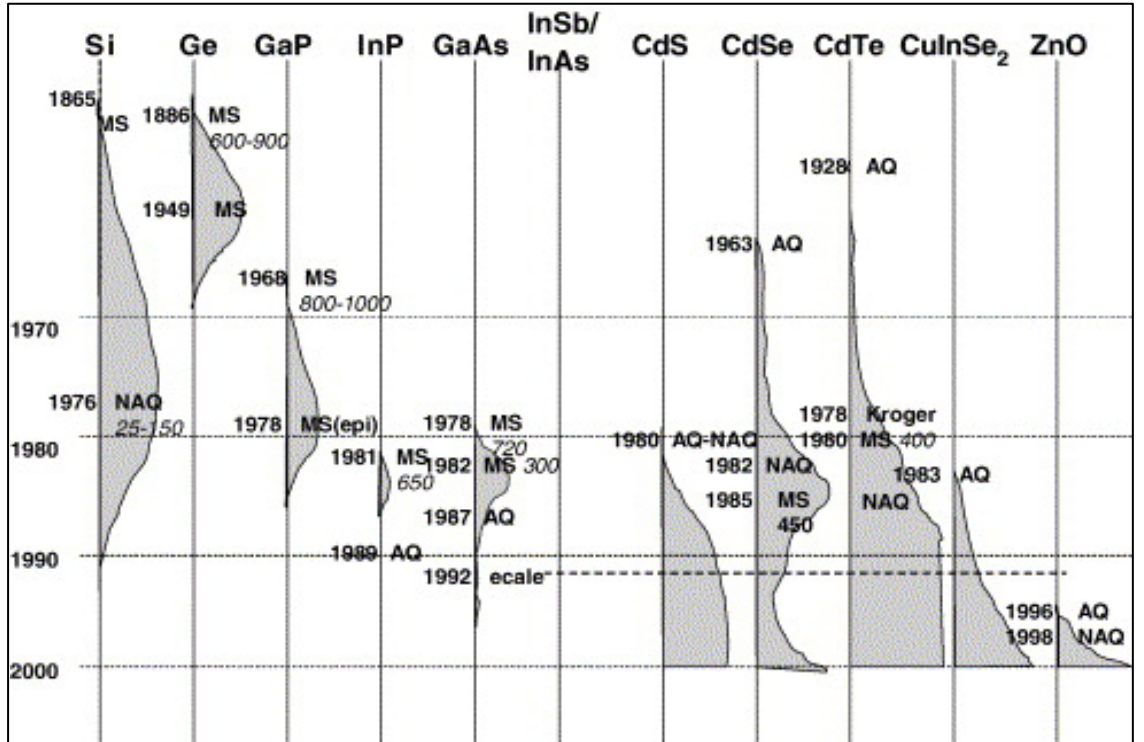
Günümüzde, üzerinde yoğun olarak çalışılan bileşik yarıiletkenlerden olan II-VI yarıiletkenlerinin çoğu, wurtzite kristal yapısına sahiptir ve genellikle geniş yasak enerji aralığına sahip olma eğilimindedir. Bu yapı, birim hücresi dört atom içeren ve bunların ikisi anyon, diğer ikisi ise katyon olan yapıdır (Kobayashi *et al.* 1983). ZnO, CdO, ZnS, CdS, ZnSe, CdSe, ZnTe ve CdTe gibi malzemeler bu yarıiletkenlerden bazılarıdır. Bu bileşiklerin çoğunda *p*-tipi iletkenlik elde edilmesi oldukça zordur. Bunun sebebi olarak stokiometrinin metal bileşene doğru kayması gösterilebilir (Buthzuki *et al.* 2001). Neticede bu yarıiletkenler büyütme metodundan bağımsız olarak *n*-tipi şeklinde büyürler (Gür 2007). Sözü edilen yarıiletkenlerin fiziki özelliklerinin kontrol edilebilir olması ve bu sayede elektronik teknolojisinde kullanılabilmesi için çalışmalar devam etmektedir.

Çalışmamıza konu edilen yarıiletkenlerin büyütülmesinde birçok farklı metot denenmekte ve her bir yarıiletken için en başarılı büyütme tekniğinin elde edilmesi için yoğun çalışmalar devam etmektedir. Yarıiletkenler, genellikle yüksek sıcaklıklarda elementlerin bulk formda katılaştırma yöntemleri ve buhar fazı veya vakum metotlarından ince filmler şeklinde oluşturulurlar. Bunun yanı sıra sulu çözeltilerde de su ya da diğer çözücüler (organik, iyonik sıvılar, eriyik tuzlar) kullanılarak da diğer yöntemlerdeki gibi bulk ya da ince film olarak büyütülebilmektedirler. Son yıllarda yarıiletken büyütmede kullanılan metotlardan bazıları şunlardır;

- 1) Kimyasal buhar biriktirme metodu (CVD) (Xu *et al.* 2010)
- 2) İmplantasyon metodu (IM) (Zhou *et al.* 2009)
- 3) Hidrotermal metodu (HT) (Wang *et al.* 2008)
- 4) Full potansiyel lineer artımlı düzlem dalga metodu (FPLAPW) (Touat *et al.* 2010)
- 5) Moleküler şua epitaksi metodu (MBE) (Lu *et al.* 2009)
- 6) Elektrodepozisyon metodu (ED) (Tortosa *et al.* 2008)
- 7) Kimyasal banyo depozisyonu (CBD) (Zhang and Kerr 2007)
- 8) Darbeli lazer depozisyon (PLD) (Behan *et al.* 2007)
- 9) Ardışık iyonik katman adsorbsiyon ve reaksiyon metodu (SILAR) (Yıldırım 2010).

Bu büyütme tekniklerinden bazıları maliyet ve kalite şartlarının yüksekliği açısından diğerlerinin çok üzerindedir. Hatta büyütme işlemi sırasında kullanılan cihazların çok yüksek maliyette olması ve cihazların çalışması esnasında gerekli yüksek miktardaki harcamalar nedeniyle birçok çalışma grubu, bu tekniklere alternatif olabilecek düşük maliyetteki tekniklere yönelmek zorunda kalmışlardır. Yarıiletken büyütme

tekniklerinden olan elektrokimyasal büyütme, endüstride metallerin büyütülmesi ve metal alaşımların yapılması konusunda iyi bilinen bir tekniktir (Lincot 2005).



Şekil 1.1. Elektrodepozisyonu yapılan temel inorganik yarıiletkenler.*

*Gri bölgeler araştırma yoğunluklarını vermektedir. MS: Eriyik tuz depozyasyonu, AQ: Sulu çözelti, NAQ: Susuz çözelti, ECALE: Elektrokimyasal Atomik Tabaka Elektrodepozisyonu (Lincot 2005).

Şekil 1.1’de görüldüğü üzere, elektronik teknolojisinde yarıiletkenlerin ilk kullanımına 1865 yılında yarıiletken elektroniğin temelini oluşturan Si yarıiletkeni ile başlanmıştır. Bir yarıiletken birçok metotla büyütülebilmesine rağmen, elektrokimyasal büyütmenin diğer metotlara göre bazı avantajları vardır (Asıl 2010):

- 1) Elektrokimyasal büyütmede etkili ve kontrol edilebilir parametreler olan akım ya da potansiyel değiştirilerek, filmin morfolojisi ve kalınlığı değiştirilebilir.
- 2) İnce filmin yapısı ve özellikleri nispeten, altlığın şekli ve materyalin cinsine bağlıdır.
- 3) Geleneksel büyütmelemlerden daha yüksek büyüme oranı gözlenebilir.
- 4) Yüksek vakum ve yüksek reaksiyon sıcaklığına gerek duyulmadığından ekipmanlar pahalı değildir.
- 5) Büyütme işlemi esnasında sisteme dışarıdan müdahale ile katkılama işlemleri gerçekleştirilebilmektedir.
- 6) Sistemin çevresel atıkları olmadığından çevre dostudur ve deney esnasında tehlikesi azdır.

Elektrokimyasal büyütme tekniği, ayırt edici özellikleriyle kendisine olan ilgiyi artırmıştır ve birçok yarıiletkenin bu yöntemle büyütülmesine vesile olmuştur. Elektrokimyasal olarak, Şekil 1.1’de görüldüğü üzere ilk olarak Si yarıiletken materyali büyütülmüş, günümüzde ise yaygın olarak CdTe, CdSe, CuInSe₂ (CIS), CdS ve ZnO yarıiletkenleri büyütülmektedir (Lincot 2005).

Elektronik aygıtların temelinde elektronun iki temel özelliği yer alır; yük ve spin. Bu ise bilim adamlarını, malzemelerde bu iki özelliğin bir arada bulundurulabileceği durumların araştırılmasına itmiş ve bu konudaki çalışmaların artmasını sağlamıştır. Örneğin yarıiletkenler, elektronların yükü ile elektriksel akımın kontrolüne izin verirken (transistorlar, diyotlar vs.), manyetik malzemelerde elektronun spininden istifade edilir (manyetik hard diskler, sensörler). Hem yük cinsi hem de taşıyıcıların spini ile yakından ilgili (Lee *et al.* 2009) ve aynı zamanda elektronik ve fotonik teknolojilerinin çalışma alanlarının kesişmesi ile (spin transfer elektroniği adı da verilen) yeni bir alan olan spintronik ortaya çıkmıştır. Bu nedenle, spintronik uygulamalar için ferromanyetik

özelliik gösteren seyreltilmiş manyetik yarıiletkenlere olan ilgi kayda değer bir biçimde artmıştır (McNorton and MacLaren 2009). Bu alanın amacı, daha fazla bilgi depolayan ve güç verimliliği olan cihaz kontrolünü sağlamak için elektronun spin kuantum durumunu açıklamaktır (Frazier *et al.* 2005). Genellikle DMS, bilgisayarda anahtarlama birimlerinde, metal oksit silikon alan etkili tansistörde, elektronlar ve deşiklerin akımları sayesinde açma ve kapama özelliğine sahiptirler. Fakat bilgi depolama gerçekleştirememektedirler. Bu ise manyetik yarıiletkenlere ve seyreltilmiş manyetik yarıiletkenlere ilgiyi büyük ölçüde artırmıştır. Çünkü nanoboyutlu manyetik materyaller bilgi depolama gerçekleştirebilirler (Frank *et al.* 2007). Yarıiletken spintroniğini anlamak için seyreltilmiş manyetik yarıiletkenler en önemli materyallerdir (Wolf *et al.* 2001). Yarıiletken içerisine yabancı ya da safsızlık atomu katılması manyetik ve elektriksel özelliklerini belirgin bir biçimde değiştirecektir (Brophy 2000). Yarıiletken içerisine istenilen konsantrasyonlarda 3d geçiş metalleri (TM) katılarak gerçekleştirilen bu metot ile kontrol daima deneyi yapan kişidedir ve konsantrasyona bağlı olarak hangi faktörlerin değiştiği gözlemlenebilir. Manyetik yarıiletkenlerin teknolojiye uygulamalarda, aygıt uygulaması açısından hem ferromanyetizmanın hem de yarıiletkenliğin her ikisinin birlikte var olması, bu malzemelerin teknolojiye kullanımının tercih edilme sebebini güçlendiriyor. Başarılı bir uygulama için bu özelliklerin hepsinin birlikte kullanılması büyük önem arz etmektedir. Başarılı ve kaliteli bir malzeme üretiminde, malzemeye belirli yüksek Curie sıcaklıklarına ve düşük mobilitelere sahip özellikler kazandırılması gerekmektedir. Çok düşük sıcaklıklarda çalışan devre elemanı teknolojik olarak kolaylıkla kullanılabilseydi, Curie sıcaklıkları bir problem olmayacaktı. Yüksek Curie sıcaklıklarında manyetik özellik sergileyen seyreltilmiş manyetik yarıiletkenlerin keşfi, uygulamada ortaya çıkabilecek olan dikkate değer sıcaklık problemini ve birçok zorluğu ortadan kaldırmaktadır. Manyetik ve elektriksel iletkenlik özellikleri arasındaki güçlü etkileşme, bu malzemelerde teknolojik avantaj için yeterlidir. Teknolojiye kullanımının çoğunda elektriksel ve manyetik özellikler tek tek dikkate alınarak ayrık devre elemanları olarak tasarlanmıştır. Yapılan yeni araştırmalarla bu ayrık devre elemanlarının bir tümleşik devre üzerinde birleştirilmesi için çalışılmaktadır. Bunun gerçekleştirilmesi ise teknolojiye büyük bir devrim olacaktır (Akman 2008).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

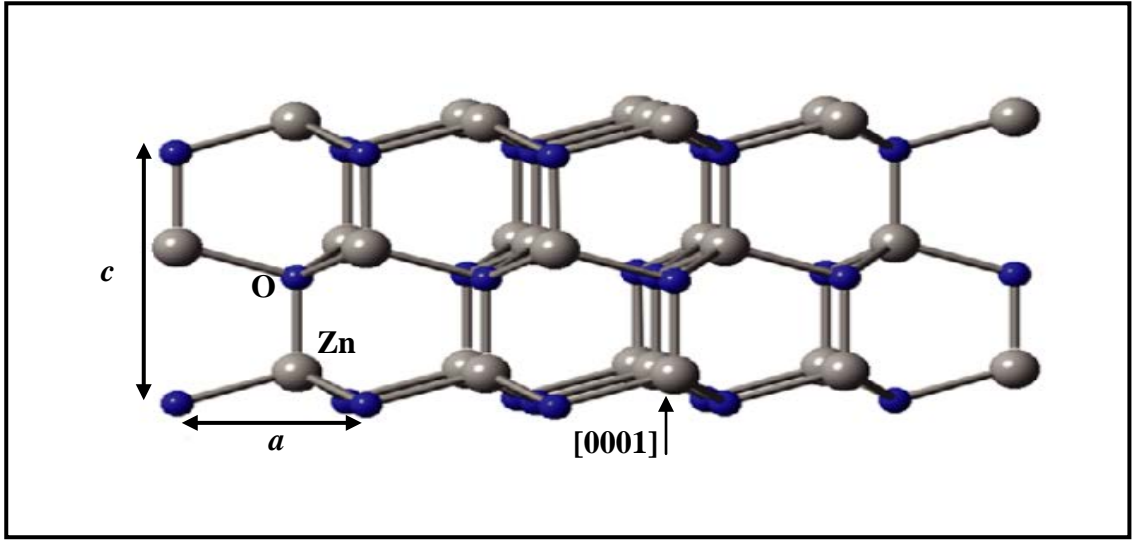
2.1. ZnO

ZnO yüksek elektron mobilitesi, yüksek termal iletkenliği, geniş ve direkt bant aralığı, geniş eksiton bağlanma enerjisine (60 meV) sahip olması ve eksiton rekombinasyonu temeli ile büyük ilgi duyulan bir yarıiletkendir. ZnO oda sıcaklığının üzerinde UV ışık emisyonu gerçekleştirebilen ince-film transistörlerinde, foto dedektörlerde, ışık emisyon cihazlarında, mavi ve ultraviyole bölgede spektrum veren lazer diyotlarda, yüksek güç elektroniğinin potansiyel uygulamalarında (Look *et al.* 2003), yüksek akustik dalga cihazlarında ve güneş pillerinde kullanılmaktadır. Ferromanyetik ve ferroelektrik özellikler içermesi nedeniyle de ZnO, spintronikte de tercih edilen bir malzemedir (Zhang *et al.* 2007; Janotti and Walle 2009).

Bir II-VI yarıiletkeni olan ZnO, bu grubun özellikleri olan wurtzite kristal yapısına ve doğal olarak *n*-tipi iletkenliğe sahiptir (Gür 2007) (Şekil 2.1 ve Çizelge 2.1). Bir yarıiletkenin örgü parametreleri genellikle şu faktörlere bağlıdır:

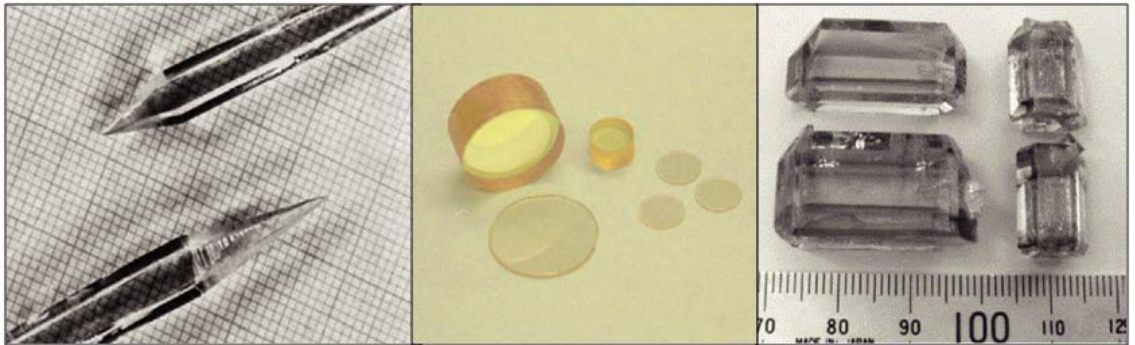
- 1) İletkenlik bandının minimumunu işgal eden elektronların bozulma (deaktivasyon) potansiyeli ile hareket eden serbest elektronların konsantrasyonu,
- 2) Kusurların ve yabancı atomların konsantrasyonu ve ana örgüdeki yerine geçilen iyonla göre iyonik çapları,
- 3) Dış zorlamalar,
- 4) Sıcaklık (Asıl 2010).

ZnO genel olarak *n*-tipi büyüme eğiliminde olmasına rağmen son yıllarda birçok araştırma grubu *p*-tipi ZnO elde ettiklerini rapor etmişlerdir. Farklı yöntemlerle ZnO ince film ve bulk olarak büyütülebilmektedir (Şekil 2.2) (Janotti and Walle 2009).



Şekil 2.1. ZnO'nun wurtzite kristal yapısı (Janotti and Walle 2009).

Wurtzite yapıda c eksenini boyunca birbirinden $1,633 c$ kadar uzaklıkta bulunan ve her biri farklı atomdan oluşmuş iç içe geçmiş iki adet sıkı paketlenmiş yapı mevcuttur. Bunun yanı sıra bu kristal yapıda kristal inversiyon simetrisi yoktur ve c eksenini boyunca kutuplanma etkileri gözlenmektedir. Ayrıca yine bu yapı Bravais örgüsü bakımından her iki atomdan dörder tane bulunan hegzagonal örgüdür (Aydoğan 2011).



Şekil 2.2. Farklı yöntemlerle bulk olarak büyütülmüş ZnO numuneleri (Janotti and Walle 2009).

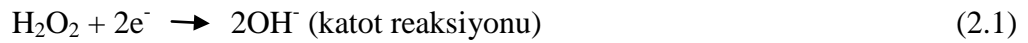
Çizelge 2.1. ZnO yarıiletkeninin fiziksel özellikleri (Norton *et al.* 2004)

Özellikler	Değerler
300 K'de örgü parametreleri	
a_0	0,325 nm
c_0	0,521 nm
c_0/a_0	1,602 (ideal hegzagonal yapı için 1,633)
u	0,345
Yoğunluk	5,606 g/cm ³
300 K'de kararlı fazı	Wurtzite
Erime noktası	1975 °C
Termal iletkenlik	0,6-1-1,2 (W/mK)
Lineer genişleme katsayısı	$a_0: 6,5 \times 10^{-6}$, $c_0: 3,0 \times 10^{-6}$ (/°C)
Dielektrik sabiti	8,656
Kırılma indisi	2,008-2,029
Asal taşıyıcı konsantrasyonu	$<10^6$ cm ⁻³
Elektron etkin kütlesi	0,24
Elektron mobilitesi (300 K)	200 cm ² /Vsn
Deşik etkin kütlesi	0,59
Deşik mobilitesi (300 K)	5-50 cm ² /Vsn

ZnO yarıiletkeni özellikle son yıllarda büyük ilgi görmüş ve birçok grup tarafından farklı yöntemlerle büyütülmüştür. Elektrokimyasal yöntemle ilk olarak 1996 yılında 0,1 M çinko nitrat ($Zn(NO_3)_2$) sulu çözeltisinde ZnO yarıiletkeni büyütülmüştür. Büyütme işlemi 335 K'de -0,7 V ile -1,4 V arasında gerçekleştirilmiş ve -1 V'a kadar büyütülen filmlerin (0001) kristalografik yöneliminde büyüdüğü ve oda sıcaklığında yasak enerji aralığının 3,30 eV olduğunu deneysel olarak göstermişlerdir (Izaki and Omi 1996). Bu çalışmanın ardından birçok grup ZnO'ya ilgisini artırmış ve elektrokimyasal yöntemlerle büyütme işlemi gerçekleştirmişlerdir.

Yine elektrokimyasal yöntemle 0,1 M $Zn(NO_3)_2$ çözeltisi kullanılarak ITO çalışma elektrodu olarak Pt tel karşıt elektrot ve doygun kalomel elektrot referans elektrot olarak kullanılmıştır. -0,7 V ve -1,1 V'luk katodik potansiyeller ile 65°C'de 1, 5 ve 20 dk.'larda büyütme gerçekleştirelmıştır. Sonuçta, büyütme zamanının bant aralığına etkisinin, büyütme süresinin artması ile bant aralığının da artması şeklinde gerçekleştiğini optik analizlerle bulunmuştur (Zhang *et al.* 2007).

Farklı çalışmada, eşit molaritede $Zn(ClO_4)_2$ ve H_2O_2 ile hazırlanan çözeltide çalışma elektrodu olarak ITO film üzerine, 1,6 V'luk potansiyel ile 70°C de 5 saniye ile 30 dk. arasında büyütme gerçekleştirelmıştır (Gao *et al.* 2006). Büyütme esnasında hücrede gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.



Tüm bunların yanı sıra ZnO yarıiletkenine elektrokimyasal yöntemlerle katkılar da gerçekleştirilmiştir.

Elektrokimyasal yöntemle katkılama için 0,5 mol/l $ZnCl_2$, 0,01 mol/l $MnCl_2$, 0,01 mol/l $CoCl_2$, 0,1 mol/l KCl, 0,05 mol/l tartarik asit çözeltisi kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak Cu üzerine, Pt karşıt elektrotu ile 0,5–2,0 mA/cm² akım yoğunluğu altında

90°C'de 112 dk.'da büyütme gerçekleştirilmiştir (Li *et al.* 2007). Bu yöntemle üçlü bileşik yarıiletken elde edilmiştir.

Farklı katkılama çalışmasında DMSO çözeltilinde 25 mM ZnCl₂, farklı konsantrasyonlarda MnCl₂ ile 0,1 M KClO₄ destek elektrolit ve çözünmüş oksijen ile çözelti hazırlanmıştır. ITO film üzerine 90°C'de ve -0,9 V'da 700 ve 350 nm kalınlığında, (002) yöneliminde, oldukça homojen ve çok iyi geçirgen filmler elde edilmiştir (Mollar *et al.* 2009).

Yine elektrokimyasal yöntemle katkılama çalışmasında standart 3 elektrotlu sistemle 0,3 mM ZnCl ile 0,1 M KCl sulu çözeltisi içerisinde çalışma elektrotu olarak F katkılı SnO₂ ya da Si, referans elektrot olarak Ag/AgCl ve 80°C'de Al, Mn, Co ve Cu katkılamalarını miktara göre incelenmiştir. Sonuç olarak da Mn, Co ve Cu katkılamalarının manyetizmaya etkisi olduğunu ve Al katkılamaların herhangi bir manyetizma belirtileri göstermediğini gözlemlenmiştir (Nadarajah and Könenkamp 2010).

2.2. ZnO Yarıiletkenindeki Kusurlar

ZnO yarıiletkeninde büyütme esnasında kasıtlı ya da kasıtsız oluşabilecek kusurlar mevcuttur. Büyütme şartlarına bağlı olarak kontrolümüz dışında gerçekleşen bu kusurlar farklı büyütme işlemleri sonucunda farklı miktarlarda olsa karışımıza çıkmaktadır. Bulk olarak büyütülen filmlere göre epitaksiyel olarak büyütülen ince filmlerdeki kusur konsantrasyonu daha da azdır (Janotti and Walle 2009).

Eğer termodinamik denge ve kusur-kusur etkileşimlerini ihmal edersek, bir katı içerisindeki doğal kusur konsantrasyonu onun aktivasyon (oluşum) enerjisi olan E^f 'ye

$$c = N_{(seviye)} \exp\left(\frac{-E^f}{k_B T}\right) \quad (2.4)$$

şeklinde bağlıdır. Burada c doğal kusur konsantrasyonu; $N_{(seviye)}$ (farklı konfigürasyon içeren) birim hacim başına kusur seviyelerin sayısıdır, k_B Boltzmann sabiti ve T sıcaklıktır. E^f ise kristalin içinden bir atom çiftini uzaklaştırmak için gerekli olan enerjidir (Aydoğan 2011) ve yapının bozulması ile ilgili olduğundan kusurun meydana gelmesi için gereken enerji de denilebilir. Denklem 2.4'den yüksek aktivasyon enerjilerinde kusur konsantrasyonunun düştüğü görülmektedir.

2.2.1. Nokta kusurlar

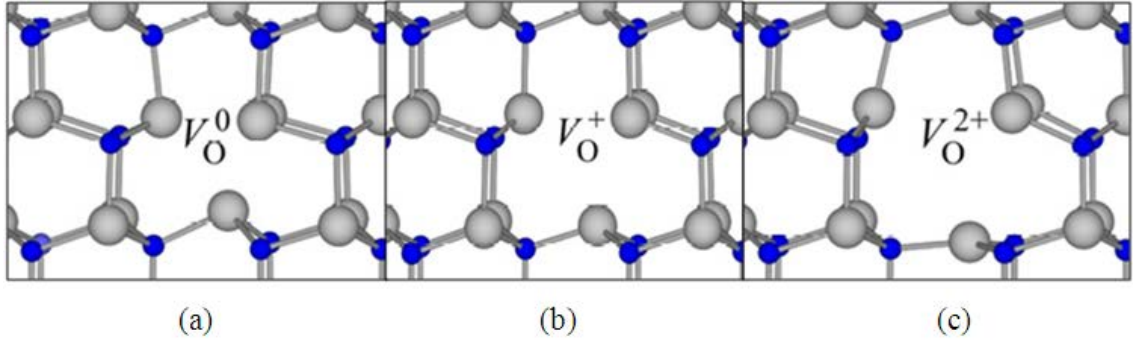
Bir malzemenin kristal örgüsü içerisinde bulunan doğal ya da fiziksel kusurlar, kristali mükemmellikten uzaklaştırır. Herhangi bir yarıiletken gibi ZnO yarıiletkeni de nokta kusurlar sebebiyle elektriksel ve optik değişimlere uğramaktadır. ZnO yarıiletkeninde oluşan doğal nokta kusurlar büyütme işlemleri sırasında kendiliğinden oluşabildiği gibi akseptör ya da donör katkısına göre de değişiklik göstermektedir. Genelde donör kusurlar daha kolay p -tipi materyal oluştururken, akseptör kusurlar kolay n -tipi materyal oluştururlar. ZnO'nun son yıllarda ilgi görmesinin asıl sebebi, kontrol edilebilen elektriksel iletkenliğidir. Birçok çalışma grubu p -tipi ZnO elde ettiklerini rapor etmişlerdir (Zhang 2007; Dhara and Giri 2012; Majumdar *et al.* 2009; Balakrishnan *et al.* 2012). Hâlâ istikrarlı ve tekrarlanabilir p -tipi iletkenlik gösterebilen ZnO büyütme kolay değildir. ZnO'da önemli bir avantaj, yüksek kalitede tek kristal bulk ve ince filmlerin katkı ve doğal kusurlarının kontrol edilebilmesidir (Janotti and Walle 2009). ZnO yarıiletkeninde tespit edilen nokta kusurlar aşağıda verilmiştir.

2.2.1.a. Oksijen boşluk kusurları (V_O)

Oksijen boşluk kusuru literatürde adı en çok geçen ZnO kusuru olması nedeniyle birçok araştırmacı tarafından ilgi görmektedir. Bu kusur, n -tipi iletkenliğin kaynağı olarak gösterilir. Oksijen boşlukları ZnO da üç farklı şekilde oluşabilmektedir,

1. V_O^0 durumu iki elektron yakalayarak örgüye nötr bağlanır (Şekil 2.3 (a)).
2. V_O^+ durumu tek başına iyonize olmuş bir elektron bağlanır ve +1 yüklüdür (Şekil 2.3 (b)).

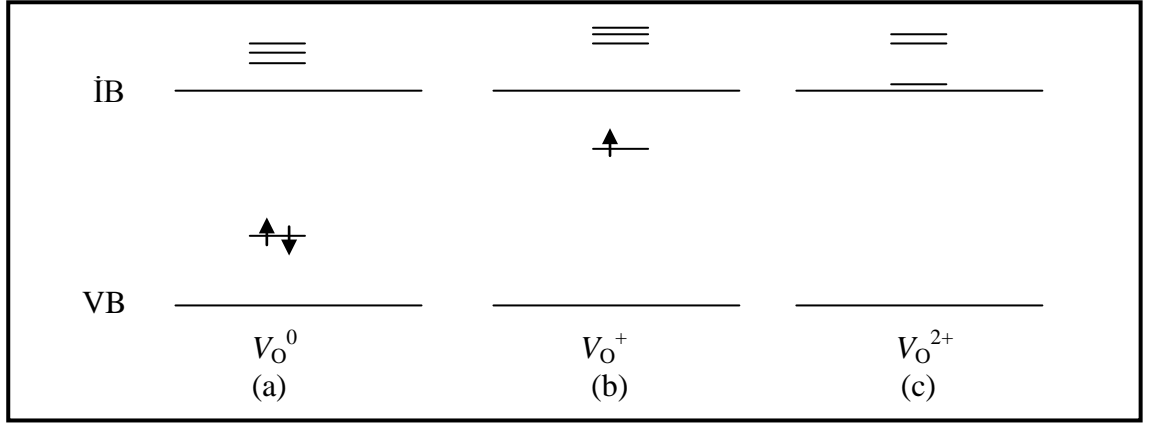
3. V_O^{2+} durumu herhangi bir elektron tuzağı yoktur ve örgüyle uyumlu +2 yüklüdür (Şekil 2.3 (c)) (Gao *et al.* 2006).



Şekil 2.3. Oksijen boşlukları etrafında çubuk ve küre modellemesi ile kusurların gösterimi.*

*(a) nötr durumu, dört Zn atomunun en yakın komşuluğunda Zn-O bağ uzunluğu %12'ye kadar içe doğru, (b) +1 durumu, dört Zn atomunun en yakın komşuluğunda Zn-O bağ uzunluğu %3'e kadar dışa doğru, (c) +2 durumu, dört Zn atomunun en yakın komşuluğunda Zn-O bağ uzunluğu %23'e kadar dışa doğru değişimlerinin gösterimi (Janotti and Walle 2009)

V_O^0 kusurunun *n*-tipi iletkenliğe katkısının bulunmadığı bilinmelidir çünkü nötraldir ve Fermi enerji seviyesinin yakınındadır (Şekil 2.4 (a)). *p*-tipi ZnO için bu kusur bir problem oluşturmamaktadır. Buna karşın V_O^{2+} kusuru +2 yüklü olarak kabul edilmektedir ve *p*-tipi ZnO oluşumunu engeller (Şekil 2.4 (c)). Bu sorunun önüne geçmek için büyüme esnasında, O kimyasal potansiyeli yakınlarında ya da tavlama esnasında O ile zengin bir ortamda büyütme işleminin gerçekleştirilmesi gerekmektedir. V_O^{1+} durumu ise yarı kararlı durumdur, kolaylıkla +2 veya nötr duruma geçiş yapamaz (Şekil 2.4 (b)).



Şekil 2.4. Tek parçacık durumunda V_O kusurlarının gösterilmesi*

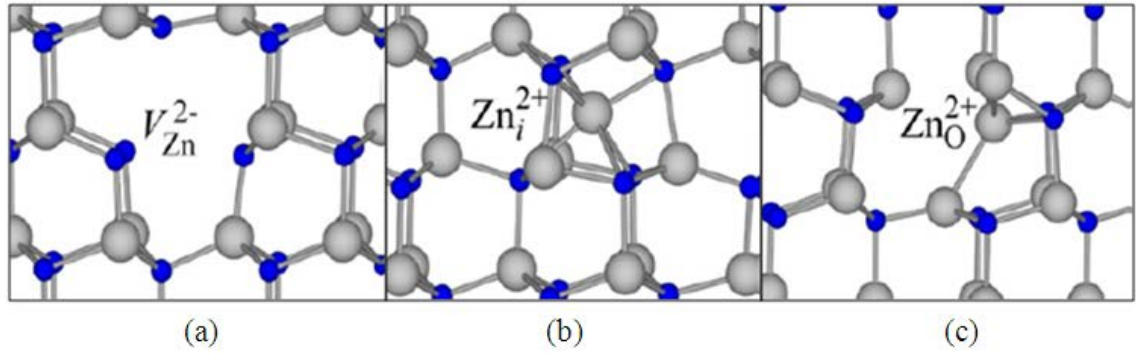
*(a) V_O^0 , (b) V_O^+ , (c) V_O^{2+} (Janotti 2010)

2.2.1.b. Çinko boşluk kusurları (V_{Zn})

Herhangi bir ZnO örgüsü içerisinde bir Zn atomu yer değiştiğinde dört adet O bağları ve toplamda altı elektron boşta kalır. Bu elektronlar valans bandı yakınlarında üç dejenere seviye işgal ederler. Bu üç durum dört elektronun tamamı tarafından işgal edilmiştir ve böylece iki elektron daha bu seviyelerde bağlanabilir. Bu ZnO içerisinde V_{Zn} akseptör davranışını açıklar. Çünkü akseptör tipi kusurların aktivasyon enerjisi Fermi seviyesinin artışı ile azalır. n -tipi ZnO içerisinde oluşan doğal nokta kusurlar içerisinde V_{Zn} en düşük aktivasyon enerjisine sahiptir. Fakat p -tipi materyal içerisinde V_{Zn} yüksek aktivasyon enerjisine sahiptir. Böylelikle n -tipi materyal içerisinde V_{Zn} kolaylıkla oluşmakta fakat p -tipi materyal içerisinde zor oluşmaktadır. V_{Zn} durumunda Şekil 2.5 (a)'da görüleceği üzere Zn-O bağ uzunlukları yaklaşık %10 oranında gevşemiştir. Çinko boşluklarını saran ve oksijen 2p orbitalleri diğer oksijenler arasındaki bağdan çok küçüktür. Üst üste gelen O-O arası mesafe hesaplamalara göre $3,5\text{Å}$ ve bu kovalent bağ yarıçapı olan $1,45\text{Å}$ 'dan çok daha büyüktür (Şekil 2.5 (a)).

Herhangi bir Zn arayer atomu (Zn_i) prensip olarak ZnO wurtzite yapısı içerisinde oktahedral ya da tetrahedral durum oluşturmaktadır. Tetrahedral durumda Zn_i bir Zn ve bir O'nun en yakın komşuluğundadır ve Zn-O c yönelimindeki bağ uzunluğunun $0,833d_0$ olmasına neden olmaktadır. Oktahedral durumda ise Zn_i , 3 Zn ve 3 O atomu en yakın komşuluğundadır ve bu durumda Zn-O c yönelimindeki bağ uzunluğunun $1,07d_0$

olmasına neden olmaktadır (Şekil 2.5). Burada d_0 ZnO kristal yapısında kusur olmaksızın Zn-O arasındaki mesafedir. Bu durumdan yola çıkarak oktahedral durumda Zn arayer atomu durumu daha kararlı olmuştur ve geometrik kısıtlamaları daha azdır. Elektronik yapısı ile ilgili olarak da Zn_i^{2+} İBM'de iki adet elektron sergilemektedir. Bu nedenle Zn_i daima iletkenlik bandına elektron verecektir ve böylece sıg bir donör gibi hareket edecektir. Şekil 2.7'de de görüldüğü üzere n -tipi numunelerde Zn_i yüksek aktivasyon enerjisine sahiptir ve Fermi seviyesi İBM yakınlarındadır ve bu durum çinkoca zengin durumlarda daha çok gözlenmektedir.



Şekil 2.5. Hesaplanan doğal atomik çubuk ve küre modellemesi ile Çinko boşluk kusurlarının gösterimi*

*(a) +2 yük durumunda Zn boşluğu (V_{Zn}^{2-}), (b) +2 yük durumunda Zn arayer durumu (Zn_i^{2+}), (c) +2 yük durumunda Zn ters yerleşim kusuru durumu (Janotti and Walle 2009)

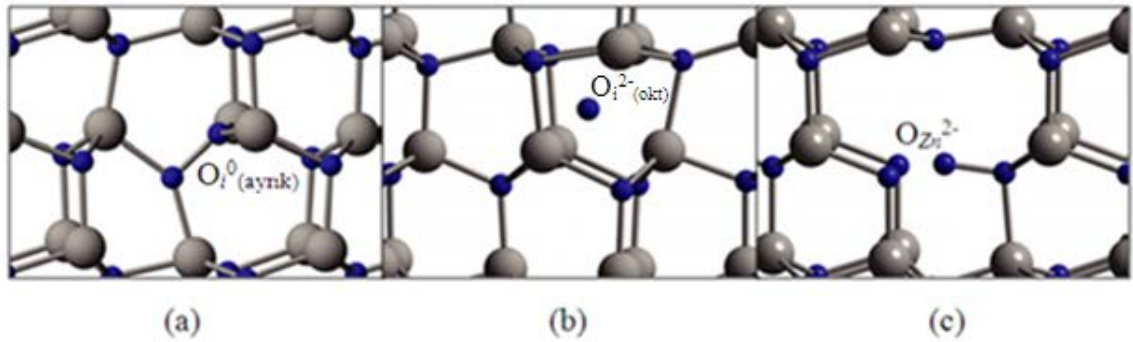
Zn arayer atomları n -tipi ZnO'da çok düşük konsantrasyonlarda olacaktır ve istenmeden n -tipi iletkenlikten sorumludur. Diğer taraftan Zn_i^{2+} 'nin aktivasyon enerjisi azaldığında Fermi enerji seviyesi VBM'ye doğru hızla azalması ile Zn arayer atomları bu defa p -tipi ZnO kaynağı olacaktır.

2.2.1.c. Çinko ters yerleşim (Zn_O) (antisite), oksijen arayer (O_i) ve oksijen ters yerleşim (O_{Zn}) (antisite) kusurları

ZnO yarıiletkeninde doğal kusurlar olan çinko ters yerleşim, oksijen arayer ve oksijen ters yerleşim kusurları yüksek aktivasyon enerjisine sahiptirler. Zn_O ters yerleşim kusuru n -tipi ZnO'da bir çift donördür fakat yüksek aktivasyon enerjisi ile n -tipi iletkenliğe kasıtsız olarak neden olmaktadır. Bu durumda yapılan hesaplamalarda Zn_O -

O atomları arasındaki bağ mesafesi normal durumdaki Zn-O arasındaki bağ uzunluğundan %8 daha fazladır (Şekil 2.5 (c)). Zn arayer atomu ve O boşluğunun oluşturduğu bu kompleksin, düşük simetri konfigürasyonuna neden olduğu sonucu çıkarılabilir. ZnO yer değişimi ile kusur içerisinde bileşenleri olan Zn_i ve V_O bileşenlerinde yarıma gerçekleşerek, ya bağlı kalıp birlikte hareket edecekler ya da bağımsız hareket edeceklerdir. Yüksek enerjili elektron ışıması gibi denge dışı şartlarda ZnO^{2+} n-tipi iletkenliğe neden olabilmektedir.

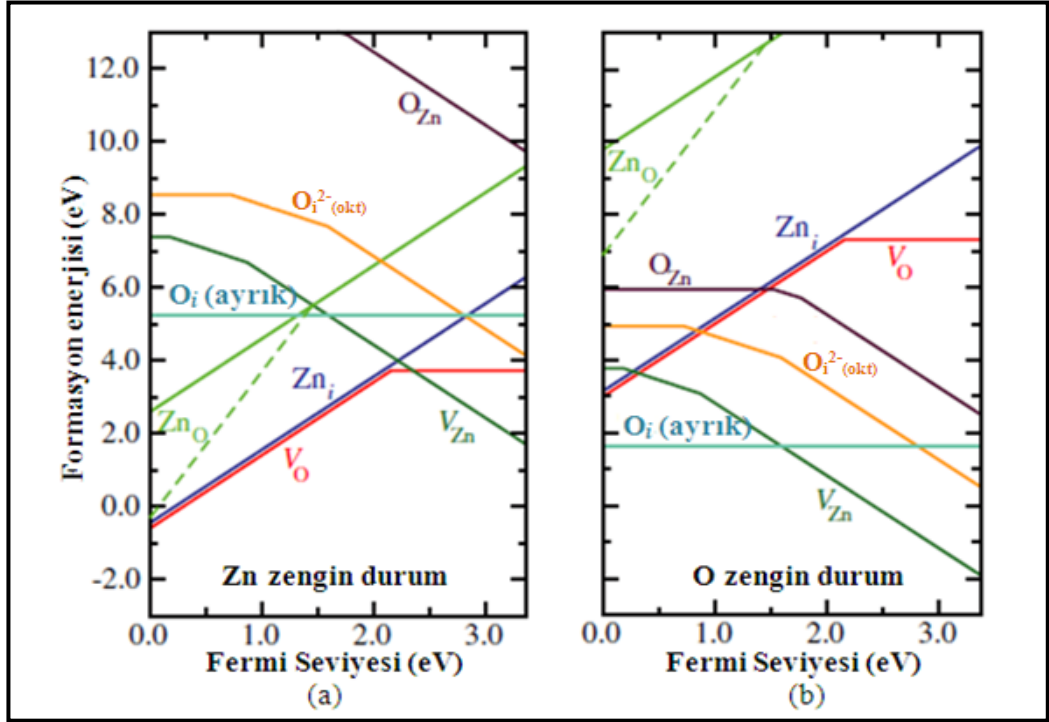
Şekil 2.6 (a)'da gösterilen $O_{i(aynk)}$ elektriksel olarak aktif değildir ve VBM yakınlarında donör geçiş seviyesindedir. Şekil 2.6 (b)'de verilen $O_i^{2-(okt)}$ ise derin akseptör geçiş seviyesinde VBM'nin 0,72 ve 1,59 eV üzerindedir. Şekil 2.6 (c)'de gösterilen O_{Zn} derin akseptör tipi kusurdur. Oldukça yüksek aktivasyon enerjisine sahiptir. VBM'nin 1,52 eV ve 1,77 eV üzerindedir.



Şekil 2.6. Hesaplanan doğal atomik çubuk ve küre modellemesi ile oksijen kusurlarının gösterimi *

*(a) O_i^0 (aynk) ayırık-ara yer konfigürasyonunda oksijen ara yeri, (b) $O_i^{2-(okt)}$ oktahedral konfigürasyonundaki oksijen ara yeri, (c) O_{Zn}^{2-} oksijen ters yerleşim kusuru (Janotti and Walle 2009)

Şekil 2.7 (a)'da ZnO yarıiletkeninde çinkoca zengin ve Şekil 2.7 (b)'de oksijen zengin durumları için oluşan doğal nokta kusurların aktivasyon enerjileri toplu olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.7. ZnO'da doğal nokta kusurlar için Fermi seviyesinin fonksiyonu olarak aktivasyon enerjisinin gösterimi

* (a) çinkoca zengin durum, (b) oksijence zengin durum (Janotti and Walle 2009)

2.2.1.d. Donör safsızlıkları

Katkısız ZnO'nun oluşumu esnasında kasıtsız oluşan doğal nokta kusurların *n*-tipi iletkenliğe katkısı tam olarak açıklanamamaktadır. Bu durumu, kusurların büyütülen ZnO'da sığ donör gibi davranmaları ile ilişkilendirebiliriz. ZnO'da *n*-tipi iletkenliğin kontrol edilmesi için, sığ donör olarak davranan diğer mümkün kirlilikler de gözden kaçırılmamalıdır. ZnO yarıiletkeni için en iyi bilinen donör katkı atomları Çizelge 2.2'de görüldüğü gibi Al, Ga ve In'dur (Sato and Yoshida 2002a).

2.2.1.e. Akseptör safsızlıkları

ZnO'da bilinen akseptörler, I. grup elementlerinden olan Li, Na ve K, Cu, Ag ile V. grup elementlerinden N, P ve As'dir (Çizelge 2.2). Bunların çoğu derin akseptördür ve *p*-tipi iletkenliğe önemli katkı sağlamazlar. Sığ akseptör seviyesi elde etmenin

zorluklarına rağmen, *p*-tipi ZnO için en umut verici katkılamanın V. grup elementleri olduğuna inanılır (Janotti and Walle 2009).

Çizelge 2.2. ZnO yarıiletkeninde kirlilik atomlarının nicelikleri ve deneysel olarak gözlemlenen en yüksek n_{mak} ve p_{mak} taşıyıcı konsantrasyonları (Janotti and Walle 2009)

Katkı	Karakter	İyonizasyon enerjisi	n_{mak} ya da p_{mak}
Al	Donör	120 meV	8×10^{20}
Ga	Donör	-	1.1×10^{20} 3.7×10^{20}
In	Donör	-	-
F	Donör	80 meV	5×10^{20}
H	Donör	35 meV	-
Li	Akseptör	-	-
Cu	Akseptör	-	-
N	Akseptör	100 meV	9×10^{16}

2.3. Geçiş Metalleri

Periyodik tablonun d-bloğunu oluşturan ve III B ile başlayıp II B ile sonlanan gruplarda yer alan elementlere geçiş elementleri ya da geçiş metalleri denir (Şekil 2.8). Bilindiği gibi, periyodik tabloda soldan sağa doğru atom numaraları artar, elektronlar en dış kabuğa eklenir ve protonların eklenmesi nedeniyle çekirdek yükü artar. 3. periyot elementlerinden sodyumdan argona en dıştaki elektronlar artan çekirdek yüküne karşı bir diğerini zayıfça perdelerler. Böylece atom yarıçapları sodyumdan argona doğru hızla azalır, elektronegatiflikleri ve iyonlaşma enerjileri düzgün bir şekilde artar. TM'ler için bu durum farklıdır. Beklendiği gibi çekirdek yükünün skandiyumdan bakıra doğru arttığı, ancak elektronların daha içteki 3d alt kabuğuna eklendiği görülmektedir. 3d elektronları, 4s elektronlarını artan çekirdek yüküne karşı perdeler. Bu perdeleme etkisi dış kabuk elektronlarının birbirini perdeleme etkisinden biraz daha fazladır, böylece atom yarıçaplarının azalma hızı yavaşlar. Aynı nedenle, elektronegatiflik ve iyonlaşma

enerjileri de, sodyumdan argona doğru olan artma hızı ile karşılaştırıldığında, skandiyumdan bakıra doğru düşük bir hızla artar (Öztürk 2006).

B grubu elementlerinin tamamı metaldir. Elektron konfigürasyonunda, en dışta her zaman d-orbitalinde elektron taşırlar (Çizelge 2.3). Bu metallerin d-orbitalleri kısmen doludur. En dıştaki bu d orbitali, elektronlarından kaynaklanan çok çeşitli fiziksel özelliklere sahiptirler. TM tam dolu olmayan d orbitalleri nedeniyle, ayırt edici renklilik, paramanyetik bileşikler verme, katalitik etki gösterme ve özellikle de kompleks iyon oluşturma gibi birçok önemli özelliğe sahiptir. TM sertlikleri, yüksek yoğunlukları, iyi ısı iletkenlikleri ve yüksek erime-kaynama sıcaklıkları gibi bazı karakteristik özellikleri ile periyodik tablodaki diğer elementlerden ayrılırlar. TM genellikle renkli bileşikler oluştururlar ve bu renkli bileşiklerin renkleri,

- 1) TM cinsi,
- 2) TM'nin yükseltgenme sayısı,
- 3) Ligant cinsi,
- 4) Kompleksin koordinasyon sayısı

nedenlerine bağlıdır. TM'ler birden fazla farklı değerliğe sahip olabilirler. TM'lerin sahip olabilecekleri değerliklerin çok çeşitli olması d-orbitalindeki elektronlarından ileri gelmektedir (Çizelge 2.3). Bu elementler kimyasal tepkimelerinde d orbitalinden önce s orbitalinden elektron verir. Periyodik tabloda geçiş metallerinin bulunduğu her bir satırda orta bölgedeki TM'ler çok daha fazla sayıda değişik değerliğe sahiptir (Şekil 2.8). Örneğin 1. satır geçiş metallerinde; ^{21}Sc yalnızca +3, ^{30}Zn ise yalnızca +2 değerliğe sahipken ^{25}Mn bileşiklerinde 8 farklı değerlik alabilmektedir. TM'lerin sahip olabilecekleri değerliklerle ilgili olarak ilgi çekici bir diğer durum, ikinci ve üçüncü sıra TM'lerin yüksek değerliklerin daha kararlı olmasıdır.

	1A (1)		Geçiş Elementleri											8A (18)				
		2A (2)	d-bloğu															
Periyot	1																	
	2																	
	3		3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8) (9) (10)			1B (11)	2B (12)						
	4		21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn						
	5		39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd						
	6		57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg						
	7		89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110	111	112						
			İç Geçiş Elementleri															
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

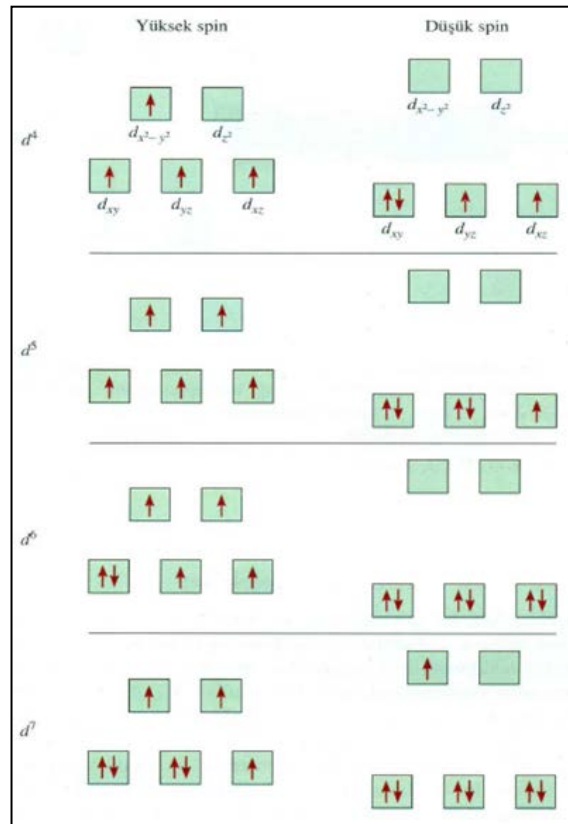
Şekil 2.8. Periyodik tablo (Han 2009)

Çizelge 2.3'te Mn, Fe ve Co TM'lerin elektron dizilişlerine göre hesaplanmış manyetik moment değerleri ve tek elektron sayılarına göre spin durumlar verilmiştir.

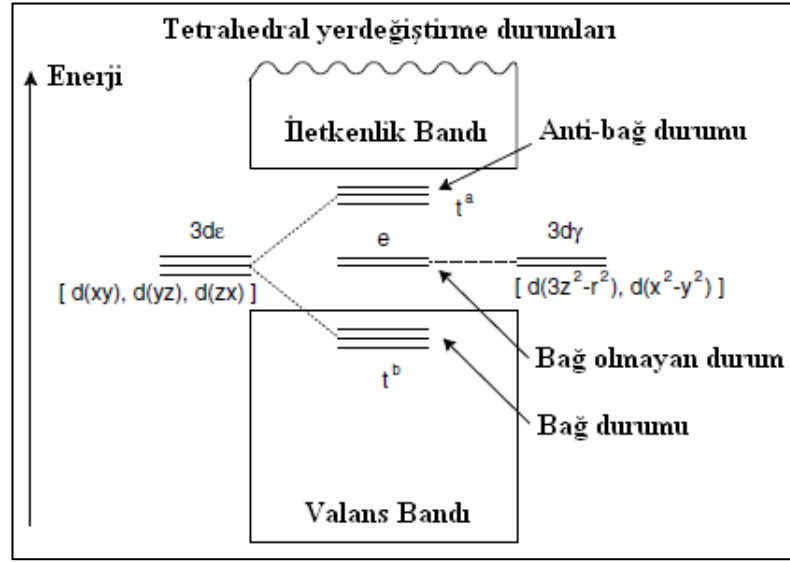
Şekil 2.9'da d^4 , d^5 , d^6 ve d^7 elektron dizilişine sahip sekizyüzlü komplekslerde yüksek spin ve düşük spin için orbital diyagramları verilmiştir. Fakat d^1 , d^2 , d^3 , d^8 , d^9 ve d^{10} için böyle bir ayırım gerçekleşmemektedir. Şekil 2.10'da TM'nin tetrahedral yerdeğiştirme durumlarında şematik elektronik yapısı verilmiştir ve şekilde anti-bağ durumları ve bağ olmayan durumlar bant aralığı içerisinde.

Çizelge 2.3. Deneyde kullandığımız bazı oktahedral kompleksler için merkez atomları ve manyetik momentler (Arslan 2009)

Metal iyonu	Elektron dizilişi	Tek elektron sayısı	Manyetik moment (J/T)
Mn ²⁺	d ⁵	5(yüksek spin)	5,7–6,0
Mn ²⁺	d ⁵	1(düşük spin)	2,0
Mn ³⁺	d ⁴	4(yüksek spin)	4,8–5,0
Mn ³⁺	d ⁴	2(düşük spin)	3,0–3,3
Mn ⁴⁺	d ³	3	3,7–3,9
Fe ²⁺	d ⁶	4(yüksek spin)	4,6–4,7
Fe ²⁺	d ⁶	0(düşük spin)	0
Fe ³⁺	d ⁵	5(yüksek spin)	5,7–6,0
Fe ³⁺	d ⁵	1(düşük spin)	2,2–2,5
Co ²⁺	d ⁷	3(yüksek spin)	4,3–5,2
Co ²⁺	d ⁷	1(düşük spin)	2,0–2,7
Co ³⁺	d ⁶	0(düşük spin)	0



Şekil 2.9. d⁴, d⁵, d⁶ ve d⁷ elektron dizilişine sahip sekizyüzlü komplekslerde yüksek spin ve düşük spin için orbital diyagramları (Öztürk 2006)



Şekil 2.10. TM'nin tetrahedral yerdeğiştirme durumlarında şematik elektronik yapısı (Sato and Yoshida 2002b)

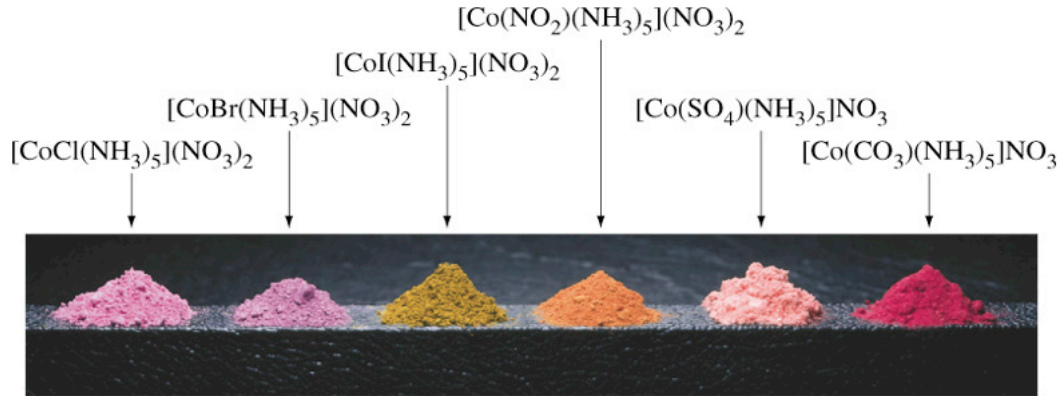
İBM							
VBM							
II-VI	Ti ²⁺ (3d ²)	V ²⁺ (3d ³)	Cr ²⁺ (3d ⁴)	Mn ²⁺ (3d ⁵)	Fe ²⁺ (3d ⁶)	Co ²⁺ (3d ⁷)	Ni ²⁺ (3d ⁸)
III-V	V ³⁺ (3d ²)	Cr ³⁺ (3d ³)	Mn ³⁺ (3d ⁴)	Fe ³⁺ (3d ⁵)	Co ³⁺ (3d ⁶)	Ni ³⁺ (3d ⁷)	Cu ³⁺ (3d ⁸)

Şekil 2.11. TM'nin tetrahedral yerdeğiştirme durumlarında şematik elektronik yapısı*
*+ yukarı spin durumunu ve - aşağı spin durumunu göstermektedir. (Sato and Yoshida 2002b)

Şekil 2.11'de TM'nin aldıkları değerlere göre elektronik yapılarının değişimleri ve buna göre spin durumlarının değişimleri gösterilmiştir. Yarıiletkenlerde TM kirlilikleri sonucunda oluşan elektronik yapısı incelendiğinde, tetrahedral koordinatlarda TM kirliliklerinde beşli dejenere d-seviyeleri ikili d_y ve üçlü d_e seviyelerine ayrılır. İki d_y seviyeleri $3z^2-r^2$ ve x^2-y^2 simetrisine sahiptir. Üç d_e seviyeleri xy , yz ve zx simetrisine sahiptir. Bu d_e seviyeleri dalga fonksiyonları anyonlara müsaade eder, dolayısıyla d_e seviyeleri valans bandında O-2p seviyeleri ile iyi melezleşir, böylece Şekil 2.10'da gösterilen bağlı durumlar (t^b) ve anti bağlı (t^a) karşılıkları oluşmaktadır. Diğer yandan

d γ seviyeleri arayer bölgesinde uzar, dolayısıyla d γ seviyelerinin ev sahibi valans bandı ile melezleşmesi zayıftır ve Şekil 2.10'da gösterildiği gibi d γ seviyeleri bağ olmayan durum olarak kalır (Sato and Yoshida 2002b).

TM bileşikleri hem iyonik hem kovalent karakterli olabilmektedirler. Ancak TM, basit iyon bileşiklerinden ziyade kovalent molekülerde veya makro moleküler yapılarda yüksek değerliklere sahiptirler. TM, d⁰ ve d¹⁰ yapısına sahip iyonları hariç diğer iyonları genellikle renklidir. Renkli iyonlara örnek olarak gök mavisi (Cr(H₂O)₆)⁺², soluk pembe (Mn(H₂O)₆)⁺², soluk yeşil (Fe(H₂O)₆)⁺², pembe (Co(H₂O)₆)⁺², yeşil (Ni(H₂O)₆)⁺² ve soluk mavi (Cu(H₂O)₆)⁺² verilebilir. Renkli olan TM bileşikleri kimyasal üretimlerde genellikle katalizör olarak kullanılırlar. TM bileşiklerinin renkli olmaları d orbitalindeki elektron geçişlerinden ileri gelmektedir. Elektron geçişleri ile ilgili dalga boyunun, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesine (720-400 nm) rastlaması halinde bileşikler renkli olarak görünmektedir. Zn elektron dizilişinde tam dolu d-orbitaline sahip olduğu için (Zn(H₂O)₆)⁺² renksizdir. Şekil 2.12'de Co elementinin d orbitalindeki elektron konfigürasyon değişimine göre renk değişimleri verilmiştir. Şekil 2.12'den de görüldüğü gibi d orbitalindeki değişimler renk olarak gözlenmiştir. Gözlemlenen bu renk ve bunların absorblanma dalgaboyları Çizelge 2.5'deki gibidir. Bunun yanı sıra madde tarafından tutulan ışınların rengi ile maddenin görünür rengini oluşturan ışınların rengi, tamamlayıcı renkler olarak adlandırılır: Sarı-Mavi ve Kırmızı-Yeşil gibi.



Şekil 2.12. Co elementinin değişik d orbital durumları için renk değişimleri

Maddelerin rengi, maddelerin tuttuğu ışığın tamamlayıcısı olan ışığın rengidir (Çizelge 2.5). Çizelge 2.5'te genellikle TM'lerde gözlemlenen ve bunlar üzerine gelen ışığın absorblanan ve bizim gözümüzle gördüğümüz renkler ve dalgaboyları verilmiştir. Dalga boyuna göre incelendiğinde 380 nm ile başlayıp 700 nm'ye kadarlık absorbe edilen ışık gözümüzle görülen ışık olarak bilinmektedir. TM'nin en önemli özellikleri daha önce de bahsettiğimiz gibi renkleridir ve bu sayede, çalışmalarda bu özellikleri kullanılarak istenilen dalga boylarında kullanım amaçlarına göre ışık yayan elektronik cihazlar yapılabilir.

Çizelge 2.4. Işığın dalgaboyuna göre absorbe edilen ve görünen renkler (Altınışık 2004).

Işık λ (nm)	Absorbe edilen renk	Görünen renk
220-380	-	-
380-440	Menekşe	Sarı-yeşil
440-475	Mavi	Sarı
475-495	Yeşil-mavi	Portakal
495-505	Mavi-yeşil	Kırmızı
505-555	Yeşil	Mor
555-575	Sarı-yeşil	Menekşe
575-600	Sarı	Mavi
600-620	Portakal	Yeşil-mavi
620-700	Kırmızı	Mavi-yeşil

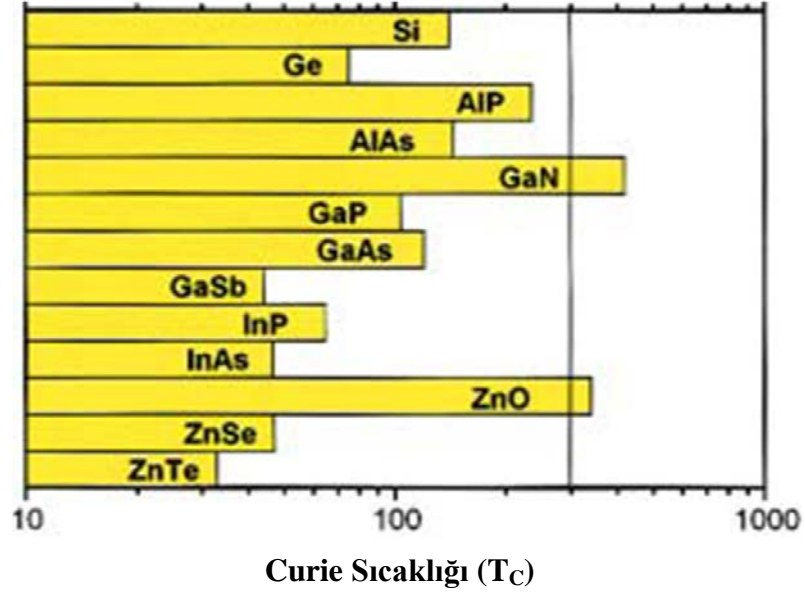
TM'de elektron geçişleri başlıca iki türdür: bunlardan birincisinde metalin d orbitallerinin birindeki elektronu yine metalin diğer bir d orbitaline geçer ki, atomdan atoma elektron geçişinin söz konusu olmadığı bu tür geçişler d-d geçişi olarak adlandırılır. Atomdan atoma elektron geçişinin olduğu ikinci tür geçişlere ise yük transferi geçişleri denir. Yük transferi geçişlerinde atomların başlangıç ve son hallerindeki yüklerinde önemli ölçüde değişiklik olur (Han 2009).

2.4. Seyreltilmiş Manyetik Yarıiletkenler

Adından da anlaşılacağı üzere seyreltilmiş manyetik yarıiletkenler; yarıiletkenlerin içindeki TM katkı atomlarının seyrek olarak diğer atomların yerini alması sonucunda oluşurlar. Bir seyreltilmiş manyetik yarıiletken, katkılanan manyetik olmayan yarıiletkenin ve katılan manyetik metalin manyetik özellikleri arasında manyetik özellik gösterir. Bu TM'ler; Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu'dur (Pan *et al.* 2008).

Elektron temel bir manyetik moment ile ilişkili olan spin denilen içsel açısal momentuma sahiptir. Elektron bu nedenle: Kuzey-Güney yöneliminde verilen bir ölçüm ekseninde, yukarı ve aşağı yalnızca iki yöne kuantize edilmiş bir kuantum mıknatıs gibi düşünülebilir. Son yıllarda bu spin türlerinin oransızlığının yarıiletkenlerde polarize elektron akımlarına neden olduğu görülmektedir. Spin yönelimleri yarıiletkenlerde bilgi kodlama, polarize edilmiş spin elektronları taşıma gerçekleştirebilmekte ve bu nedenle günümüzde bilgi işletim sistemlerinin temelinde olmaya alternatiftir (Appelbaum 2009). İşte bu şekilde spintronik ("dönüş-tabanlı ve elektronik" kelimelerinden), magnetoelektronik olarak da bilinir, elektronların kuantum özelliklerinin kullanarak dönüş ve yük durumlarından yararlanmayı temel alan gelişmekte olan bir teknolojidir.

2000 yılında Curie sıcaklığının üzerinde diyamanyetik yarıiletkenler olan ZnO ve GaN üzerine yapılan çalışmada % 5 oranında Mn ve deşik konsantrasyonunun $3,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ yapılması durumunda katkılama sonucunda yüksek sıcaklıklarda seyreltilmiş yarıiletken olarak davranan ve kritik sıcaklık (oda sıcaklığı) olan 300 K'in üzerinde manyetik yarıiletken olarak davranış sergilediklerini gösterilmiştir (Dietl *et al.* 2000) (Şekil 2.13). Burada bahsedilen kritik sıcaklık ya da curie sıcaklığı; bir ferromanyetik maddenin sıcaklığı termal enerjisi manyetik dipol momentlerinin bağ enerjisini aşacak kadar yükselirse mıknatıslanmış bölgelerin düzensiz duruma geldiği sıcaklıktır. Bu kritik sıcaklığın üstünde ferromanyetik malzeme paramanyetik madde gibi davranır (Cheng 2009). Tüm bunlarla başlayan, hâlâ devam eden ve bilim adamlarının büyük ilgisini çeken seyreltilmiş yarıiletkenler elektronik ve fotonik teknolojisinde spin transfer elektronuğu olan spintronik alanını oluşturmuştur (Frazier *et al.* 2005).

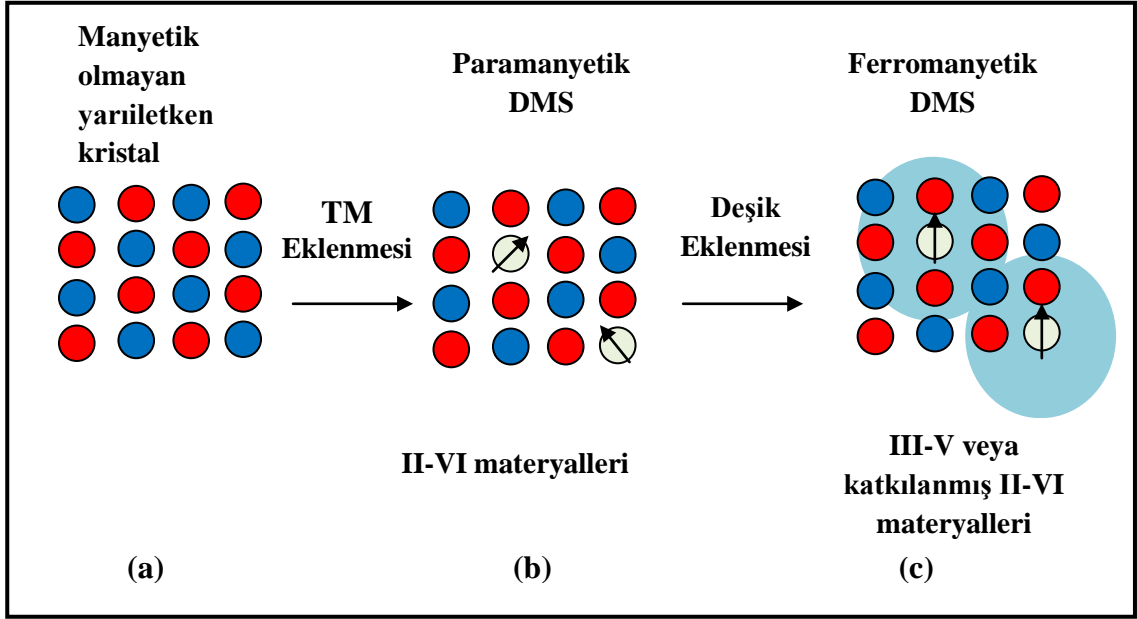


Şekil 2.13. %5 Mn ve $3,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ lük deşik içeren bazı *p*-tipi yarıiletkenlerin Curie sıcaklık değerlerinin karşılaştırılması (Dietl *et al.* 2000)

Yarıiletkenlerde manyetik özellik katkılama yapılan yarıiletkene ve katkı maddesine bağlı olarak gözlemlenebilmektedir.

Yarıiletken içerisindeki değişim TM yardımı ile gerçekleşebilmektedir. Bu maddelerin doğada ferromanyetik olması nedeniyle yarıiletken içerisinde de, bir yarıiletkende 1 cm^3 'de yaklaşık olarak 10^{22} tane atom olduğu düşünülür ve %5 katkılama yapıldığı varsayılırsa bu durumda 5×10^{20} gibi muazzam bir sayı elde edilir ki bu da maddenin manyetik özelliklerini etkileme bakımından ciddiye alınacak bir sayıdır.

Yarıiletken içerisine TM ile yapılan katkı, eğer maddenin özelliklerini etkileyecek, baskın sayılabilecek kadar çok yapılırsa bu defa maddenin manyetik özellikleri değişecek ve kalıcı mıknatıs özelliği sergileyecektir.



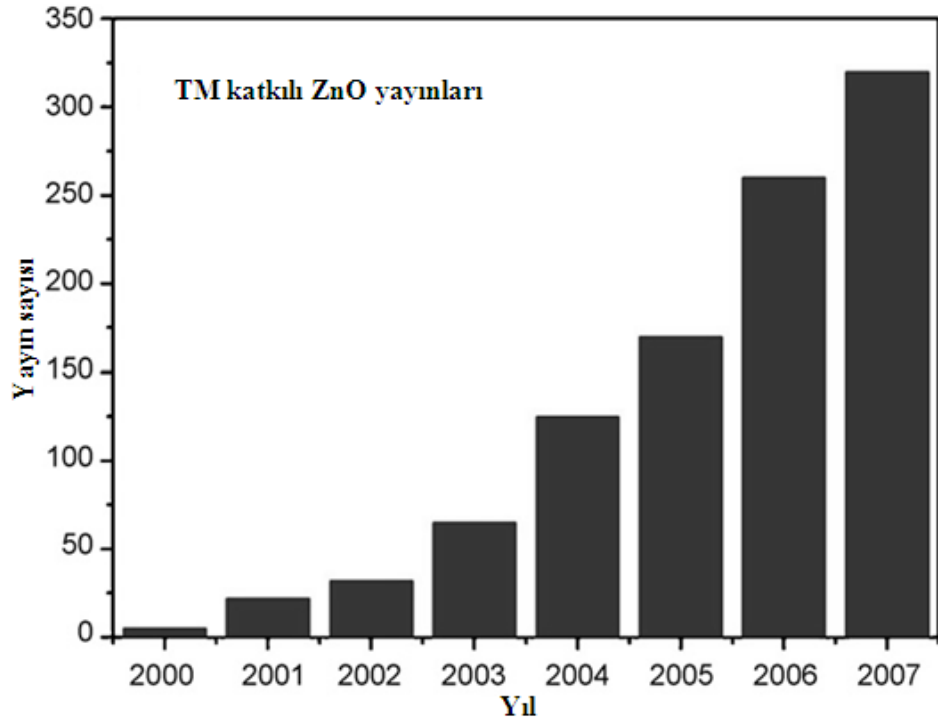
Şekil 2.14. Üç çeşit yarıiletken.*

* (a) Manyetik olmayan yarıiletken, manyetik iyonlar içermiyor, (b) Seyreltilmiş manyetik yarıiletken (DMS), manyetik olmayan yarıiletken ve manyetik geçiş metali (TM) arasında; paramanyetik durumda, (c) DMS; Taşıyıcı katkılanması (deşik eklenmesi) ile ferromanyetik durumda (Edmonds *et al.* 2006).

Şekil 2.14'de görüldüğü gibi yarıiletken içerisine manyetik özellik kazandırabilecek TM ile katkılama gerçekleştirildiğinde malzeme ferromanyetik özellik göstermektedir. Bu durumda bahsettiğimiz üzere yarıiletken yük ve spin özelliği kazanarak teknolojiye çok daha fazla kullanım alanı bulabilmektedir.

Teorik ve deneysel bilimde önemli yer tutan DMS'ler bilgi kayıt teknolojileri ve sensör uygulamaları açısından yüksek bir potansiyel taşımaktadır (Dinh *et al.* 2005). Son yıllarda teknolojik gereksinimler özellikleri sürekli olarak iyileştirilen manyetik malzeme üretimini zorunlu kılmaktadır (Sato *et al.* 2002b). Özellikle Curie sıcaklığı (Pei *et al.* 2009), manyetik anizotropi enerjisi (Ohno *et al.* 2000) ve doyumluk mıknatıslanması (Fukumura *et al.* 2001) büyük değerlerde olan malzemeler, bilgi teknolojileri açısından, artan bir önem kazanmaktadır. Elektron manyetizmasının (spin) elektrik akımı kullanarak manipüle edilmesi, yarıiletkenlerin oda sıcaklığındaki işlevinin büyük bir kısmını kaybetmesini sağlıyor. Daniel Gamelin'in başkanlığında yürütülen araştırmada ise, yarıiletken kristallerin manyetizmasının elektrik akımı yerine

fotonlar aracılığıyla değiştirilmesi sağlandı (Ochsenbein *et al.* 2009). Böylece elektronların akımı ile kaybedilen işlevin düşük sıcaklıklarda sağlanması yerine fotonlarla yerine getirilerek yüksek sıcaklıkta ferromanyetik düzen gösteren malzemelerin geliştirilmesine olanak sağlandı (Liu *et al.* 2005). Yarıiletkenler TM ile (düşük dozlarda) katkılandığında Curie sıcaklığı yüksek değerlere ulaşabilmektedir. 2000 yılında Dietl ve arkadaşlarının yayınladıkları makalede %5 oranında Mn katkılanmış ZnO'nun oda sıcaklığının üstünde ferromanyetik olabileceğini göstermeleri üzerine bu alanda çalışmalar iyice artmıştır. Geçmişte en çok incelenen malzemeler, Mn katkılanmış GaAs ve InAs'tir. Ancak bu malzemelerin 2000 yılına kadar yayınlanan en yüksek Curie sıcaklıkları (T_C) sırasıyla 170 K ve 35 K idi. Fakat yapılan çalışmalarla oda sıcaklığının üstünde ferromanyetik özellik sergileyebilecek yarıiletkenler üretilbileceği gösterildi (Dietl *et al.* 2000).



Şekil 2.15. TM katkılı ZnO yarıiletkeni üzerine yıllara göre yayınlar (Pan *et al.* 2008)

Şekil 2.15'de görüleceği üzere her geçen yıl ZnO yarıiletkenine TM ile katkılanmalar gerçekleştirilmiş yayın sayısı artmaktadır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Elektrokimyasal Büyütme

Yarıiletkenleri ince film büyütmek için birçok metot kullanılmaktadır. Fakat elektrokimyasal büyütmeye metodu sahip olduğu ve giriş bölümünde yer verdiğimiz avantajlarından dolayı birçok araştırma grubu tarafından tercih edilmektedir.

3.1.1. Yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları

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



Burada Zn^{+2} , 2 elektron alarak indirgenmiştir. Bu reaksiyonun tam tersi de doğrudur ve bu durumda, Zn(k), iki elektron vererek yükseltgenecektir. Yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları iki şekilde oluşmaktadır (Kılıç ve Yılmaz 2004).

3.1.1.a. Uygun kap içerisinde yükseltgen ve indirgen arasında doğrudan temas ile oluşan reaksiyon

Gümüş nitrat (AgNO_3) çözeltisine bir bakır (Cu) çubuğun batırılması örnek verilebilir. Gümüş iyonları metale doğru akar ve indirgenir;



aynı zamanda eşdeğer miktarda bakır iyonları da yükseltgenir;



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



Şeklinde yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları oluşur. Bu reaksiyonların gerçekleşmesi ile AgNO_3 çözeltisi içerisindeki Ag^+ iyonları Cu çubuğun batırılması neticesinde, Cu çubuk üzerinde Ag(k) (katı gümüş) haline gelir ve bir gümüş ağacı oluşturur (Kılıç ve Yılmaz 2004).

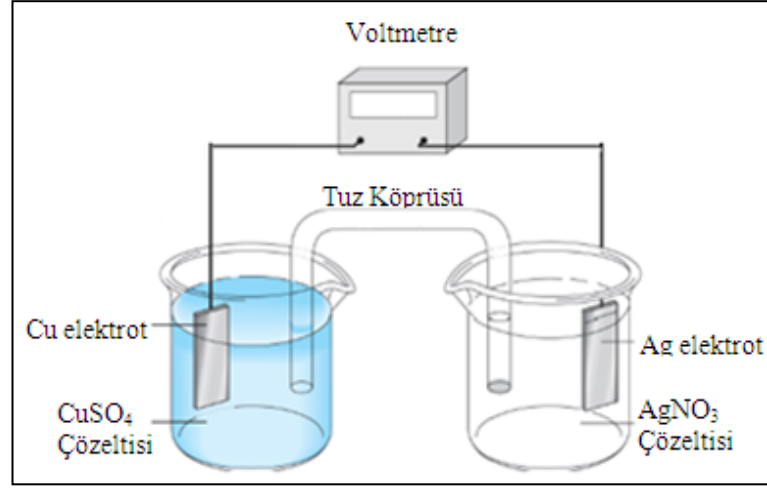
3.1.1.b. Reaksiyona giren maddelerin birbirlerine doğrudan temas etmediği bir elektrokimyasal hücrede oluşan reaksiyon

Yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının en önemli yönü, indirgenin ve yükseltgenin fiziksel olarak birbirinden ayrı olduğu elektrokimyasal hücrelerde gerçekleşmeleridir.

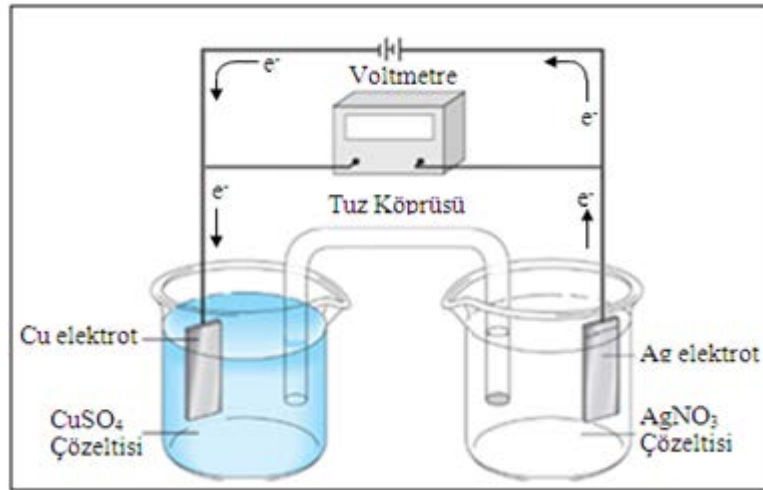
Bir elektrokimyasal hücre her biri elektrot olarak adlandırılan elektrolit çözeltisine daldırılmış iki iletken içermektedir. Bir elektrokimyasal hücrede katot indirgenme reaksiyonunun olduğu elektrot, anot ise yükseltgenmenin olduğu elektrottur. Dıştaki metalik bir iletken ise dıştan elektron akışını sağlamaktadır. İki elektrodun daldırıldığı çözeltiler farklıdır ve reaktifler arasında doğrudan teması önlemek için birbirinden ayrılmalıdır. Karışmayı önlemenin en yaygın yolu çözeltiler arasına tuz köprüsü koymaktır. Tuz köprüsü; elektrokimyasal hücreleri oluşturan iki elektrolit çözeltisinin karışmasını önlemek için elektrokimyada yaygın olarak kullanılmaktadır. Hücreler arasında çözelti bağlantısını koparır fakat elektriksel teması sağlamaktadır.

Elektrokimyasal hücreler; galvanik ve elektrolitik olarak ikiye ayrılır. Galvanik hücrelerde iki elektrottaki reaksiyonlar kendiliğinden oluşur ve reaksiyon anottan

katoda doğrudur. Galvanik hücreler elektrik enerjisi depolayan pillerdir. Böyle hücrelerde iki elektrottaki reaksiyonlar kendiliğinden oluşmaya meyillidir ve anottan katoda bir dış iletken yardımı ile elektron akışı olur (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Bir galvanik hücre (Kılıç ve Yılmaz 2004)



Şekil 3.2. Bir elektrolitik hücre (Kılıç ve Yılmaz 2004)

Elektrolitik hücrelerde ise tam tersi durum söz konusudur. Ayrıca dışarıdan bir potansiyel uygulanır (Şekil 3.2).

Elektrolitik hücrenin çalışması için, bir elektrik enerji kaynağı gereklidir. Bu hücrede akımın yönü terstir ve elektrotlardaki akımların yönü ters yöne doğrudur. Böylece gümüş anotta yükseltgenme ve bakır katotta indirgenme olur (Kılıç ve Yılmaz 2004).

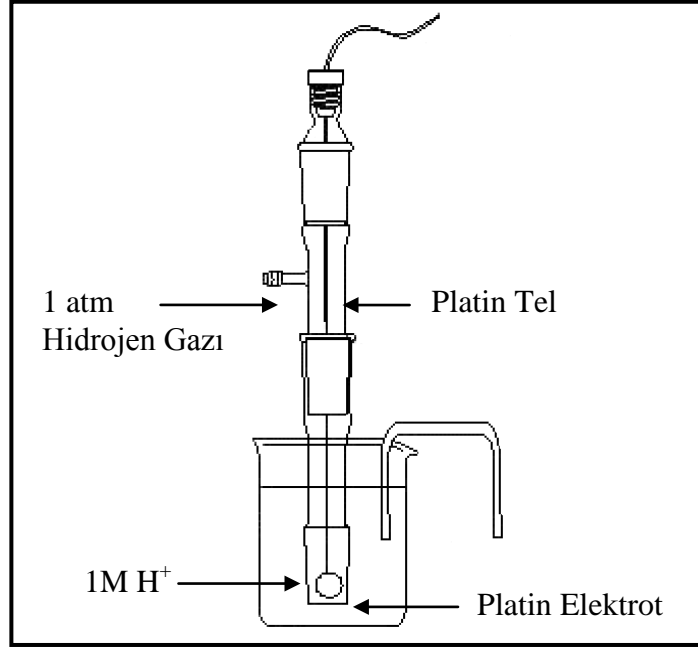
3.1.2. Referans elektrotlar

Referans elektrot, elektrot potansiyeli (E_{ref}) tam olarak bilinen bir yarı-hücredir ve potansiyeli, incelenen çözeltide bulunan analitin (katoda biriken madde) veya diğer iyonların konsantrasyonundan bağımsızdır. Potansiyometrik ölçümlerde daima anot olarak işlem görür. Referans elektrotlar; potansiyeli, daldırıldığı çözeltilerden etkilenmeyen, sıcaklık değişmediği sürece sabit kalan elektrotlardır. Çünkü sıcaklık yükselmesi potansiyelin düşmesine neden olur. İdeal bir referans elektrot, tam olarak bilinen, sabit ve analit çözeltinin bileşiminden etkilenmeyen potansiyele sahiptir. Ayrıca referans elektrodun hazırlanması kolay olmalıdır ve küçük akımlar geçerken sabit bir potansiyel oluşmamalıdır. Üç tür referans elektrot vardır (Kılıç ve Yılmaz 2004).

3.1.2.a. Standart hidrojen elektrot

Bağıl elektrot potansiyeli verileri elde edebilmek için, bütün diğer elektrotlarla karşılaştırabileceğimiz uygun bir referans yarı hücreye sahip olmalıyız.

Referans elektrot kolayca yapılabilmesi, tersinir olması ve yüksek tekrarlanabilirliğe sahip olmalıdır. Standart hidrojen elektrot bu özelliklerin hepsini göstermektedir. Metal iletken, ince öğütülmüş platin ile kaplanmış veya platinlenmiş bir metal parçasıdır. Bu elektrot, bilinen ve sabit hidrojen iyonu aktivitesine sahip sulu bir asit çözeltisine daldırılır. Elektrot yüzeyine sabit basınçta hidrojen gazı gönderilerek çözelti, hidrojen ile doymun tutulur. Platin, elektrokimyasal reaksiyonlara katılmaz, sadece elektronların aktarılmasına yardımcı olur. Ayrıca geleneksel olarak standart hidrojen elektrodun potansiyeli bütün sıcaklıklarda sıfır olarak kabul edilir (Şekil 3.3) (Kılıç ve Yılmaz 2004).

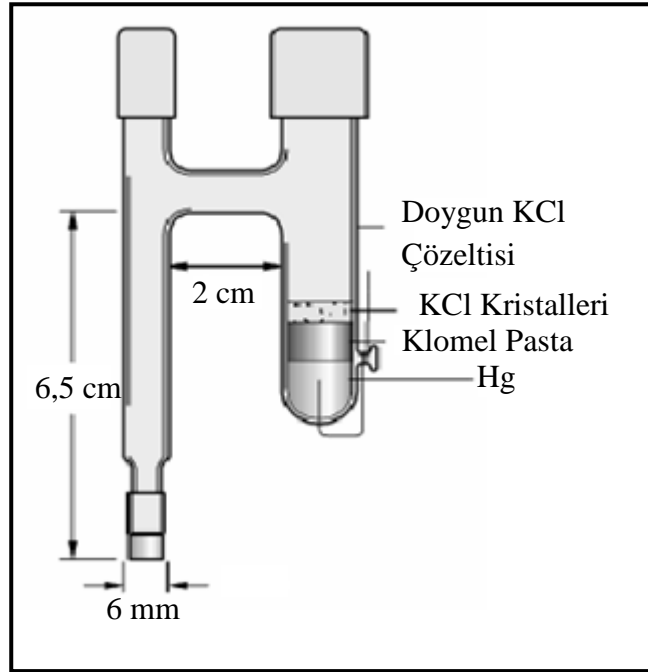


Şekil 3.3. Standart Hidrojen Elektrot (Kılıç ve Yılmaz 2004).

3.1.2.b. Doygun kalomel referans elektrot

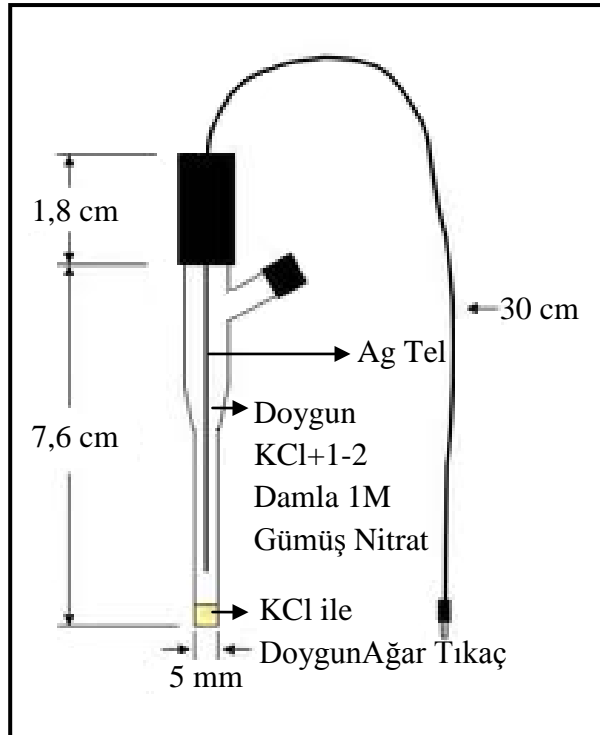
Doygun kalomel elektrot oldukça kolay hazırlandığından en çok kullanılan elektrottur. Fakat diğer iki referans elektroda göre dezavantajı; oldukça büyük sıcaklık katsayısına sahip olmasıdır. Bu elektrot Şekil 3.4’de gösterildiği gibi 5–10 cm boyunda, 0,5 cm ile 1,0 cm çapındadır.

İçteki tüpte doymuş potasyum klorürdeki civa/civa (1) klorür pastası vardır ve bu küçük delik vasıtası ile dış tüpte bulunan doymuş potasyum klorür çözeltisi ile temas halindedir. Bir inert metal elektrot iç tüpteki karışıma daldırılmıştır. Analit çözelti ile temas ise, dıştaki tüpün dibinde bulunan gözenekli bir disk ile sağlanır. Bu elektrodun elektrot potansiyeli 25°C’de 0,2444 V’dur (Kılıç ve Yılmaz 2004).



Şekil 3.4. Doygun Klomel Elektrot (Kılıç ve Yılmaz 2004)

3.1.2.c. Gümüş/gümüş klorür referans elektrot

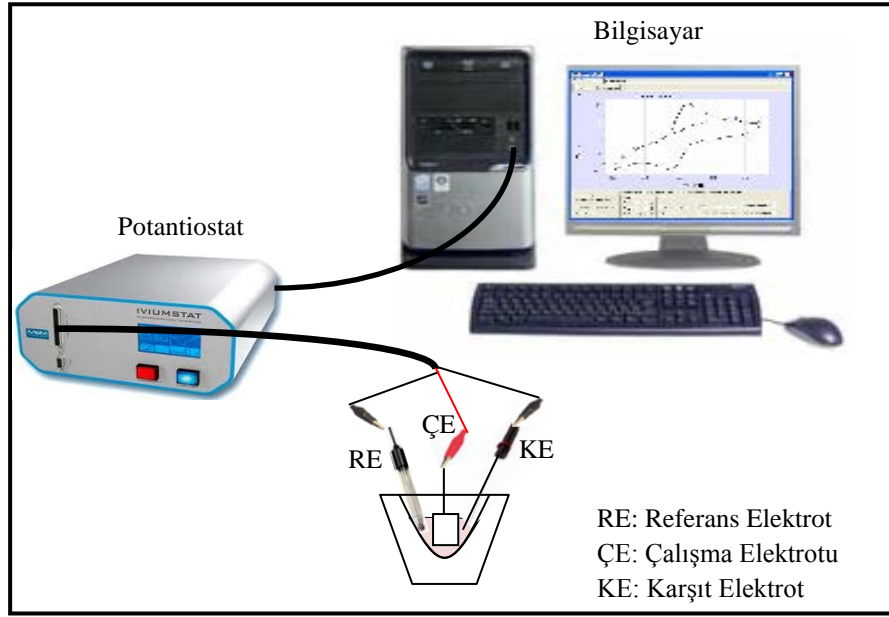


Şekil 3.5. Ag/AgCl elektrot (Kılıç ve Yılmaz 2004)

Bu referans elektrodun yapısı Şekil 3.5’de gösterildiği gibi hem gümüş klorür (AgCl) hem de potasyum klorür (KCl) yönünden doymuş bir çözeltiye daldırılmış bir gümüş elektrottan ibarettir. Bu elektrodun elektrot potansiyeli 25°C’de 0,199 V’dur (Kılıç ve Yılmaz 2004).

3.1.3. Kontrollü potansiyel cihazının çalışma prensibi

Elektrot potansiyelleri 1 V’un onda birkaçı kadar farklı olan türlerin ayrılması için, sabit potansiyel kaynağı gereklidir. Eğer potansiyel kontrol edilmezse katodun elektrot potansiyeli, analitin (katot üzerine biriken maddenin) çökmesi tamamlanmadan önce diğer mevcut türlerin birlikte çökmesine neden olacaktır. Kontrollü potansiyel cihazı bağımsız iki elektrik devresinden yapılmıştır ve analitin üzerinde biriktiği çalışma elektrotu her iki devre tarafından paylaşılmaktadır. Elektroliz devresi bir D.C. kaynağı, çalışma elektroduna uygulanan potansiyelin devamlı değişmesini sağlayan bir potansiyel bölücüsü, karşıt elektrot ve ampermetreden ibarettir. Kontrol devresi bir referans elektrot, yüksek dirençli dijital bir voltmetre ve çalışma elektrodundan yapılmıştır. Kontrol devresinin görevi, çalışma elektrotu ve referans elektrot arasındaki potansiyeli devamlı olarak ayarlamaktadır. Bu potansiyel, bozucu türlerin de birlikte çökmeye başladığı bir değere geldiğinde, çalışma elektrotu ve karşıt elektrot arasındaki potansiyel, reosta anahtarı hareket ettirilerek azaltılır. Karşıt elektrodun potansiyeli bu değişim esnasında sabit kaldığından, katot potansiyeli daha küçük olur (Şekil 3.6). Böylece çökme sonucu bozucu etkiler önlenir (Kılıç ve Yılmaz 2004).



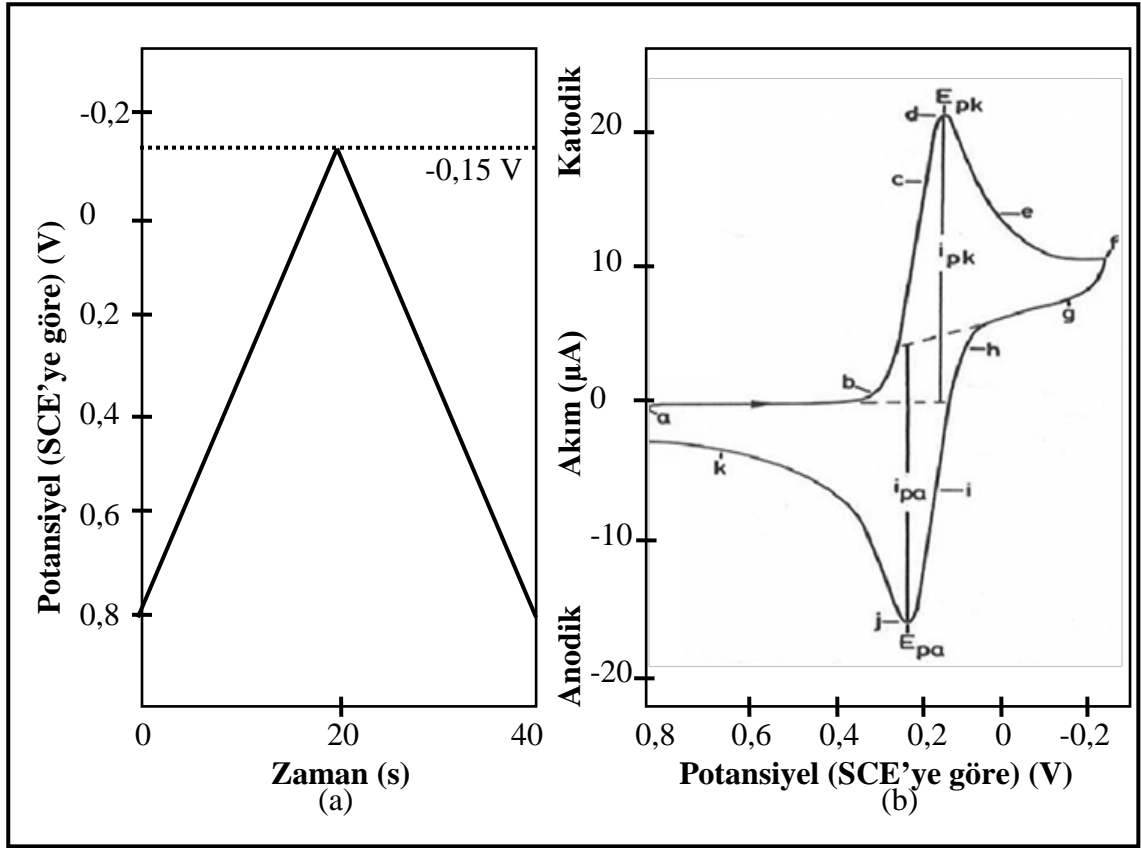
Şekil 3.6. Deney düzeneği

Yapılan elektrokimyasal büyütme işlemleri Iviumstat potansiyometresi ile gerçekleştirilmiştir.

3.2. Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri (cyclic voltametry, CV) yaygın olarak kullanılan önemli bir elektroanalitik tekniktir. Bu teknik genelde;

1. Yükseltgenme/indirgenme reaksiyonlarının incelenmesinde,
 2. Reaksiyon ara ürünlerinin gözlenmesinde,
 3. Elektrotlarda oluşan ürünlerin oluşum sonrası reaksiyonlarını yakalamada
- çok yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 3.7. Dönüşümlü voltametri deneyi*

*a) Dönüşümlü voltametrik uyarma sinyali, b) dönüşümlü voltamogram (Kılıç ve Yılmaz 2004)

Şekil 3.7’de 6mM $K_3Fe(CN)_6$ ve 1M KNO_3 içeren çözeltinin CV deneyi gösterilmiştir. Deneyde, küçük boyutlu elektrot belirtilen çözeltiliye daldırılmış ve elektroda Şekil 3.7.a’da verilen dalga formuna sahip potansiyel uygulanmıştır. Bu form üçgen dalga formudur, ileri ve buna ters yönde potansiyel uygulanmasını temsil eder. Şekil 3.7.a’da potansiyel önce 0,8 V’dan -0,15 V’a değiştirilmiş, sonra tarama yönü terse çevrilip 0,8V’a geldiğinde tarama durdurulmuştur. Birçok durumda bu döngü defalarca tekrar ettirilir. Taramanın ters döndürüldüğü potansiyellere dönüş potansiyeli adı verilir. Şekil 3.7.a’da dönüş potansiyelleri -0,15 V ve 0,8 V olarak verilmiştir. Bu dönüş potansiyeli çözeltideki bir veya daha fazla türün difüzyon kontrollü yükseltgenmesini veya indirgenmesini gözlemlemeyi mümkün kılacak şekilde seçilir. Potansiyel azalması yönündeki uygulanan potansiyel taramasına ileri tarama, bunun tersine geri tarama denir.

Yapılan deneyde, çalışma elektrodu olarak platin elektrot, referans elektrot olarak da SCE seçilmiştir. 0,8 V'luk başlangıç potansiyelinde çok küçük anodik akım mevcut iken tarama ilerledikçe bu akım sıfırlanmaktadır. Başlangıç akımı suyun yükseltgenerek oksijen oluşturmasından kaynaklanmaktadır. 0,7 V'dan 0,4 V'a kadar akım sıfırdır. Çünkü bu aralıkta indirgenebilir ya da yükseltgenebilir bir tür yoktur. Potansiyel 0,4 V değerinden daha düşük değerlere indikçe katodik akım gözlenmeye başlanmıştır (b noktası). Bu akım Denklem 3.5'de verilen ferrisiyanürün ferrosiyanüre indirgenmesinden dolayı oluşan akımdır.



b ve d noktaları arasında akım hızla artarken yüzeydeki Fe(CN)_6^{-3} derişimi hızla azalmaktadır. Buradaki pik akımı iki bileşene ayrılabilir. Birinci bileşen, reaktantın yüzey derişiminin Nernst denklemi ile belirtilen denge değerine ulaşması için gerekli başlangıç akım artışıdır. İkinci bileşen, normal difüzyon kontrollü akımdır. İlk akım maksimum değerden sonra hızla düşmektedir (d'den f'ye) çünkü difüzyon tabakası elektrot yüzeyinin önünde gittikçe kalınlaşmaktadır. f noktasında tarama yönü tersine çevrilmektedir. Daha pozitif potansiyellere yönelmiş olsa bile, elektrot potansiyeli Fe(CN)_6^{-3} indirgenmesi için yeterince negatif olduğundan, akım katodiktir. Potansiyel pozitif yönde ilerledikçe Fe(CN)_6^{-3} indirgenmesinin olmadığı bölgeye gelinmektedir. Akım sıfıra iner ve anodik olur. Anodik akım ileri tarama esnasında oluşmakta ve elektrot yüzeyi civarında biriken Fe(CN)_6^{-4} türünün yükseltgenmesinden kaynaklanmaktadır. Bu anodik akım da bir pik yaparak, Fe(CN)_6^{-4} , anodik reaksiyonda kullanıldıkça azalmaktadır. Dönüşümlü voltamogramda önemli parametreler; katodik pik potansiyeli (E_{pk}), anodik pik potansiyeli (E_{pa}), katodik pik akımı (i_{pk}), ve anodik pik akımıdır (i_{pa}) (Kılıç ve Yılmaz 2004). Dönüşümlü voltamogram ile;

1. Sistemin hangi gerilimde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiği,
2. Sistemin elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığı,
3. Elektrot tepkimesini takip eden bir kimyasal reaksiyon olup olmadığı,
4. İndirgenme veya yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığı,

5. Türlerin teşhisi,
6. Türlerin derişimleri,
7. Türlerin difüzyon katsayıları,
8. Elektrot olaylarının kinetik parametreleri belirlenebilmektedir.

3.3. Optik Karakterizasyon

3.3.1. Eksiton

Bant aralığına sahip malzeme olan bir yarıiletken ya da yalıtkan içinde bantlar arası geçişle bir fotonun soğurulması neticesinde iletkenlik bandında bir elektron ve valans bandında bir deşik oluşur. Uzayda aynı noktada oluşan zıt yüklü parçacıklar karşılıklı Coulomb etkileşmesi ile birbirlerini çekerler. Bu etkileşme elektron-deşik çiftinin oluşumuna neden olur ve bu optik geçişlerdeki oranın artmasına neden olur. Bunun da ötesinde elverişli koşulların sağlandığı durumda bağlı bir elektron-deşik çifti de oluşturulabilir. Bu nötr bağlı çifte eksiton adı verilir. En basit şekilde eksiton birbiri etrafında sabit yörüngede hareket eden elektron ve deşik ile bir pozitronyum atomuna benzer küçük hidrojenik sistem olarak düşünülebilir. Eksitonlar birçok kristal yapıda gözlenirler ve iki temel tipi vardır. Bunlar;

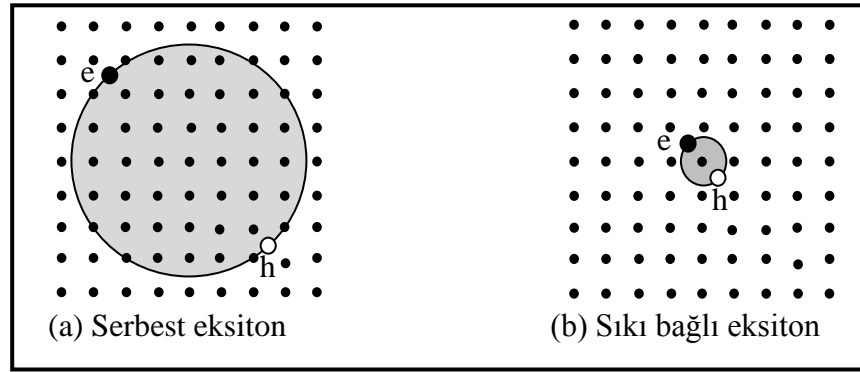
- 1) Serbest eksiton olarak da adlandırılan Wannier-Mott eksitonları
- 2) Sıkı bağlı eksiton olarak da adlandırılan Frenkel eksitonları

Frenkel eksitonları yalıtkan kristallerde ve moleküler kristallerde bulunurken, Wannier-Mott eksitonları yarıiletkenlerde gözlenir.

Eksitonun bahsedilen iki genel durumu Şekil 3.8'de şematik olarak gösterilir. Şekiller bir kristal içinde birbiri etrafında yörüngesel hareket yapan elektron ve deşiği gösterir. Wannier- Mott tipi eksitonlar birçok atomu çevreleyen büyük bir yarıçapa sahiptir ve kristal içerisinde rahatlıkla hareket edebildiklerinden dolayı serbest eksiton olarak da adlandırılırlar ve FX sembolü ile gösterilirler. Frenkel eksitonları birim hücrenin büyüklüğü ile kıyaslanacak kadar küçük yarıçapa sahiptirler. Bu atom veya moleküllere sıkı bağlı olarak sınırladığından dolayı sıkı bağlı eksiton olarak da adlandırılırlar. Sıkı

bağlı eksitonlar, serbest eksitonlara nazaran az hareketlidirler ve kristal içerisinde bir atomdan diğerine geçerek hareket edebilirler.

T sıcaklığında termal olarak uyarılan fononun maksimum enerjisi yaklaşık olarak $k_B T$ 'dir. Wannier-Mott eksitonu (serbest eksiton) büyük yarıçaplarına uygun olarak aşağı yukarı 0,01 eV değerinde küçük bağlanma enerjisine sahiptir. Oda sıcaklığında $k_B T \approx 0,025$ eV olduğundan dolayı eksitonlar birçok maddede düşük sıcaklıklarda kolayca gözlenirler. Diğer taraftan Frenkel eksitonları (sıkı bağlı eksiton) oda sıcaklığında onları sabit yapan 0,1-1 eV civarındaki daha büyük bağlanma enerjilerine sahiptirler (Fox 2001).



Şekil 3.8. Eksitonların şematik gösterimi*

*(a) Serbest (Wannier-Mott) eksiton (b) sıkı bağlı (Frenkel) eksiton (Gür 2007)

Eksitonlar valans ve iletkenlik bantları arasındaki direkt optik geçişler boyunca oluşturulur. Böylece aynı k vektörüne sahip bir elektron-deşik çifti oluşur. Eksitonlar sadece elektron ve deşik grup hızları V_e ve V_h aynı olduğunda meydana gelebilirler. Bu elektron ve deşiklerin bağlı bir çift olarak birlikte hareket edebilmesi için gerekli şarttır. Bant içindeki bir elektronun grup hızı

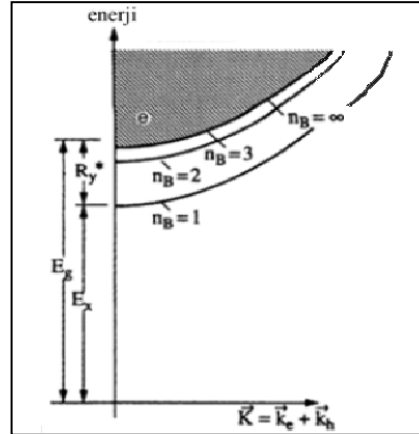
$$V_g = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} \quad (3.5)$$

formülü ile hesaplanır. Bu $V_e = V_h$ şartının sadece iletkenlik ve valans bantlarının eğimleri geçişin gerçekleştiği Brillouin bölgesi noktalarında aynı olması durumunda

yerine getirilebileceği anlamına gelmektedir. Bu nedenle $k=0$ 'da direkt geçiş boyunca eksitonlar oluşabilir. Direkt bant aralıklı bir yarıiletkende bu geçişlerde foton enerjisi E_g 'ye karşılık gelir. Bu nedenle temel bant aralığının yakınlarındaki spektral bölge içinde güçlü eksiton etkilerini gözlemeyi bekleriz. $k=0$ 'da direkt geçişle üretilen eksitonun enerjisi elektron-deşik çiftinin oluşması için gerekli enerjiye (E_g) eşittir ve denklem 3.5 ile verilen bağlanma enerjisinden ve Coulomb etkileşmesinden dolayı bir miktar azdır. Bu nedenle eksiton enerjisi

$$E_n = E_g - \frac{R_x}{n^2} \quad (3.6)$$

Burada E_n , n . seviyenin enerjisi ve R_x rydberg sabitidir ve yarıiletkenlere hastır.

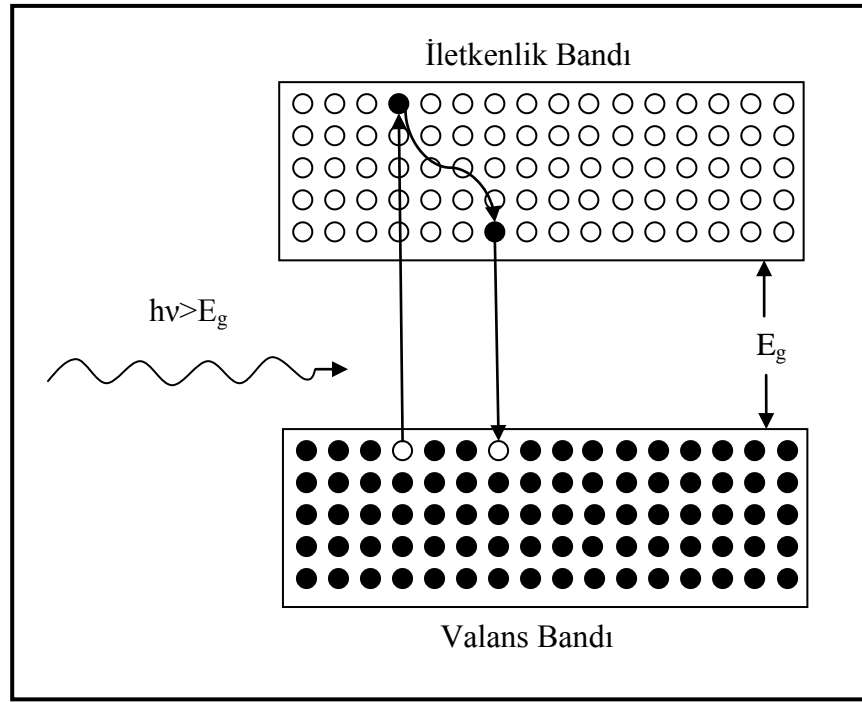


Şekil 3.9. Eksitonik etkiler içeren direkt bant aralıklı yarıiletkenler için bant diyagramı gösterimi (Gür 2007)

Foton enerjisi E_n 'ye eşit olduğu zaman eksitonlar oluşturulabilir. Serbest elektron-deşik çiftiyle karşılaştırıldığında eksiton durumlarının oluşması enerji bakımından daha elverişli olduğundan eksitonların oluşma ihtimaliyetinin artması beklenir. Bu nedenle E_n 'ye eşit enerji seviyelerinde güçlü optik soğurma gözlenmesi beklenir. Bu temel bant aralığının hemen aşağısındaki enerjilerde optik spektrumlar içinde gözlenecektir. Bu durumun bant spektrumu Şekil 3.9'da şematik olarak gösterilmiştir.

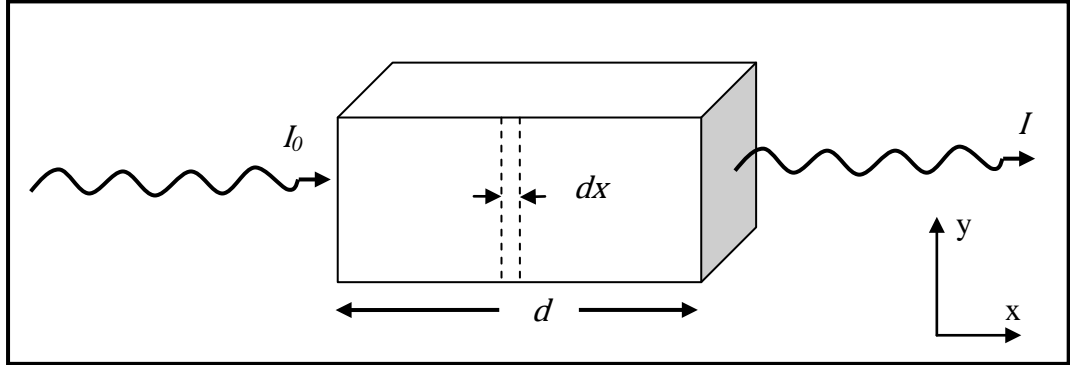
3.3.2. Soğurma

Soğurma olayı, bir yarıiletkenin yasak enerji bant aralığını ölçmek için en önemli tekniktir. Eğer fotonların enerjisi yarıiletkenin bant aralığından daha büyük ise foton soğurulur, eğer fotonların enerjisi yarıiletkenin bant aralığından daha küçük ise fotonlar soğurulmadan geçerler. Bu yöntemle bir yarıiletkenin bant aralığını doğru bir şekilde bulabiliriz. Eğer valans bandında çok sayıda elektron ve iletkenlik bandında da çok sayıda boş seviye mevcut ise, elektronların foton soğurma oranı yüksektir.



Şekil 3.10. Bir fotonun optik soğurması

Şekil 3.10'da valans bandındaki bir elektronun, yasak enerji aralığından daha büyük bir enerjiye sahip bir fotonla uyarılmasını göstermektedir. Burada uyarılan elektron, iletkenlik bandında termal dengeye gelinceye kadar örgü saçılmalarından dolayı enerji kaybeder, iletkenlik bandının tabanına gelir ve burada yasak enerji aralığı enerjisi kadarlık enerji yayınlamaya valans bandına geçer.



Şekil 3.11. Işığın soğurulması (Goca 1993)

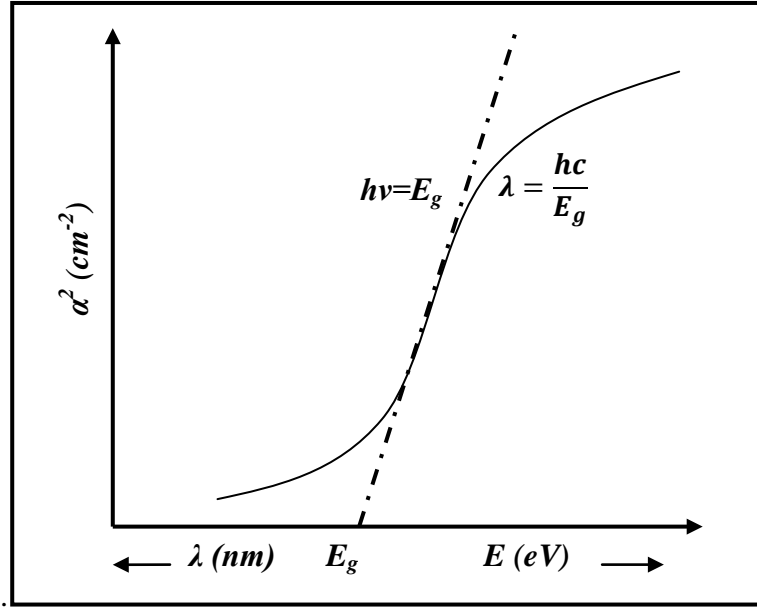
Tabaka kalınlığı d olan bir saydam ortam üzerine dik doğrultuda I_0 şiddetli bir ışık düşürülürse, ortam tarafından ışığın bir kısmı soğurulacak, çıkan ışığın şiddeti azalacak ve I olacaktır (Şekil 3.11). Ortamda gerçekleşen soğurma olayının hangi kanuna uyduğunu belirlemek için uygun koordinat sistemini seçelim. Koordinat başlangıcını ışığın ilk vardığı yüzeye yerleştirelim. y eksenini bu yüzeye paralel, x eksenini bu yüzeye dik olsun. Ortamda sonsuz küçük bir dx kalınlığını göz önüne alalım. Kalınlığı dx olan tabakada ışık şiddetinin zayıflaması (dI); tabaka üzerine gelen ışığın şiddeti (I) ve soğurucu tabaka kalınlığı dx ile doğru orantılı olur;

$$dI = -\alpha I dx \quad (3.7)$$

Burada α maddeyi karakterize eden ve gelen ışığın şiddetinden bağımsız bir orantı sabiti olup soğurma katsayısı olarak adlandırılır. Eksi işareti soğurucu tabaka kalınlığının artması ile tabakadan geçen ışık şiddetinin azalmasını temsil etmektedir. Ortam tek cins olduğundan, aynı zamanda her tabakadan gelen enerjinin aynı bağıl kısmının soğurulduğu kabul edildiğinden, ortamın soğurma yeteneğini karakterize eden (-) değeri x koordinatından ve gelen ışık şiddetinden bağımsız olacaktır. Bu durum göz önüne alınarak (3.7) ifadesinin sıfırdan I 'ya integrali alınıp düzenlenirse;

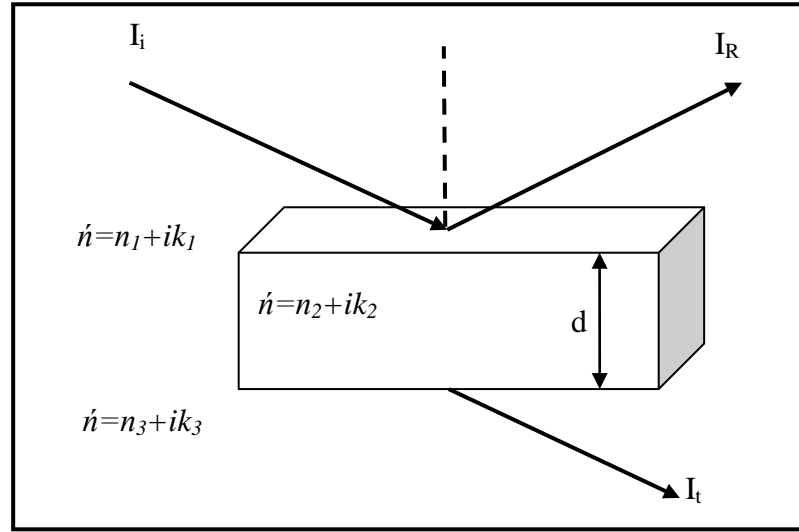
$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (3.8)$$

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



Şekil 3.12. Bir yarıiletken üzerine gelen ışığın dalga boyunun/enerjisinin α^2 'ye bağlılığı (Goca 1993)

Bir yarıiletken üzerine gelen fotonun dalga boyu ile yarıiletkenin yasak enerji aralığı arasında bir ilişki söz konusudur. Şekil 3.12'de gösterildiği gibi bir yarıiletken üzerine gelen ışığın dalga boyunun/enerjisinin α^2 'ye bağlılığı sergilenmiştir. Burada h ; planck sabiti ve değeri $6,62607540 \times 10^{-34}$ jsn, ν ışığın frekansı ve bu ise $\nu = c/\lambda$ ifadesine eşit olduğundan dalga boyu ile enerji arasında $\lambda = hc/E_g$ formüllü bir ilişki vardır. Formülden de görüleceği üzere dalga boyu ile enerji aralarında hc kadarlık bir sabit ile birbiri ile ters orantılıdır. Planck sabitinin eV cinsinden değeri (1 eV $1,6021773349 \times 10^{-19}$ joule) $4,136 \times 10^{-15}$ eVsn'dir. hc sabiti değeri ise (vakum ortamda ışık hızı 299.792.458 m/sn) 1.239,94 eVnm olarak bulunur (Cohen and Barry 1987). Bulunan bu değer ile dalga boyu ve enerji arasında dönüşüm gerçekleştirilir.



Şekil 3.13. d kalınlığındaki yarıiletken malzeme için 1 ve 3 ortamlarında gelen, yansıyan ve geçen şiddetleri göstermektedir.*

*Ortamların her biri kompleks kırıcılık indisi ile tanımlanmaktadır (Gür 2007)

Bir numunede standart spektroskopi ölçümü numunenin ön yüzeyinden yansıyan veya arka yüzeye geçen ışığın miktarı numunenin geometrisine bağlı olarak ölçülür. Spektroskopi ölçümlerinde eğer numune tek bir tip malzemeden oluşan bir külçe değilse ve farklı yarıiletken tabakalar içeriyorsa her bir ara yüzey arasında elektromanyetik dalganın ilerlemesi etkilenir. Enine EMD'nin (elektromanyetik dalga) ara yüzeydeki davranışı Maxwell'in kısmi diferansiyel denkleminde eşlik eden sınır şartlarında belirlenir. Buradan gelen ışığın bir oranı olarak iki malzeme arasındaki ara yüzeyde yansıyan ışık miktarı (yansımaya) ve ara yüzey boyunca geçen ışık miktarı (geçirgenlik) tespit edilir. Şekil 3.13'deki gibi tek bir yarıiletken malzemeden oluşmuş külçe şeklindeki bir numune düşünün. Yansımaya ve geçirgenlik gelen radyasyonun gelme açısına bağlıdır. Yüzeyin normali dışındaki herhangi bir gelme açısında ara yüzeydeki davranış ışığın polarizasyonuna bağlıdır. Polarizasyonun etken olmadığı bir geliş açısı ve ara yüzeyde ki dalga ilerleme yönü dik olarak alınırsa, ön yüzeyde yansımaya ve geçirgenlik için Fresnel genlik katsayıları (Maxwell sınır koşullarında türetilmiş),

$$r = \frac{E_R}{E_i} = \frac{\hat{n}_1 - \hat{n}_2}{\hat{n}_1 + \hat{n}_2}, t = \frac{E_t}{E_i} = \frac{2\hat{n}_1}{\hat{n}_1 + \hat{n}_2} \quad (3.9)$$

burada E_i gelen, E_r yansıyan ve E_t geçirilen elektrik alan genliği ve iki ortamın n_1 ve n_2 kompleks kırıcılık indisidir.

Deneilerde asıl ölçülen ya ışığın gelen şiddetinin bir oranı olan malzemedeki yansıma ve R ile gösterilir ya da malzemenin geçirgenliğidir ve T ile gösterilir. Şiddet genliğinin karesiyle orantılıdır. Dolayısıyla $R=r_x r_x = |r|^2$ ve $T=t_x t_x = |t|^2$ olarak verilir. Eğer ortamlardan birisinin hava olduğu düşünülerek hesaba katılırsa (yani $n_1=1$ ve $k_1=0$) ve külçe şeklindeki numunenin kırıcılık indisi $n = n - ik$ şeklinde olan bir yarıiletken olur. Buradan yansıma;

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (3.10)$$

olur ve sadece ilk yüzeyden oluşan yansımayı verir. Bu durum ideal bir numune için (z-ekseni boyunca yarı sonsuz uzunlukta veya numunenin arka yüzünün sonsuz uzakta olması durumu) tam olarak yansıma ifadesini verir. Bu ifadeden sonlu uzunluktaki bir malzeme az miktardaki ışığın numunenin arka yüzüne ulaşsın (ön yüzeydeki yansımayı fazlasıyla etkiler) diye oldukça yüksek soğurması olan bir durum için yaklaşım düşünülebilir. Genellikle kullanılan başka bir yaklaşım en azından spektral aralığın bir bölümü için geçerli olabilen $n > 1$ ve $k \ll 1$ yaklaşımının kabulüdür. Dolayısıyla denklem 3.10,

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (3.11)$$

şekline dönüştürülebilir. Bu durumda yansıma davranışı kırıcılık indisinin gerçek kısmını temsil eder ve soğuran kısmını temsil etmez. Fakat yansıma iki farklı durumda $R=1$ toplamı olabilir.

- 1) $k \gg n$
- 2) Boyuna mod yakınlarında, $\epsilon(\omega)=0$ ve dolayısıyla $n=0$ durumudur.

Şekil 3.13’de verilen bir numunenin yansımaya katsayısı da elde edildikten sonra numunenin soğurma katsayısı ise,

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (3.12)$$

denklemleriyle hesaplanır (Gür 2007).

3.3.3. Fotolüminesans (PL)

Fotolüminesans, malzemenin dışarıdan bir ışık kaynağı ile uyarılması nedeniyle denge dışı durum neticesinde yayınlanan optik radyasyondur. Fotolüminesans (PL), yarıiletkenlerde kirlilikleri belirlemeye yarayan ve malzemeye zarar vermeyen bir tekniktir (Asıl 2010). Özellikle sıg seviye kirliliklerinin tespiti için uygun olmasına rağmen derin seviye kirlilikleri için de uygulanabilir. PL ile kirliliklerin belirlenmesi kolaydır fakat kirliliklerin konsantrasyonunu ölçmek zordur. Yarıiletkendeki kirlilikler sadece ışımali rekombinasyon yaptığında belirlenebilir (Schroder 1990). Sistemden ışık yayınımları ile sonuçlanan üç ayrı durum gerçekleşir. Bunlar;

- 1) Uyarıcı ışığın soğurulması ve elektron-deşik çifti oluşturulması,
- 2) Bu elektron-deşik çiftinin kısmi ışımali rekombinasyonu,
- 3) Bu radyasyonun sistemden çıkışı şeklindedir.

Elektron-deşik çifti soğurulan uyarıcı ışık tarafından üretildiği için, bunların en yüksek yoğunluğu numunenin aydınlatıldığı yüzey yakınındadır. Dolayısıyla sonuçta oluşan taşıyıcı dağılımı hem homojen değil hem de denge dışıdır. Fazla taşıyıcılar ışımali ve ışımalsız rekombinasyona uğrayarak yüzeyden difüze olurlar. Yayınlanan ışın kendiliğinden soğurmaya bağımlıdır; dolayısıyla emisyon bölgesinden daha uzağa ilerleyemez. Sonuç olarak işlemlerin çoğunluğu aydınlatılan yüzeyin soğurma uzunluğu içinde ve aydınlatılan yüzeyin çoğunlukla kenarı boyunca kaçan ışık bölgesinde gerçekleşir.

Elektron-deşik çiftinin uyarılması genellikle yasak enerji aralığında oldukça yüksek enerjilerde üretilir ve yarıiletkende lüminesans aşağıdaki işlemlerin gerçekleşmesinden sonra ortaya çıkar.

Rekombinasyon işlemi, 3.13 denklemi ile karakterize edilir ve bu denklemde,

$$\frac{dn}{dt} = G - \frac{n}{\tau} \quad (3.13)$$

n fazla taşıyıcı toplam sayısı ve G üretim oranıdır (Gür 2007).

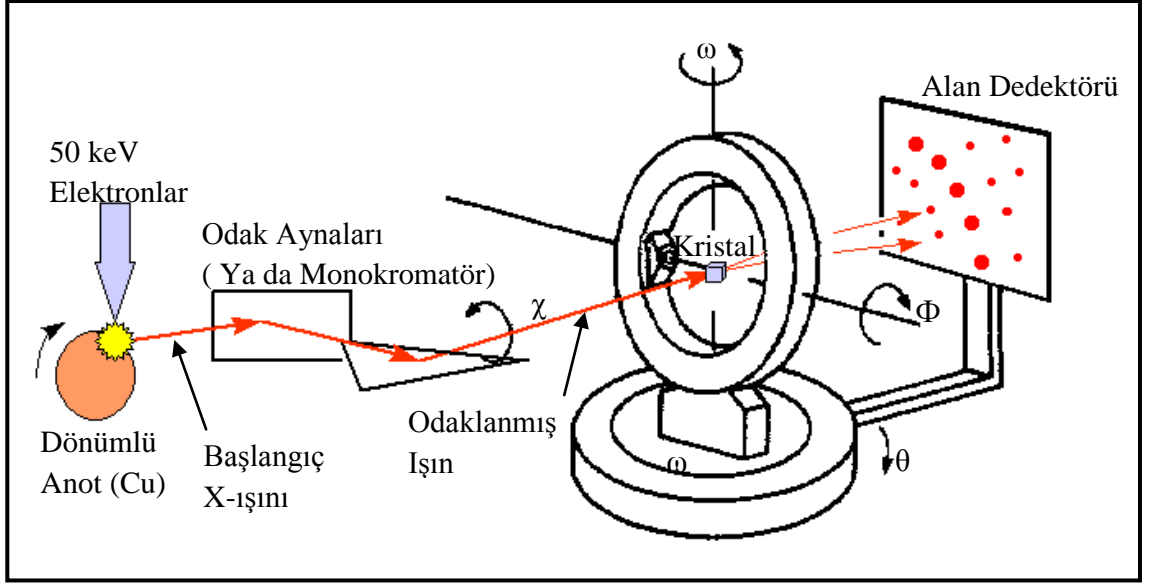
3.4. Yapısal Karakterizasyon

3.4.1. X-ışını kırınımı (XRD)

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

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

filtrelerden geçirilerek beyaz radyasyon tutulur ve sadece yüksek enerjili karakteristik ışınların geçirilmesine izin verilerek monokromatik X-ışınları üretilir (Şekil 3.14).



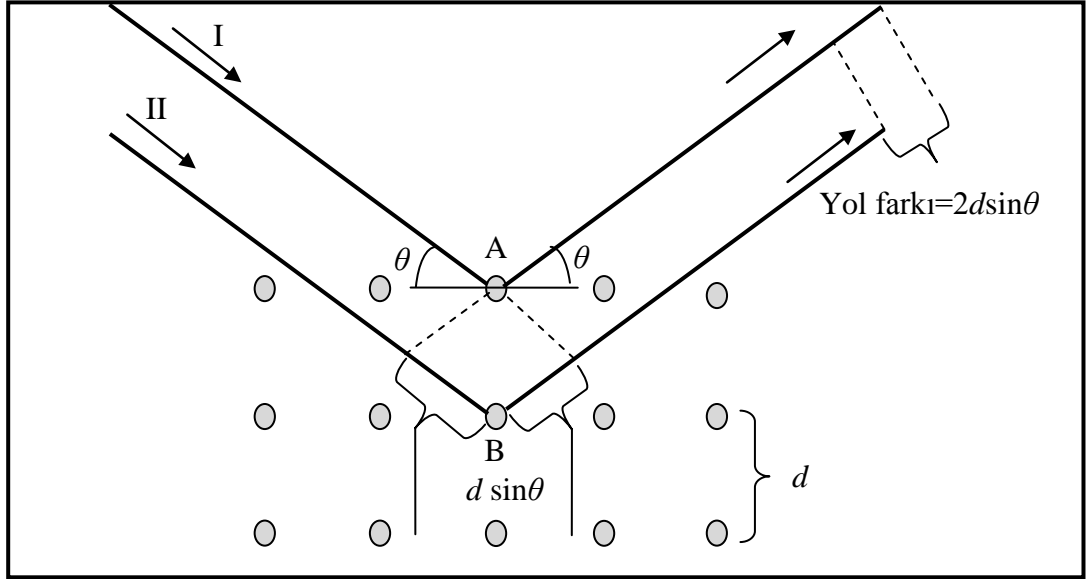
Şekil 3.14. X-ışını kırınımının şematik gösterimi

Numune üzerine gönderilen X-ışını difraksiyonu film üzerine kaydetmek yerine, difraksiyona uğramış ışınları bir Geiger sayıcısı ile sayarak tespit etmek mümkündür. Şekil 3.15'deki şemaya göre monokromatik X-ışını numuneye gönderilir. Açısı değiştirilmek suretiyle, numune yavaş yavaş bir w açısal hızıyla döndürülür. Buna uygun olarak sayıcı da $2w$ açısal hızıyla (2θ açısını muhafaza etmek için) odaklama çemberi üzerinde döndürülür. Difraksiyona uğramış ışınların açıları ve şiddeti bir kaydedici (bilgisayar veya yazıcı) aracılığıyla çizdirilir. Her bir difraksiyona ait açıları grafikten ölçülüp $d(h, k, l)$ değerleri ve bu piklerin karşılık geldiği element ya da bileşiklerin kalitatif ve kantitatif analizi belirlenebilir.

Şekil 3.15'de görüleceği üzere bir kristal üzerine gelen X-ışını kristal örgüsü ile çarpışarak Bragg kanununa göre açılmaya uğramaktadır. Bu saçılma

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.14)$$

şeklindedir. Burada Şekil 3.15’de görüleceği üzere n yansıma derecesi, λ X-ışınının dalga boyu, d kristal içerisindeki atomlar arası meafe, θ ise gelen X-ışını ile kristal yüzeyi arasındaki açıdır. Denklem 3.14 yardımı ile yapılan çalışmada θ açısı belli, λ belli ve bu sayede kristal atomları arasındaki mesafe olan d ’yi hesaplayabiliriz.



Şekil 3.15. Bir kübik kristalde X-ışını saçılması (Asıl 2010)

Bunun yanı sıra malzemenin kristal büyüklüğüde XRD yardımı ile kolayca hesaplanılabilir. Kristal büyüklüğü; XRD sonucunda elde edilen pikin maksimum şiddetinin gözlemlendiği açıdaki yarı yükseklikteki genişlik ile ilişkilidir. Bu değişim Scherrer denklemi ile verilir;

$$\beta = \frac{\lambda}{t \cos \theta} \quad (3.15)$$

β , x-ışını kırınımı sonucunda elde edilen pikin yarı yükseklikteki genişliği, t kristal büyüklüğü, λ kullanılan x-ışınının dalga boyu, θ düzlemin gözlemlendiği Bragg açısıdır. Scherrer denklemi normalde polikristal malzemelere uygulanır ve κ (1’den çok farklı değil) gibi bir düzeltme faktörü içerir. Bu durumda Scherrer formülü;

$$\beta = \frac{\kappa\lambda}{t\cos\theta} \quad (3.16)$$

şeklindedir. Çalışmalarımızdaki ZnO yarıiletkeni için κ , 0,9 değerine eşittir (Kumar *et al.* 2011). Denklem 3.16'dan görüleceği üzere kristal büyüklüğü, pikin yarı yüksekliğindeki genişliği ile ters orantılıdır. Pik genişliğinin artması ile kristal büyüklüğü azalacaktır. Tabi bu istenilen bir durum değildir. Bu nedenle yarı yükseklikteki pik genişliğinin az olması kristal büyüklüğünü artıracak ve kristal kalitesini artıracaktır.

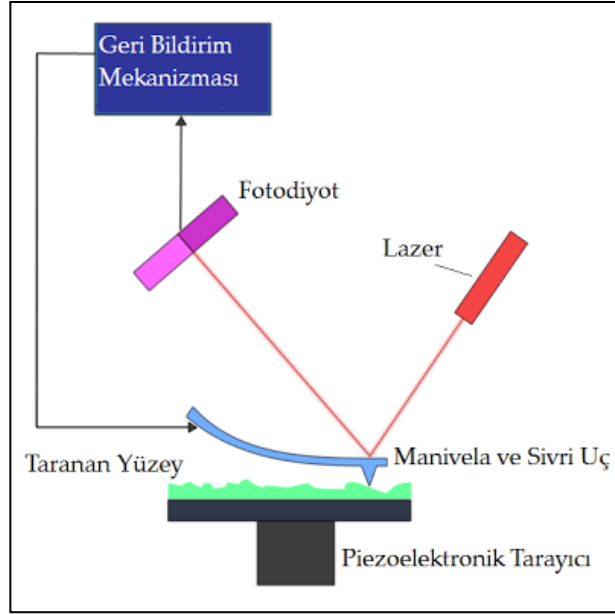
X-ışını analizinde a ve c örgü parametrelerini belirlememize yarayan diğer önemli denklem;

$$d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}\left(h^2+k^2+hk+\frac{l^2a^2}{c^2}\right)}} \quad (3.17)$$

denklemdir (Kebbab *et al.* 2008). Bu denklem sayesinde örgü parametreleri hesaplanarak sonuçların Amerikan Malzeme Test Birliği (ASTM) ile uyumlu olup olmadığı ve yapılan numunenin güvenilirliği tespit edilebilir.

3.4.2. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

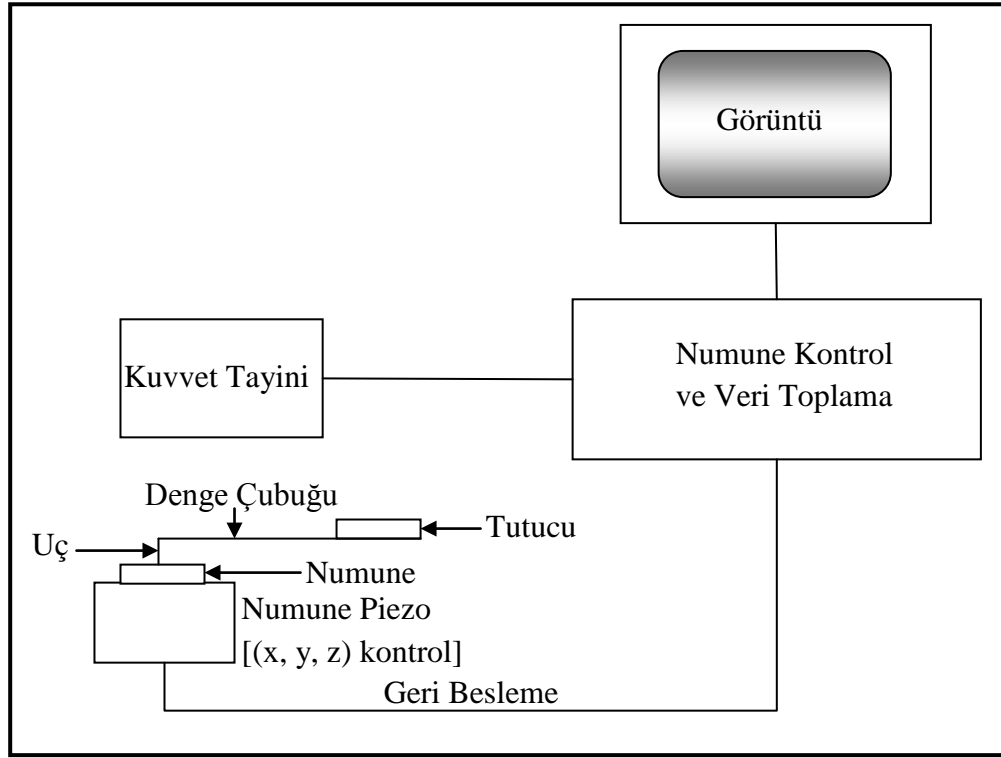
1986 yılında geliştirilen atomik kuvvet mikroskobu, hem iletken hem de yalıtkan yüzeylerin morfolojilerinin incelenmesine yardımcı olur. Bu sistemde Şekil 3.16'da gösterildiği gibi kuvvete karşı duyarlı, bir ucu iğneli pikap koluna benzer denge çubuğu tüm numune yüzeyini tarar. Denge çubuğu ile numune arasında oluşan kuvvet, denge çubuğunda küçük oynamalara neden olur ve bu küçük oynamalar optik araçlarla tayin edilir. Taramalı tünelleme mikroskopta olduğu gibi, ucun veya bazen numunenin hareketi bir piezoelektrik tüple sağlanır. Tarama sırasında uçta oluşan kuvvet, ucun aşağı ve yukarı hareketiyle sabit tutulur ve bu topografik bilgi sağlar. Atomik kuvvet mikroskobun avantajı iletken olmayan numunelere uygulanabilmesidir (Demirel 2006).



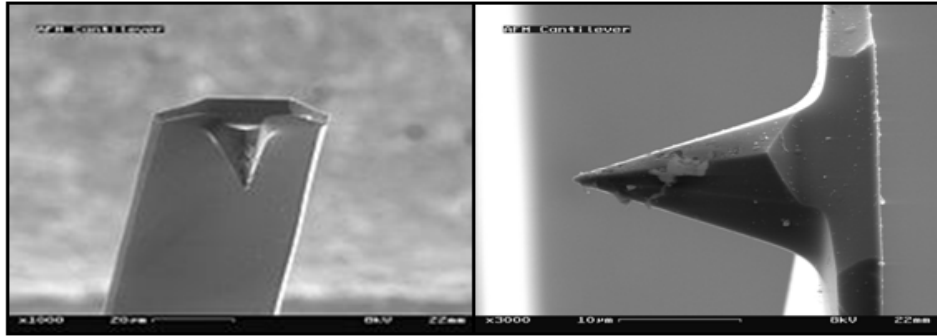
Şekil 3.16. Bir optik demet sapma dedektörünün yandan görünüşü. Ucu numune yüzeyini taraması sırasında sistem, 0,01mm'ye duyarlıdır (Anonim)

Şekil 3.16 ucu tutan denge çubuğunun sapmasının tayininde kullanılan en yaygın yöntemi şematik olarak göstermektedir. Bir lazer demeti denge çubuğu üzerindeki bir noktadan yansıtılarak, hareketi tayin eden parçalara ayrılmış bir fotodiyoda ulaşır. Daha sonra fotodiyod çıkışı, uca uygulanan kuvveti kontrol ederek kuvvetin sabit kalmasını sağlar. Başka bir deyişle optik kontrol sistemi, taramalı tünelleme mikroskopunda tünel akımını kontrol eden sisteme benzer.

Şekil 3.17'de atomik kuvvet mikroskopunun genel şemasını göstermektedir (Ahmet 2008). Hareket ettirici tüplü piezoelektrik sistem, ucun altındaki numunenin x, y ve z yönlerinde hareket etmesini sağlar. Lazer demet dedektöründen alınan sinyal, daha sonra numune kontrolünü sağlayacak piezoelektrik transdusere geri besleme şeklinde ulaşarak numune ile uç arasında sabit bir kuvveti korumak için numunenin aşağı yukarı hareket etmesine neden olur.



Şekil 3.17. AFM için blok şema



Şekil 3.18. Bir AFM Manivelası (Ahmet 2008)

Bir atomik kuvvet mikroskobunun performansı, denge çubuğunun ve ucun fiziksel niteliklerine çok bağlıdır. İlk AFM'lerde denge çubukları metal folyodan kesilmekteydi. Uçlar kırılmış elmas parçalarından yapılmaktaydı. Uçlar çok zahmetli bir şekilde elle denge çubuklarına yapıştırılırdı. Günümüzde bu kaba yöntem yerine yarıiletken üretim yöntemleri uygulanmaktadır. Bu yöntemde denge çubuğu/uç sistemi silisyum, silisyum oksit veya silisyum nitrür tek çiplerinin aşındırılmasıyla bir bütün olarak elde edilmektedir. Denge çubukları ve uçlar hayli küçük ve hassastır. Denge çubukları

ortalama olarak on-yirmi mikrometre uzunluğunda, on mikrometreden daha az genişlikte ve yaklaşık bir mikrometre kalınlığındadır. Piramit ve koni şeklindeki uçların yüksekliği ve taban genişliği birkaç mikrometredir.

Tarama işleminin dezavantajlarından biri, ucun numune yüzeyi ile sabit temas halinde olması nedeniyle uca aşağı doğru uygulanan kuvvetin yeteri kadar zayıf olmaması durumunda yüzeyin hasar görmesi ve bunun sonucunda görüntünün bozulmasıdır. Bu problem özellikle biyolojik numuneler ve polimerler gibi yumuşak malzemelerde önemlidir (Şekil 3.18).

Yüzeyin hasar görmesini önlemek için uygulanan bir süreçte, uç yüzeye sadece çok kısa sürelerle periyodik olarak temas edip sonra tekrar yüzeyden uzaklaşmaktadır. Titreşimli (tapping) mod adı verilen bu teknikte denge çubuğu birkaç yüz kHz'lik bir frekansla salınım yaparak yüzeye çarpar. Bu salınım hareketi sabit bir sürücü kuvvetle sağlanır ve genlik sürekli olarak izlenir. Denge çubuğu, her salınım döngüsünde yüzeye degecek şekilde yerleştirilmiştir. Bu teknik sabit temas modunda görüntüsü alınamayan veya çok zor alınan çeşitli malzemenin görüntüsünü başarılı bir şekilde elde etmek için kullanılır (Skoog 1992).

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

AFM ölçümleri alınırken numunelerin bazı istatistiksel ölçümleri de bize sunulmaktadır. Ortalama karekök ya da çalışmalarda R (Karekök), M (Ortalama), S (Karesi) değerleri (RMS) n sayıdaki değerlerin $\{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ değerleri ile

$$x_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^2} = \sqrt{\frac{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2}{n}} \quad (3.18)$$

formülünden hesaplanan değişen miktarların büyüklüğünün ölçülmesinde kullanılan istatistik bir ölçüttür. Ortalama karekök değerlerinin artması ile kristalleşme ve dolayısıyla kristal çeşitliliğini artmaktadır (Weng *et al.* 2005).

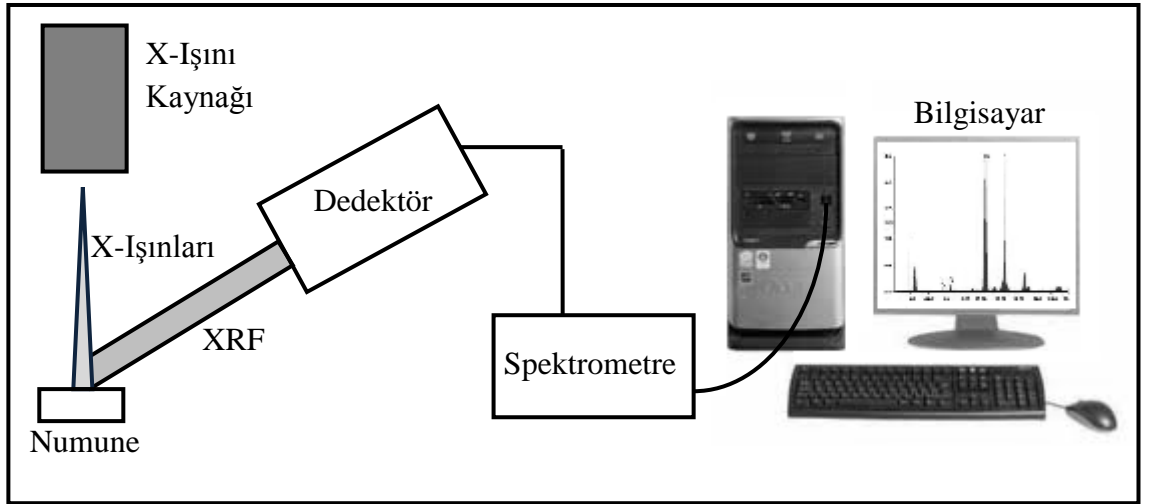
İstatistiki olarak çarpıklık (skewnes), normal dağılıшта simetriklikten ayrılmanın derecesidir. Basıklık (kurtosis) ise yoğunluk fonksiyonu grafiğinin merkezine yakın yerde düzlük derecesidir (Akdeniz 2002).

Yüzey basıklık değerlerinin pozitif olması durumunda numunelerin ortalama değer etrafında değerlerde toplandığını işaret etmektedir. Negatif durumda ise ortalama değerden ayrılmayı işaret edilmektedir. Yüzey basıklığının az olması durumunda numunenin homojenliği artmakta ve ortalama değerden sapmalar azalmaktadır. Tam tersi durumda yüzey basıklığının artması ile numune içerisinde ortalama değere yakın değerlerin sayısı azalmakta ve homojenliği azalmaktadır.

3.4.3. Enerji ayrımlı X-ışını floresans spektrometresi (EDXRF)

Genellikle katı maddelere uygulanan X-ışını floresans tekniği, yayınlanan karakteristik X-ışınının dalga boyu veya enerjisinin ölçülmesiyle element hakkında bilgi verir. Bu yüzyılın başlarından itibaren kullanılmaya başlanan bu metot, önce yayınlanmış karakteristik çizginin enerjisinin veya dalga boyunun ölçülmesiyle verilen bir elementin nitel (kalitatif) tayininin yapılmasını sağlar ve sonra bu çizginin şiddetinin ölçülmesiyle elementel konsantrasyon tayin edilebilir (kantitatif analiz). Nicel elementlerin analizlerinde artık vazgeçilmez hale gelen X-ışını floresans tekniği 1928 yılında

Glocker ve Schreiber tarafından pratikte ilk olarak kullanılmış olup günümüzde genelde maden cevherlerinin analizinde, çevre kirliliği, petrol sanayi, tıp, fizik v.b. gibi alanlarda kullanılmaktadır. Bu metot, karakteristik X ışınlarının şiddetinin ölçülmesi prensibine dayanır. Karakteristik X-ışınları, madde içerisindeki bir elementin herhangi bir atomunun klasik manada iç yörünge elektronlarının koparılması sonucunda oluşur. Bu koparılma sonucunda iç tabakaların herhangi birisinde meydana gelen elektron boşluğunun, diğer üst tabakalardaki elektronlardan biri tarafından doldurulması esnasında karakteristik X-ışını yayınlanır (Şekil 3.19). Herhangi bir numuneden, herhangi bir uyarma yoluyla elde edilen bu ışınların enerjilerinin ölçülmesiyle, numune içerisindeki elementlerin kimlik tespiti yapılır (Koz 2007).



Şekil 3.19. EDXRF sisteminin şeması

3.5. Elektriksel Karakterizasyon

3.5.1. İletkenlik tipinin ölçülmesi

Yarıiletkenin iletkenlik tipini (n -tipi veya p -tipi) bulmak için, birkaç yöntem kullanılmaktadır. Biz bunlardan Hall tekniği ve Isıl Prob tekniğini kullandık. Şekil 3.20'de verilen Hall ve öz direnç ölçümleri için kullanılan sistem 0 ile 1,4 Tesla (T)

arasında manyetik alan uygulayabildiğimiz iki magnet arasına numunenin yerleştirilmesi ile gerçekleştirilmiştir.



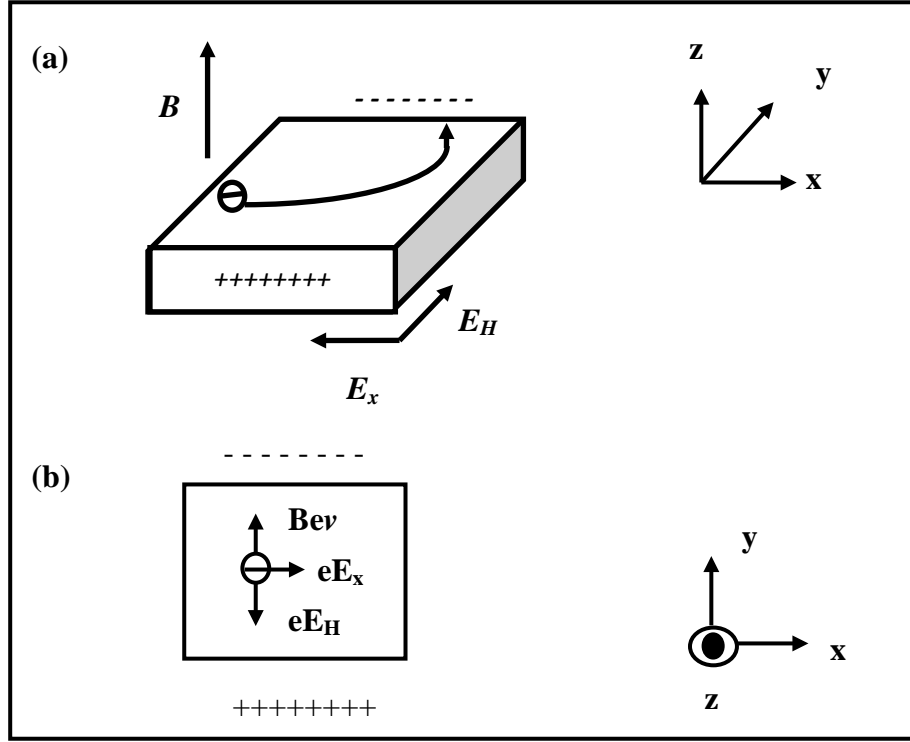
Şekil 3.20. Hall ve öz direnç ölçümü için kullanılan sistem

3.5.2. Hall tekniği

Hall olayı ölçümleri ile numune hakkında doğrudan taşıyıcı yoğunluğu ve tipi, öz direnç ve mobilite gibi bilgiler elde edilmektedir (Coşkun *et al.* 2004). Şekil 3.21’de gösterildiği gibi bir numune üzerine elektrik alanının E_x , x doğrultusunda ve manyetik alanın B_z , z doğrultusunda uygulandığı durumu göz önüne alalım. Elektronlar uygulanan elektrik alana ve manyetik alana dik doğrultuda sapma gösterecektir. Bu durum negatif yüklerin numunenin bir tarafına birikmesine sebep olacak ve böylece y yönünde bir elektrik alan üretecektir. Bu alan Hall alanı olarak adlandırılır. Hall alanı manyetik alanın şiddeti, B_z ve x yönünde akan akımın yoğunluğu, J_x ile orantılıdır. Böylece;

$$E_H = R_H J_x B_z \quad (3.19)$$

yazılabilir. Burada R_H Hall katsayısı olarak bilinir. Her iki tip katkılama safsızlıklarının da mevcut olması durumunda, Hall alanı ve dik manyetik alan arasında bir başka ilişki bulmak mümkündür.



Şekil 3.21. Hall olayı*

*(a) x yönündeki elektrik alanın, E_x ve z yönündeki manyetik alanın, B_z , bileşik etkileriyle elektronlar y yönünde saparlar. (b) numunenin düzlemsel görünüşü. Denge, manyetik alandan dolayı elektrona etki eden kuvvet $B_z ev$ ve Hall alanından dolayı etki eden eE_H kuvvetleri birbirini dengeler (Turton 2007)

Şekil 3.21 (b)'de verilen düzleme bakarsak, elektronların manyetik alan tarafından sola doğru saptırıldığını, fakat Hall alanının sağa doğru saptmalarına sebep olduğunu görürüz.

Denge halinde bu iki kuvvet dengelenir. Manyetik alandan dolayı elektrona uygulanan kuvvet $B_z ev$ (burada v elektronun x yönündeki hızı) ve Hall alanından dolayı uygulanan kuvvet eE_H olduğuna göre

$$eE_H = B_z ev \quad (3.20)$$

$$E_H = B_z v \quad (3.21)$$

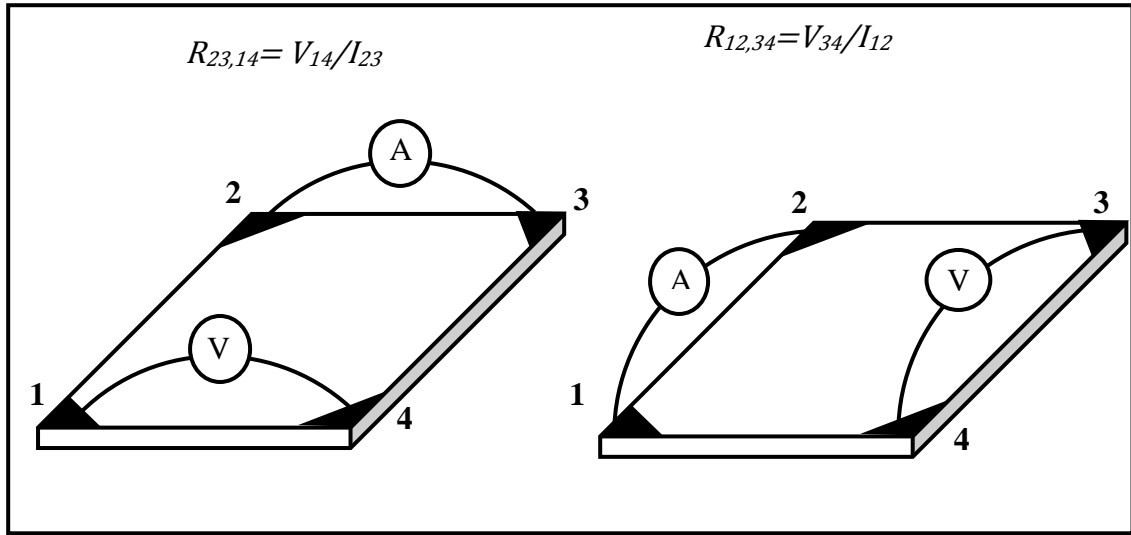
$$R_H = 1/Ne \quad (3.22)$$

Hall katsayısını olarak bulabiliriz. Burada N yüklü parçacıkların konsantrasyonudur. Biz J_x , E_H ve B_z 'yi ölçebildiğimize göre, denklem 3.22'i kullanarak N 'nin değerini hesaplayabiliriz. Böylece Hall olayı numunedeki taşıyıcı konsantrasyonunu tayin etmek için kullanılan deneysel bir metottur (Turton 2007).

3.5.3. Van der Pauw tekniği

Van der Pauw metodu; numune kalınlığının, numune genişliğine ve boyuna oranla çok az olduğu numunelerde kullanılmaktadır. İnce olarak kabul edilen filmlerin manyetik alandaki elektriksel iletkenliklerinin değişimini gözlemlememize yarayan bir metottur.

Şekil 3.22'deki numune köşelerine numune yüzeyine oranla çok küçük kontaklar yapılmıştır. 1 ve 2 köşelerine akım uygulanarak diğer 3 ve 4 köşelerinden V_{34} gerilimi ölçülür.



Şekil 3.22. Van der Pauw tekniği ölçüm şeması (Asıl 2010)

Benzer şekilde 2 ve 3 köşelerine akım uygulanır, 1 ve 4 köşelerinden belirlenen V_{14} gerilimi ile $R_{12,34}$ ve $R_{23,14}$ dirençleri hesaplanır. $R_{12,34}$ ve $R_{23,14}$ dirençleri ile R_s tabaka direnci

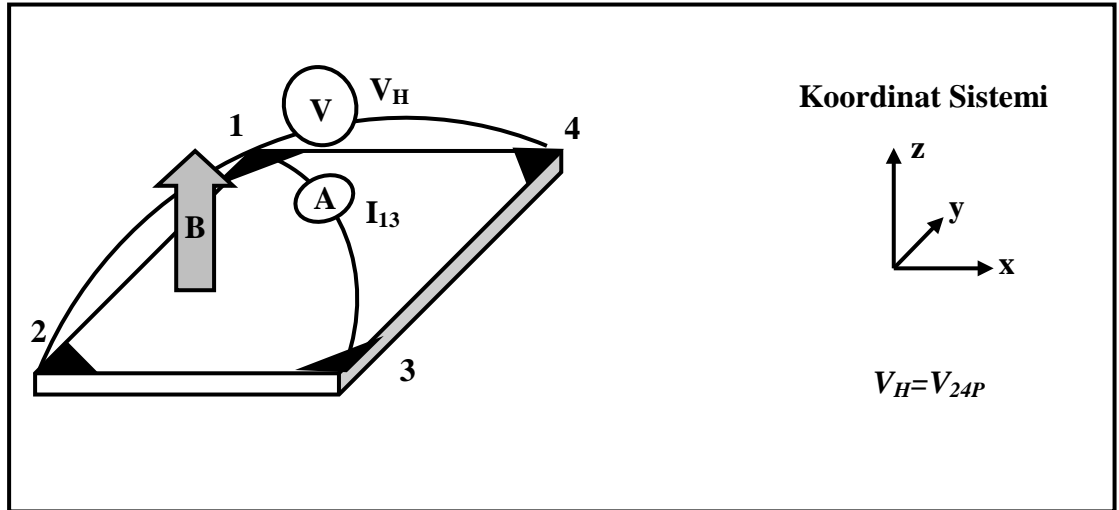
$$e^{-\pi R_{12,34}/R_s} + e^{-R_{23,14}/R_s} = 1 \quad (3.23)$$

denklemiyle hesaplanır. Numunenin hacimsel elektrik direnci ρ ,

$$\rho = R_s d \quad (3.24)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanabilir. Burada d numune kalınlığıdır.

Bu teknikte Hall ölçümünün amacı V_H Hall potansiyelini ölçerek n_s tabaka taşıyıcı yoğunluğunu hesaplamaktır. Hall gerilim ölçümü, sabit bir akım ve örnek düzlemine dik olacak şekilde manyetik alan uygulanmasıyla birlikte bir dizi gerilim ölçümünden ibarettir. Şekil 3.23'de gösterilen numuneye uygun bir şekilde kontak yapıldığında aynı zamanda Hall ölçümü için de kullanılabilir.



Şekil 3.23. Hall voltajı ölçme düzeneği (Asıl 2010)

Numunenin Hall ölçümü için oluşturulan şekli, Şekil 3.23'de gösterilmektedir. V_H Hall gerilimini ölçmek için bir I akımı karşılıklı kontak çifti 1 ve 3'den geçirilerek karşısındaki diğer kontak çiftleri 2 ve 4'den V_H (V_{24}) Hall potansiyeli ölçülür. I , B , q bilinenleriyle ve V_H Hall potansiyelinin belirlenmesiyle, tabaka yoğunluğu

$$n_s = IB/q|V_H| \quad (3.25)$$

denklemiyle hesaplanır. Yarıiletken malzemelerin öz direnci

$$\rho = \frac{1}{q(n\mu_n + p\mu_p)} \quad (3.26)$$

denkleminde hesaplanır. n ve p elektron ve deşik konsantrasyonu, μ_n ve μ_p elektron ve deşik mobilitesidir. denklem 3.25 çoğunluk taşıyıcılara göre tekrar düzenlenirse

$$\rho = \frac{1}{qn\mu} \quad (3.27)$$

şeklinde yazılır. Bilinen I , B ve q ile belirlenen R_s ve V_H değerleri ile μ ,

$$\mu = \frac{V_H}{R_s IB} = \frac{1}{(qn_s R_s)} \quad (3.28)$$

denkleminde hesaplanır.

**Van der Pauw Hall Ölçüm
Data Cetveli**

Numune adı: _____

Numune kalınlığı: _____

Kontak metali: _____

Kontak işlemi: _____

Yorum: _____

Özdirenç Ölçümleri

Sıcaklık (°C or K) _____ K

(mA)	(mV)	(MΩ)
I ₂₁	V ₃₄	R _{21,34}
I ₁₂	V ₄₃	R _{12,43}
I ₃₂	V ₄₁	R _{32,41}
I ₂₃	V ₁₄	R _{23,14}
I ₄₃	V ₁₂	R _{43,12}
I ₃₄	V ₂₁	R _{34,21}
I ₁₄	V ₂₃	R _{14,23}
I ₄₁	V ₃₂	R _{41,32}

Sıcaklık _____ K

R_A = _____ R_B = _____

$\exp(-\pi R_A/R_S) + \exp(-\pi R_B/R_S) = 1$

R_S = _____ Ω/□

$\rho = R_S d$
= _____ Ω-cm

$\mu = 1 / q n_S R_S =$ _____ cm² V⁻¹ s¹

Hall Voltajı Ölçümleri

Sıcaklık (°C or K) _____ K

+B Alanı (G) _____

I₁₃ _____ V_{24P} _____

I₃₁ _____ V_{42P} _____

I₄₂ _____ V_{13P} _____

I₂₄ _____ V_{31P} _____

-B Alanı (G) _____

I₁₃ _____ V_{24H} _____

I₃₁ _____ V_{42H} _____

I₄₂ _____ V_{13H} _____

I₂₄ _____ V_{31H} _____

Sıcaklık _____ K

ΣV_i

$n_S = 8 \times 10^{-8} I B / q |\Sigma V_i|$

n_S = _____ cm⁻²

n = n_S / d
= _____ cm⁻³

Şekil 3.24. Van der Pauw tekniği veri cetveli

Van der Pauw tekniği ile alınan ölçümlerin yazıldığı ve hesaplandığı veri cetveli Şekil 3.24'de gösterilmiştir.

Hall ve direnç ölçümleri gerçekleştirilirken Van der Pauw metodunu kullanmak için dikkat edilecek hususları şöyle sıralayabiliriz:

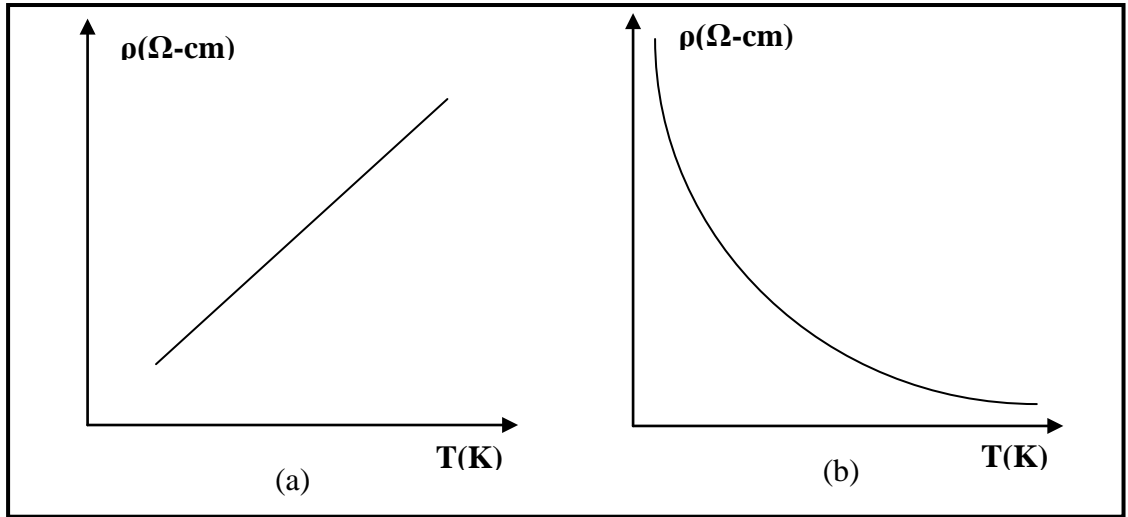
- 1) Numune kontakları, aynı yüzde ve aynı çember yayı üzerinde bulunmalıdır.
- 2) Kontaklar çok küçük olmalıdır.
- 3) Numune kalınlığı homojen olmalıdır.
- 4) Numune yüzeyi düzgün ve tek parça olmalıdır.

3.5.4. Yarıiletkenlerde özdirenç ölçümü ve manyetodirenç

Katı maddeler giriş kısmında da bahsettiğimiz gibi iletkenlikleri ile ilişkili olarak elektriksel özdirençlerine göre üç gruba ayrılırlar: Metaller (iletkenler), yalıtkanlar ve yarıiletkenler. Süperiletkenler oda sıcaklığında metal özelliği göstermektedir ve düşük sıcaklıklarda süperiletkenliğe sahiptir. Katı cisimlerin özdirençlerine göre sınıflandırılması şu şekildedir:

- 1) Metaller: $\rho=10^{-6}-10^{-4}\Omega\text{-cm}$
- 2) Yarıiletkenler: $\rho=10^{-4}-10^{10}\Omega\text{-cm}$
- 3) Yalıtkanlar: $\rho\geq 10^{10}\Omega\text{-cm}$.

Özdirenç kriterleri açık değildir. Çünkü bir malzemeden diğerine geçildiğinde özdirenç değerleri üst üste gelmektedir. Metaller ve yarıiletkenler arasındaki fark, özdirençin sıcaklıkla değişiminden daha açık bir şekilde görülebilir (Şekil 3.25).



Şekil 3.25. Bir metalin ve yarıiletkenin özdirençinin sıcaklıkla değişimi*

*(a) bir metalin (b) bir yarıiletkenin

Kimyasal olarak temiz metallerde özdirenç sıcaklıkla lineer olarak artmaktadır.

$$\rho = \rho_0 [1 + \alpha \Delta T] \quad (3.29)$$

Burada ρ_0 metalin 0°C 'deki özdirenci, $\alpha=1/273$ direncin termal genişleme katsayısı, T mutlak sıcaklıktır. Şekil 3.25 sırasıyla bir metalin (a) ve bir yarıiletkenin (b) özdirencinin sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Şekil 3.25'da görüldüğü gibi metallerde sıcaklık arttıkça özdirenç artar.

Katkısız yarıiletkenlerin özdirenci, metallerin aksine sıcaklık arttıkça eksponansiyel olarak azalmaktadır.

$$\rho = A \exp\left(\frac{E_g}{kT}\right) \quad (3.30)$$

Burada E_g yarıiletkenin yasak enerji aralığı, k Boltzmann sabiti ve A da bir sabittir. Metallerin ve yarıiletkenlerin özdirencinin veya iletkenliğinin (σ) şu şekilde verildiği bilinmektedir;

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{ne\mu} \quad (3.31)$$

Burada n elektron konsantrasyonu, e elektronun yükü ($e = 1,6 \times 10^{-19}\text{C}$) ve μ elektronların mobilitesidir. Metallerde atomlar tam iyonlaşmış durumdadırlar. Bu nedenle elektron konsantrasyonu çok yüksektir ve sıcaklığa bağlı değildir. Metallerde sıcaklık arttıkça elektron konsantrasyonu değişmemekte, fakat mobilite bir miktar küçülmektedir. Sonuçta denklem 3.31'e uygun olarak metallerin özdirenci sıcaklıkla artmakta veya iletkenliği azalmaktadır. Katkısız yarıiletkenlerde, metallerin aksine elektron konsantrasyonu sıcaklık arttıkça eksponansiyel olarak artmakta ve elektron mobilitesi az miktarda küçülmektedir. Bu iki mekanizmanın sonucunda yarıiletkenlerin özdirenci sıcaklık arttıkça denklem 3.29'a uygun olarak eksponansiyel bir şekilde azalmaktadır (Caferov 1998; Yıldırım 2010).

Metallere dışarıdan akım verildiğinde bu akımı oluşturan elektronlar kristal kusurlarından dolayı %100 verimlilikle metalin içinde hareket edemezler. Elektriksel direnç adını verdiğimiz bu durum tüm metallerde gözlenir. Metallerdeki bu elektriksel

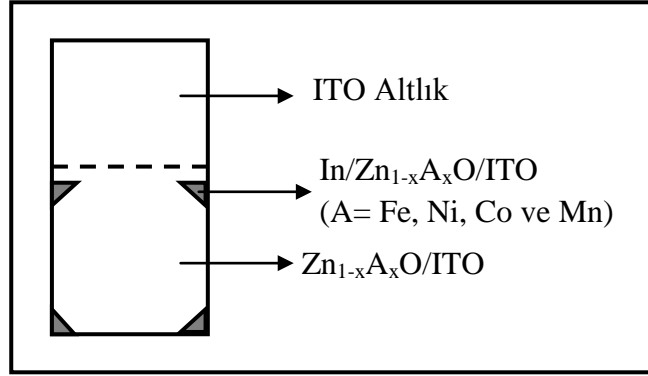
direnç, manyetik alanın değişmesiyle de değişim göstermektedir. Bir metalin herhangi bir manyetik alana girmesi neticesinde elektriksel direncinin değişmesi olayına “Manyetodirenç” (MR) denir. Metallerdeki direnç artan manyetik alanın artmasıyla birlikte artabilir (pozitif MR) ya da azalabilir (negatif MR). Bir metal için ölçülen MR yalnızca uygulanan manyetik alanın şiddetine değil, aynı zamanda metalden geçen akıma göre uygulanan manyetik alanın yönüne de bağlıdır. Ferromanyetik maddelerde ve bunların alaşımlarında Anizotropik Manyetodirenç (AMR) gözlemlenir. AMR de manyetik alan akıma dik olduğu zaman enine manyetodirenç (MR), paralel olduğu zaman boyuna manyetodirenç (MR) ölçülmüş olur. Cu ve Ag gibi ferromanyetik olmayan metallerde hem enine hem de boyuna olan MR uygulanan manyetik alanın artışı ile çok az bir artış sergilerler. Ferromanyetik metallerde (Fe, Ni, Co ve Mn) ve bu metallerin alaşımlarında manyetik alan akıma paralel olduğu zaman manyetik alan arttıkça elektriksel direnç artar, dik olduğu zaman manyetik alan artarken elektriksel direnç azalır. Her iki durumda da belli bir manyetik alan değerinin üstündeki değerlerde dirençteki azalma veya artma durumunda doyuma ulaşır (Şahin 2006).

Özdirenç ölçümleri alınan filmlerdeki MR hesaplamaları;

$$MR = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} 100 \quad (3.32)$$

denklemini yardımı ile yapılmaktadır. denklem 3.32’de $\rho(H)$ belirli manyetik alandaki öz direnç, $\rho(0)$ manyetik alan olmadığı durumda ölçülen öz direnç değeridir (Yu *et al.* 2010)

Kontak yapmak için gölge maske ve pota buharlaştırma ünitesine yerleştirildi. Numunenin Şekil 3.26’da kesikli çizgilerle gösterilen alanda büyütülen $Zn_{1-x}A_xO$ yarıiletkeninin üzerine gelecek şekilde köşelere In metali buharlaştırıldı. Numunelerin arka yüzeyine üzeri temiz cam konularak numunelerin arka yüzeyinin kirlenmesi önlemlendi. Buharlaştırma 4×10^{-5} Torr’luk vakum altında gerçekleştirildi.



Şekil 3.26. Özdirenç ölçümleri için numunelere yapılan kontak sonrası numune görünümü

Düzlemsel levha şeklindeki malzemelerin özdirenç ölçümlerinin yapıldığı teknik olan Van Der Pauw Metodu ile 1 T manyetik alan içerisinde alınan ölçümlerde köşelerdeki oluşturulan omik kontaktların ikisine akım uygulanırken diğer iki kontak arasındaki potansiyel fark okunmuştur. Potansiyel fark yardımı ile numunelerin özdirençleri denklem 3.16 yardımı ile hesaplanmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

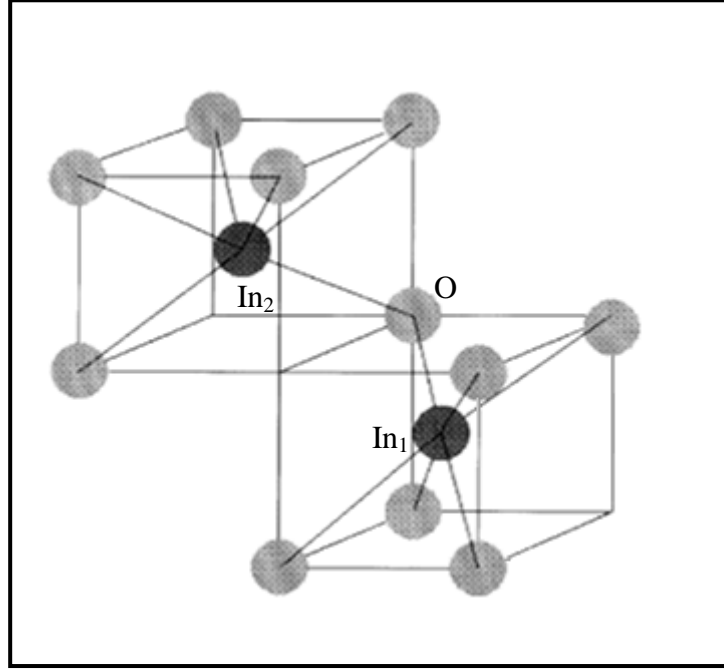
4.1. Elektrokimyasal Büyütme İşlemi

4.1.1. İndiyum kalay oksit (ITO)

Polikristal ve yönelim tercihli olmayan biksibit kübik yapısına sahip ITO ($\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$) filmi 3,5 ile 4,3 eV bant aralığında ve 10^{21} cm^{-3} maksimum taşıyıcı yük yoğunluğuna sahiptir. ITO aynı zamanda görünür ve yakın kızıl-ötesi ışık bölgesinde bulunduğundan saydamdır ve düşük elektriksel özdirence sahiptir. ITO film sahip olduğu yüksek ışık geçirgenliği, yüksek kızıl ötesi yansımaları, iyi elektriksel iletkenliği, altlık olarak mükemmel bir bağluluk sergilemesi ve kimyasal inertliği gibi özellikleriyle uzun zamandan beri araştırmacılar tarafından yoğun ilgi görmüş ve üzerinde pek çok çalışma yapılan bir taban malzemedir. Tüm bu özellikleri ile ITO yaygın kaplama elektrotu olarak,

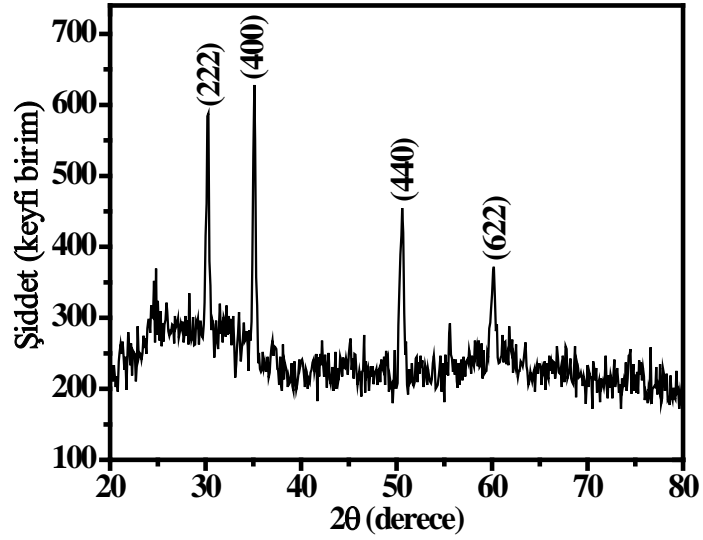
- 1) Optoelektronik cihazlarda,
- 2) Elektrolünimesans cihazlarında
- 3) Fotovoltaik hücrelerde
- 4) Elektrokromik cihazlarda
- 5) Sıvı kristal ekranlarda
- 6) Sensörlerde
- 7) Saklama türü katot ışını tüplerinde
- 8) Biyolojik cihazlarda
- 9) Düz panel ekran cihazlarda
- 10) Isı yansıtıcı aynalarda

kullanılmıştır (Alam and Cameron 2000).



Şekil 4.1. ITO filmin kristal yapısı (Quaas *et al.* 1998).

Şekil 4.1’de gösterildiği gibi ITO ince filmi biksibit yapıdadır ve tetrahedral yapının dört köşesinden yalnızca üçünde oksijen bulunur. Düzenli bir oksijen oktahedronunda her bir In_1 6 yönde bağlıdır. Her In_2 ise 3 farklı mesafede 6 oksijen atomu ile çevrelenmiştir. In_1/In_2 oranı 1:3 tür. Yanı sıra In_2O_3 yapısının içerisinde SnO_2 katkısı bulunmaktadır. Katkı miktarına bağlı olarak %10’a kadar özdirenç azalmakta ve %10’u aşınca özdirenç artmaktadır (Quaas *et al.* 1998). Geniş kullanım alanı nedeniyle çalışmalarımızda ITO ince filmi kullanılmıştır.



Şekil 4.2. ITO filminin XRD grafiği

Şekil 4.2’de ITO taban malzemesinin oda sıcaklığında 2θ değerlerinin 20° ve 80° arasında olduğu XRD ölçümleri alınmıştır. XRD grafiğinden görüleceği üzere ITO filmi (222), (400), (440) ve (622) düzlemlerine sahiptir (Alam and Cameron).

Aldrich marka kullanılan ITO filminin firma tarafından verilen özellikleri,

Geçirgenlik	>78%
Yüzey direnci	15-25 Ω /cm ²
Kalınlık	600-1000Å’dur.

4.1.2. Taban malzemenin hazırlanması

Taban malzeme olarak kullandığımız Aldrich marka ITO film sırasıyla;

- 1) 3 dk. trikloretilen
- 2) 3 dk. aseton
- 3) 3 dk. metanol
- 4) 3 dk. deiyonize su

işlemleri ile temizlenmiştir. Temizlenme işlemlerini takiben ITO filmlerinin direncini azaltmak ve yüzey pürüzünü minimize etmek için 300°C ’de 30 dk süre ile Protherm marka fırında (Şekil 4.2) tavlana maruz bırakılmıştır.

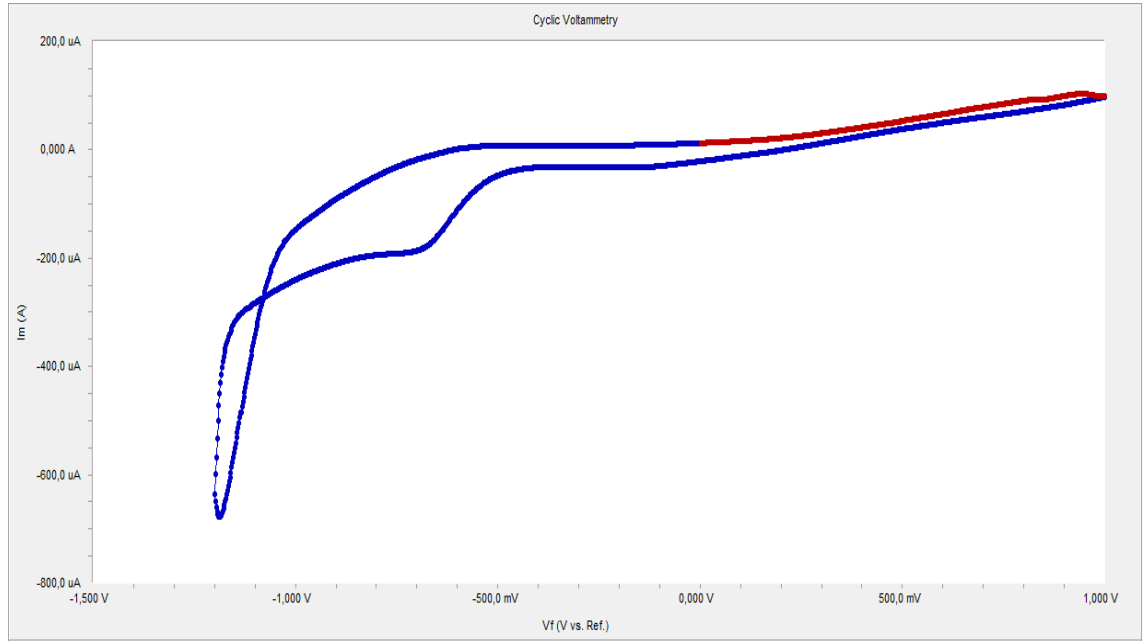


Şekil 4.3. 3 bölge tüp fırın

4.1.3. Büyütme işlemi

ITO taban malzemesi üzerine en kaliteli ZnO ince filmlerin DMSO çözücüsünde 0,05 M $Zn(ClO_4)_2$ ve 0,1 M $LiClO_4$ bileşiği kullanılarak, -1 V katodik potansiyelinde büyütüldüğü görülmüştür (Asıl 2010).

Çalışmamızda çözücü olarak yüksek dielektrik sabitine (46,5), 189°C’de kaynama ve -18,5°C’de donma sıcaklığına ve 1,095 g/cm⁻³ yoğunluğa sahip DMSO kullanılmıştır (Izutsu 2002). DMSO kullanılmasının nedeni, aynı şartlarda deiyonize su ile yapılan çalışmalarda büyütülen ZnO filmlerinin polikristal olması fakat DMSO ile yapılan çalışmalarda büyütülen ZnO filmlerin tek yönelimde büyümesidir (Asıl 2010).



Şekil 4.4. ITO taban malzemesi üzerine DMSO çözücüsü içerisinde 0,05 M $Zn(ClO_4)_2$, 0,1 M $LiClO_4$ içeren çözeltinin 100 mV/sn tarama hızında alınmış CV grafiği

Şekil 4.4’de görüldüğü üzere gerçekleştirilen ITO taban malzemesi üzerine DMSO çözücüsü içerisinde 0,05 M $Zn(ClO_4)_2$, 0,1 M $LiClO_4$ içeren çözeltinin 100 mV/sn tarama hızında alınmış CV örneğinde dönüş potansiyelleri 1 V ve -1,2 V’dur. Yapılan ileri taramada yaklaşık -0,5 V’a kadar çalışma elektrodu üzerine herhangi bir indirgenme söz konusu değildir. -0,5 V sonrasında akım negatif yönde artış göstermektedir. Bu artışın nedeni Zn^{+2} iyonlarının hızla ITO taban malzemesi üzerine indirgenmeye başlamasıdır. Geri taramanın başlaması ile birlikte dönüş potansiyel değeri -1,2 V’dan sonra akım pozitif yönde hızla artış göstermiştir. Bu artış -0,5 V değerine kadar devam etmiş ve -0,5 V’dan sonra akım sıfır olmuştur. Bu artışların nedeni -0,5 V’dan sonra indirgenme olmadığından akım gözlenmemiştir.

$Zn_{1-x}A_xO$ (A=Fe, Ni, Co ve Mn, x=0,01, 0,02, ..., 0,1) ince filmler 0,05 M $Zn(ClO_4)_2$ ve 0,1 M destekleyici elektrolit $LiClO_4$ çözeltisine 0,015 M’lık $FeCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$ ve $MnCl_2$ tuzları ilave edilerek DMSO çözücüsü içerisinde çözelti hazırlanmıştır.

Potansiyel olarak ZnO ’nun birikmesi için Şekil 4.4’de verilen CV grafiğinden -1 V potansiyel uygulanmıştır. Büyütme işlemi aynı şartlarda yapılan başarılı büyümlerin

gözlendiği 130°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir (Asıl 2010; Tekmen 2012). Katkı miktarı değişimi için farklı süreler uygulanmıştır. Süreye bağlı olarak EDXRF sistemi yardımı ile yüzdelere tespit edilmiştir.

Numuneler büyütme işlemi sonrasında yüzeylerindeki çözeltilerden arındırılmak için deiyonize su ile bolca yıkanmışlardır. Tüm bu işlemlerden sonra katkı maddeleri olan Fe, Ni, Co ve Mn ile %1 ile %10 oranında %1'lik artışlarla ZnO yarıiletkeni elektrokimyasal yöntemle katkılanmıştır.

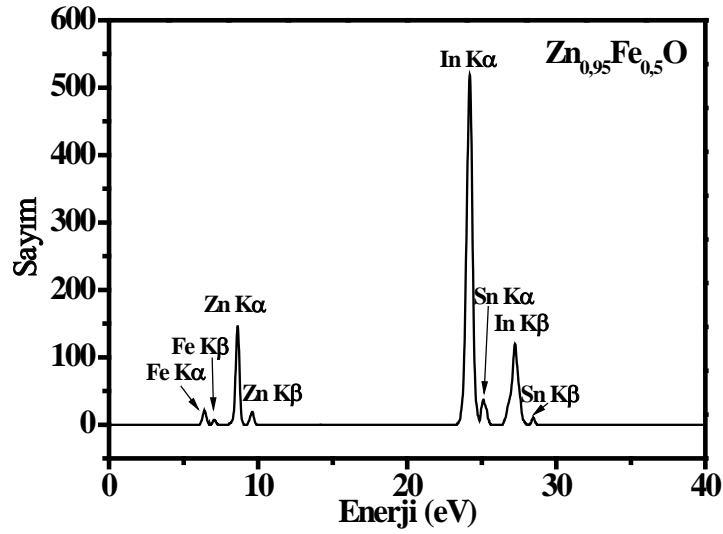
Büyütme işlemleri Şekil 4.5'te gösterilen Iviumstat potansiyostat ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.5. Büyütme işlemlerinin gerçekleştirildiği elektrokimyasal sistem

4.2. ZnO:Fe

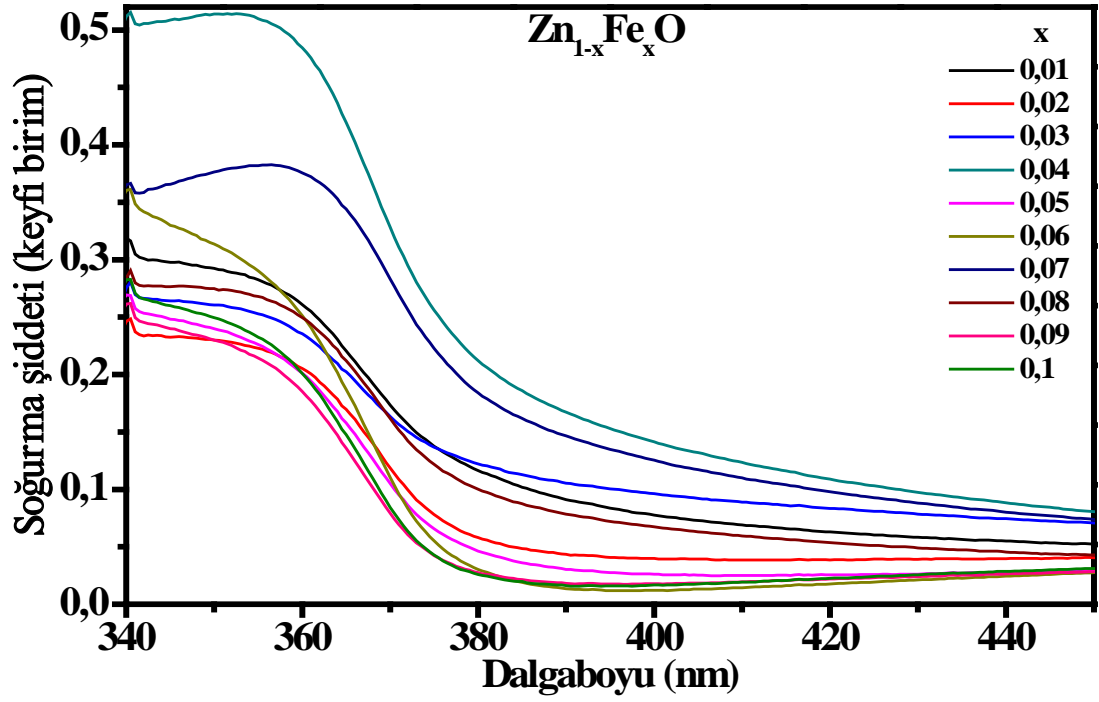
ITO taban malzemesi üzerine elektrokimyasal yöntem kullanılarak büyütme işlemi gerçekleştirdiğimiz ZnO yarıiletkenine FeCl_2 tuzu ile %1, %2,..., %10 oranlarında Fe katkılanması gerçekleştirilmiştir. Katkılamaya sonucunda oluşan yarıiletkenlerin hepsinin EDXRF yardımı ile yüzde ayarlamaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen %5 oranında Fe katkılı $\text{Zn}_{0,95}\text{Fe}_{0,5}\text{O}$ yarıiletkeninin EDXRF grafiği Şekil 4.6'da verilmiştir. Yapılan katkılamalar sonucunda büyütülen numunelerin Skyray EDX P730 model EDXRF ile katkı yüzdeleri bulunmuştur. Sistemin ölçüm aralığı kükürt ve uranyum elementleri aralığındadır.



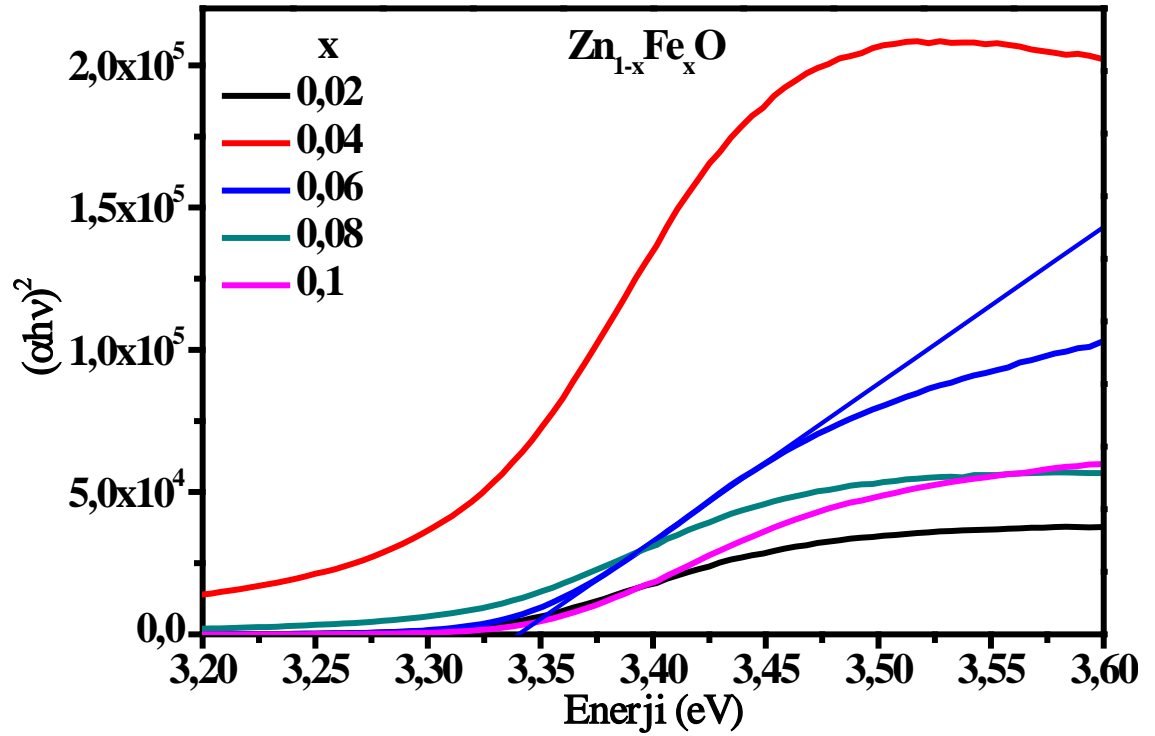
Şekil 4.6. $Zn_{0.95}Fe_{0.5}O$ yarıiletkeninin EDXRF grafiği

Şekil 4.6’da görüldüğü üzere oksijen ile ilgili pikler yer almamaktadır. Bunun nedeni ölçüm aldığımız EDXRF sisteminin oksijen ölçüm aralığının dışında yer almasıdır. Şekil 4.6’da taban malzeme ITO’nun bileşenleri olan In ve Sn elementlerinin pikleri ve üzerine büyüttüğümüz numunenin bileşenlerinden Zn ve Fe elementlerinin pikleri görülmektedir.

EDXRF sistemi yardımı ile yüzdeleri belirlenerek büyütülen Fe katkılı numunelerin oda sıcaklığında soğurma ölçümleri alınmıştır. Soğurma ölçümleri için Shimadzu UV 1800 spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Şekil 4.7’de $Zn_{1-x}Fe_xO$ ($x=0,01, 0,02, \dots, 0,1$) yarıiletkeninin 340-450 nm dalga boyu aralığında soğurma ölçümleri gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Zn_{1-x}Fe_xO (x=0,01, 0,02,..., 0,1) yarıiletkeninin 340-450 nm arasındaki genel soğurma spektrumunun gösterimi



Şekil 4.8. Zn_{1-x}Fe_xO (x=0,02, 0,04,..., 0,1) yarıiletkeninin soğurma katsayısının karesinin enerjiye göre gösterimi

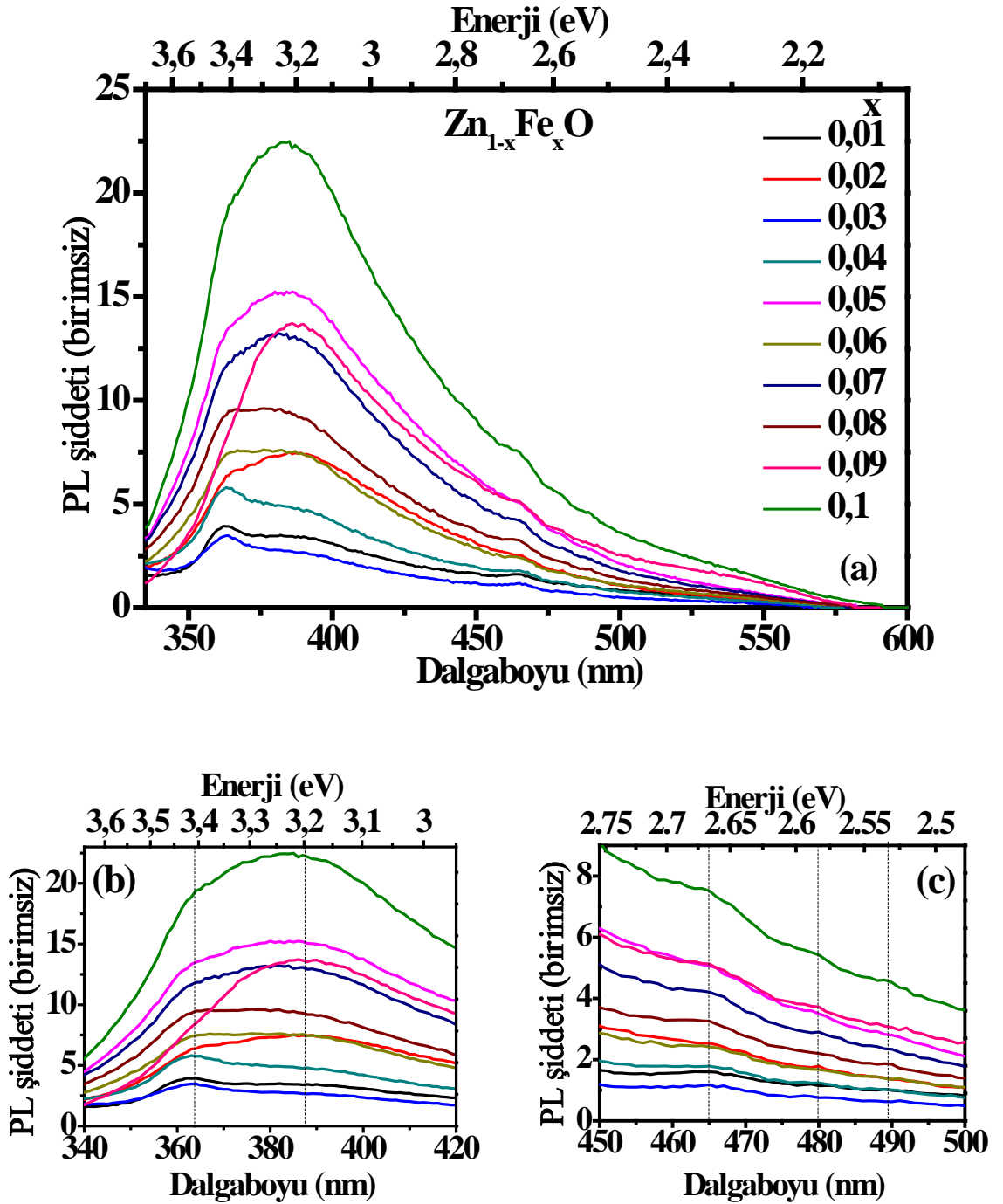
Şekil 4.7’de ham soğurma ölçüm dataları verilen ince filmlerin yasak enerji aralıklarının belirlenmesi için tüm soğurma verileri soğurma katsayısının karesine denklem 3.11 ve denklem 3.12 yardımıyla dönüştürülerek Şekil 4.8 çizilmiştir. Şekil 4.8’de 0,02, 0,04, 0,06, 0,08 ve 0,1 Fe katkı oranı değişimine göre 3,2 eV ile 3,6 eV enerji aralığında soğurma katsayılarının karesinin grafiği verilmiştir. Şekil 4.8 yardımı ile Fe katkı oranına bağlı olarak bant aralıklarının değişimleri gözlenmiştir.

Çizelge 4.1. $Zn_{1-x}Fe_xO$ yarıiletkeninin x katkılama oranının değişimlerine göre bant aralıklarının değişimi

x Katkı oranı (%)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$Zn_{1-x}Fe_xO$ Bant aralığı (eV)	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,2	3,3	3,4	3,4

Şekil 4.8 grafiği verileri dikkate alınarak katkı oranına göre bant aralıklarının değişimi Çizelge 4.1’de verilmiştir. Aynı şartlarda büyütülmüş ZnO yarıiletkeni için yasak enerji aralığı 3,4 eV olarak belirtilmiştir (Asıl 2010). Fe katkılı ZnO numunelerinde katkı oranına bağlı olarak bant aralıklarında ciddi bir değişim gözlenmemiştir.

Şekil 4.9’da oda sıcaklığında $Zn_{1-x}Fe_xO$ ($x=0,01, 0,02, \dots, 0,1$) yarıiletkeninin 325 nm uyarma dalga boyunda gerçekleştirilen PL ölçümleridir. PL ölçümleri RF 5301 PC Shimadzu Spectrofluorometer cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.9’da PL şiddetinin dalga boyu ve enerjiye karşı (a) 335-600 nm dalga boyu aralığında genel gösterimi, (b) 340-420 nm dalga boyu aralığında banttan banda geçişlerin ve (c) 450-500 nm dalga boyu aralığında görünür bölge emisyonlarının detaylı gösterimi verilmiştir.



Şekil 4.9. Zn_{1-x}Fe_xO (x=0,01, 0,02, ..., 0,1) yarıiletkeninin PL şiddetinin dalga boyu ve enerjiye karşı gösterimi*

*(a) genel gösterimi (b) banttan banda geçişlerini gösterimi (c) görünür bölge emisyonlarının gösterimi

Şekil 4.9'da verilen grafikte gözlemlenen PL piklerinin tekabül ettiği enerji değerleri ve bu enerji değerlerine tekabül eden renk emisyonları Çizelge 4.2'de verilmiştir.

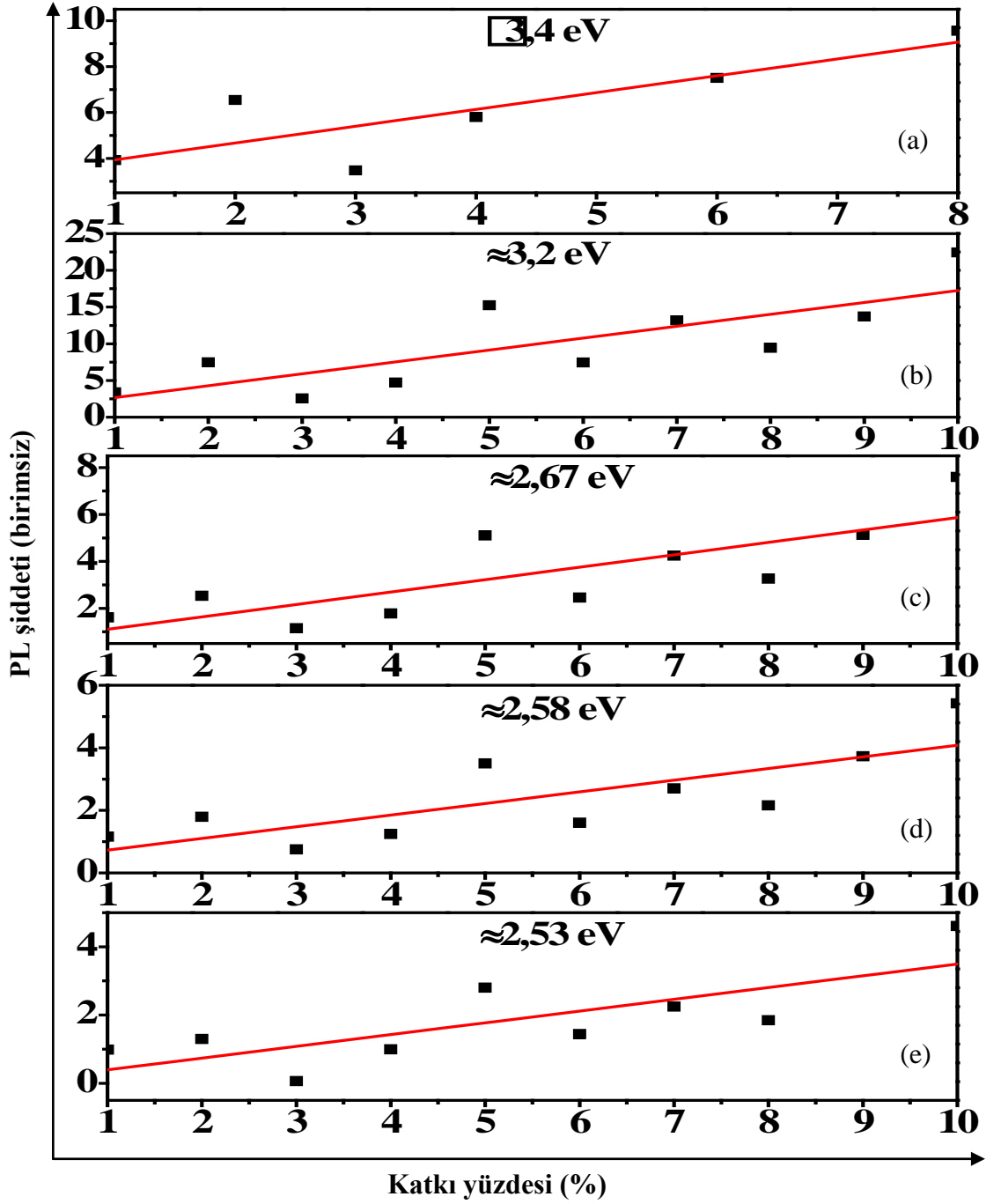
Çizelge 4.2. $Zn_{1-x}Fe_xO$ katkı maddesine göre alınan PL ölçümlerinin gözlemlenen ortalama pikleri

Renkler	UV	Mor	Mavi	Yeşil-Mavi	Yeşil-Mavi
PL enerji değerleri (eV)	3,40	3,20	2,67	2,58	2,53

Çizelge 4.3. $Zn_{1-x}Fe_xO$ numunesinde Fe katkı oranının değişimine göre renk aralığındaki gözlemlenen PL şiddet değişimleri

$Zn_{1-x}Fe_xO$	Renk aralığında gözlemlenen PL şiddeti (birimsiz)				
Katkı oranı (%)	UV	Mor	Mavi	Yeşil-Mavi	Yeşil-Mavi
1	3,92	3,38	1,61	1,16	0,99
2	6,55	7,47	2,53	1,79	1,30
3	3,47	2,56	1,15	0,75	0,06
4	5,80	4,71	1,78	1,25	0,99
5	-	15,23	5,11	3,50	2,80
6	7,51	7,44	2,46	1,61	1,44
7	-	13,19	4,25	2,70	2,25
8	9,56	9,44	3,26	2,16	1,85
9	-	13,71	5,13	3,73	-
10	-	22,44	7,6	5,42	4,61

Çizelge 4.3’de ZnO yarıiletkeninde Fe katkı maddesi oranına göre alınan PL ölçümlerindeki renk aralıklarına tekabül eden PL pik şiddetleri verilmiştir.



Şekil 4.10. ZnO yarıiletkeninin %1, %2,... %10 Fe katkılması sonucu gözlemlenen ortalama piklerdeki PL şiddetinin katkı oranı ile değişimi*

* (a) 3,4 eV, (b) 3,2 eV, (c) 2,67 eV, (d) 2,58 eV ve (e) 2,53 eV

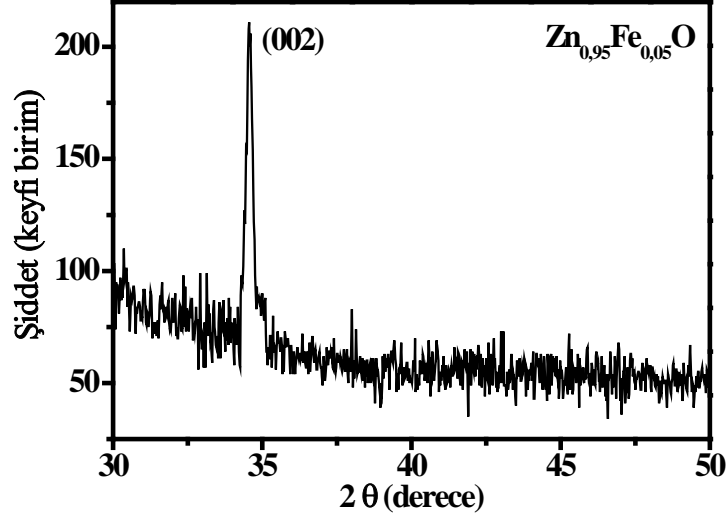
Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3 yardımları ile Şekil 4.10 çizilmiştir. Şekil 4.10'da Fe katkılması sonucunda tüm gözlemlenen pik enerji değerlerine karşılık gelen

emiyon şiddetlerinde artış gözlenmiştir. Bu durum ise Fe konsantrasyon artışına bağlı olarak iç yüzey tuzaklarının artması anlamına gelebilmektedir (İlyas *et al.* 2011).

Şekil 4.10'da gözlemlenen emiyonlar için açıklamalar yaparsak; ZnO yarıiletkeninde 3,4 eV değerindeki emiyonlar genelde eksitonik geçişlerdir. Bu geçişler bir sığ donör ve bir sığ akseptör içeren ZnO'da donör-akseptör geçişlerine atfedilmiştir (Özgür *et al.* 2005). Yaklaşık 380 nm civarında tespit edilen bu pikin bant kenarı yakınındaki eksiton rekombinasyonları ile ilgilidir (İlyas *et al.* 2011). Ayrıca sığ donör ve sığ akseptör geçişleri olarak da nedenlendirilmesinin yanı sıra eksiton rekombinasyonları ile de ilişkilendirilebilir (Özgür *et al.* 2005; İlyas *et al.* 2011). Bu FX geçiş değerleri ZnO yarıiletkeninde serbest eksitonik geçişlerin 3,37 eV olduğu düşünülürse çok büyüktür (Gür 2007). Bu büyüklüğün nedeninin örgü ve termal genişlemenin uyumsuzluğunun sebep olduğu anizotropik zordan kaynaklanmaktadır (Koida *et al.* 2003). 270 nm dalga boyunda Xe lambası ile uyarma sonucunda bu geçiş 3,48 eV enerji değerinde gözlemlenmiştir. Aynı çalışmada 3,25 eV olarak ölçülen bu geçiş PL ölçüm sonucunda 3,48 eV enerjisinde gözlenmesinin, numunenin güçlü bir ışıkla uyarılmasının quasi-Fermi seviyesinin iletkenlik bandı içerisine girmesine sebep olduğunu ve dolayısıyla valans bandına geçişlerin yüksek enerji ile sonuçlandığı şeklindedir (Zhang *et al.* 2003).

3,2 eV'luk enerji değerindeki pik değeri ise katkılamadan ileri gelen Fe kusurlarından kaynaklanmaktadır (İlyas *et al.* 2011). 2,67 eV değerindeki mavi emiyon piki V_{Zn} kusuru nedeniyle oluşabilmektedir (Gür *et al.* 2008).

2,58 ile 2,53 eV değerlerindeki PL piklerinin nedeni olarak mavimsi yeşil lüminesansın Co ve Ni katkılanmış ZnO yarıiletkeninde katkılandırılmamış ZnO yarıiletkenine nazaran daha düşük PL şiddetinin katkılama ile alakalıdır. Ortaya çıkan bu kusurun asıl kaynağı oksijen boşluklarının dolmasıdır. Oksijen boşluklarının dolmasının ise Co (d7) ve Ni (d8) iyonları ile O ligantlarının karşılıklı çifte yer değişimleri ile ilgilidir (Sebastian *et al.* 2010). Fe katkılı ZnO yarıiletkeni için de aynı durum düşünülürse, Fe (d6) iyonları ile O ligantlarının karşılıklı çifte yer değişimleri neticesinde oluşan piklerdir.

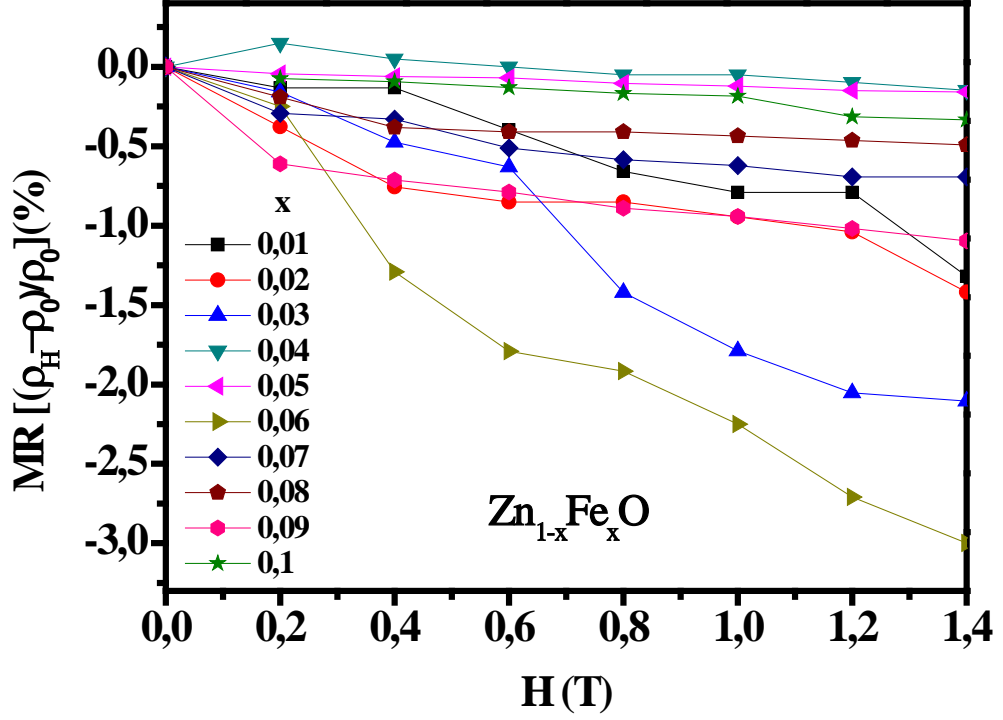


Şekil 4.11. $Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$ katkılı yarıiletkeninin XRD grafiği

%5 oranında Fe katkısı gerçekleştirilen ZnO yarıiletkeninin oda sıcaklığında 2θ değerlerinin 30° ve 50° arasında olduğu XRD ölçümleri alınmıştır (Şekil 4.11). XRD ölçümleri Rigaku marka Miniplex II modeli ile gerçekleştirilmiştir. XRD ölçümleri sonucunda %5 Fe katkılı ZnO yarıiletkeninin $34,5^\circ$ değerine tekabül eden (002) düzlemi yönelim tercihli büyüme gerçekleştirdiği gözlenmiştir (Kebbab *et al.* 2008). Bunun yanında c parametresi denklem 3.17 yardımı ile $5,2 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur. ASTM standartlarına göre 36-1451 kartındaki değer ise $5,2 \text{ \AA}$ 'dır (Kebbab *et al.* 2008). Bu da büyütülen numunenin literatürle uyum sergilediğini kanıtlamaktadır. %5 Fe katkılı ZnO yarıiletkeninin XRD ölçümü sonucunda hesaplanan kristal parametreleri Çizelge 4.4'de verilmiştir. Numunelerin tanecik büyüklüğü denklem 3.16 yardımıyla, düzlemler arası mesafe ise denklem 3.13 yardımıyla hesaplanmıştır.

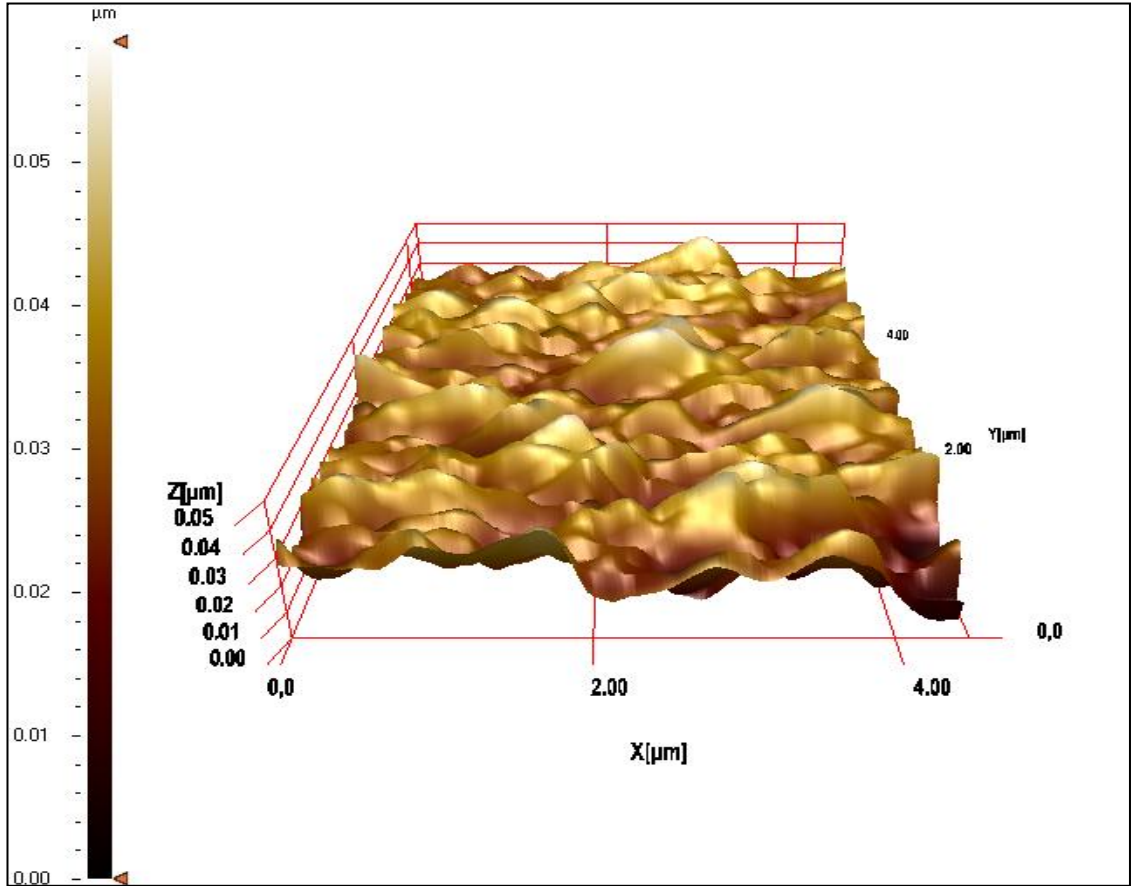
Çizelge 4.4. $Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$ numunesinin XRD grafiğinden hesaplanan kristal parametreleri

Numune Adı	FWHM	Şiddet	2θ	Tanecik büyüklüğü (D) (\AA)	c örgü parametresi (\AA)	$d_{hkl}(002)$ düzlemi için (\AA)
$Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$	0,523	201	34,56	159	5,2	2,6



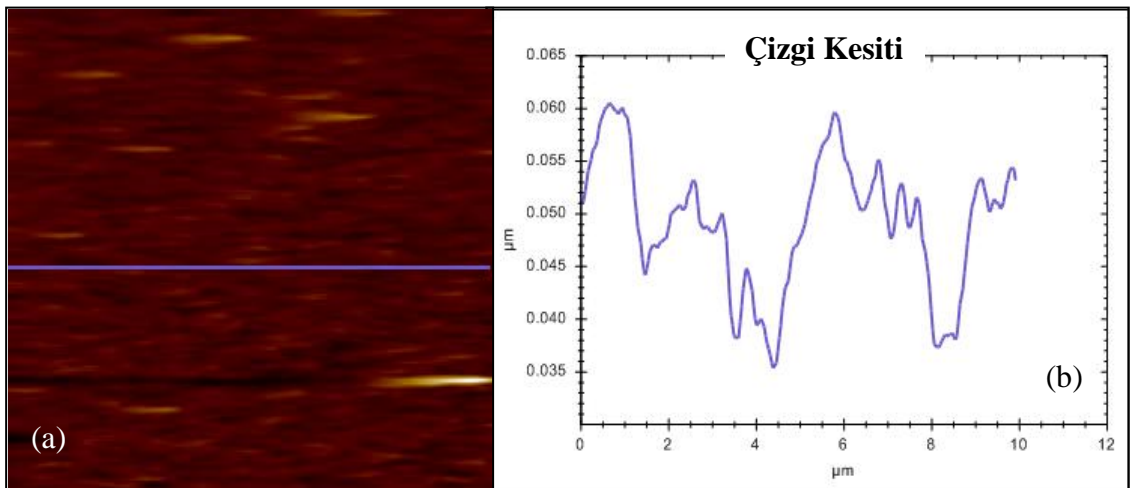
Şekil 4.12. ZnO yarıiletkenine Fe katkılanması sonucu manyetik alan değişimine karşı MR değişimleri

MR Şekil 3.20'de gösterilen magnetler yardımı ile oda sıcaklığında alınmıştır. Şekil 3.27'de verildiği gibi In kontaklı Fe katkılı ZnO yarıiletkenine dik ve pozitif 0 ile 1,4 T arasında 0,2 T'lık artışlarla değişen manyetik uygulandığında ortaya çıkan manyetik alan değişimine karşı öz direnç değişimleri hesaplanmıştır. Bu öz direnç değerleri denklem 3.32 yardımı ile MR şeklinde hesaplanmış ve Şekil 4.12 çizilmiştir. Şekil 4.12'de görüleceği üzere manyetik alan artışına karşın Fe katkılı ZnO yarıiletkeni MR değişimleri negatif olarak değişmekte ve negatif MR özelliği sergilemektedir.



Şekil 4.13. $Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$ numunesinin 3 boyutlu AFM görüntüsü*

*Görüntü $5 \times 5 \mu m^2$ ölçeğinde alınmıştır.



Şekil 4.14. $Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$ numunesinin AFM görüntüsü ve çizgi kesiti grafiği*

*(a) $10 \times 10 \mu m^2$ 'lik alanda AFM görüntüsü (b) çizgi kesiti grafiği

Şekil 4.13’de %5 oranında Fe katkılması yapılan ZnO yarıiletkeninin $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ölçeğinde alınmış üç boyutlu AFM görüntüsü verilmiştir. Şekil 4.13’de görüldüğü üzere numunenin yüzey morfolojisi hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Numunenin yüzey pürüzlülüğü fazladır. Yine aynı numunenin Şekil 4.14’de görüldüğü üzere üzerinde alınan $10 \mu\text{m}$ ’lik alınan çizgi üzerinde numunenin çizgi kesiti grafiği verilmiştir. Çizgi kesiti grafiği ile alınan kesitte numunenin yüzey pürüzlülüğü hakkında rakamsal bilgi sahibi olunmaktadır. Rakamsal olarak numunenin belirtilen kesitinde en kalın ve en ince yüzeyleri arasında yaklaşık $0,025 \mu\text{m}$ ’lik kalınlık farkı mevcuttur.

Elektrokimyasal yöntemle büyütülen Fe katkılı ZnO yarıiletkenin iletkenlik tipinin belirlenmesi amacıyla %5 oranda Fe katkılı ZnO yarıiletkeninin Hall ölçümü alınmıştır. Şekil 3.22’de gösterildiği gibi kontak yapılan numunenin kenarlarındaki kontaklara bağlantı telleri tutturuldu. Numune Şekil 3.20’de gösterilen sistemdeki magnetlerin arasına alana dik olacak şekilde yerleştirildi. Magnetler arasında 1T değerinde manyetik alan uygulandı. Bağlantı tellerine numara verildi ve Şekil 3.23’de verilen Van-der Pauw veri cetvelindeki ölçülmesi gereken adımlar gerçekleştirildi. Bu işlemlerin aynısı -1 T’lık manyetik alan uygulanarak aynı işlemler gerçekleştirilmiştir.

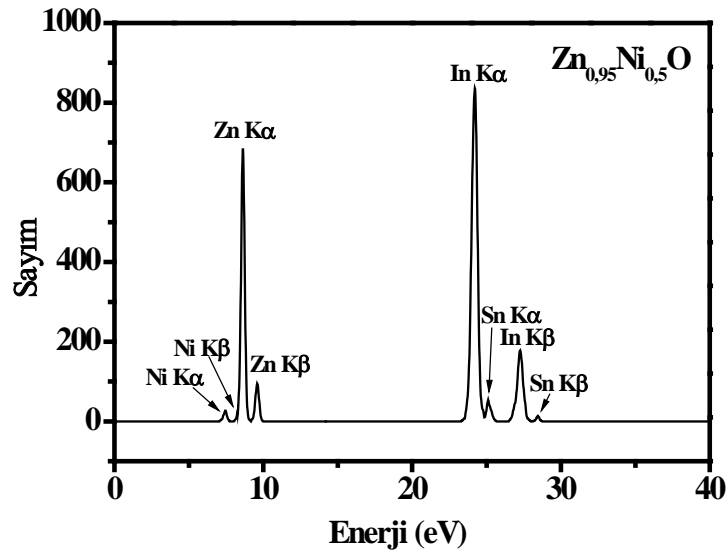
Çizelge 4.5. $\text{Zn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}$ yarıiletkeninin Hall ölçümlerinden çıkarılan sonuçlar

Numune	Özdirenç (Ωcm)	Taşıyıcı konsantrasyonu ($1/\text{cm}^3$)	Hall mobilitesi (cm^2/Vs)	Taşıyıcı tipi
$\text{Zn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}$	$2,02 \times 10^{-3}$	$7,4 \times 10^{15}$	36,55	<i>n</i>

%5 Fe katkılama gerçekleştirilen ZnO numunesinin Hall ölçüm sonuçları Çizelge 4.5’de verilmiştir. Çizelge 4.5’da verilen özdirenç değeri denklem 3.24 ile hesaplanmıştır. Taşıyıcı konsantrasyonu ve Hall mobilitesi Şekil 3.24’de verilen Van der Pauw tekniği veri cetvelinde verilen denklemler yardımı ile hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda %5 Fe katkılama gerçekleştirilen ZnO numunesinin iletkenlik tipinin *n*-tipi olduğu anlaşılmıştır.

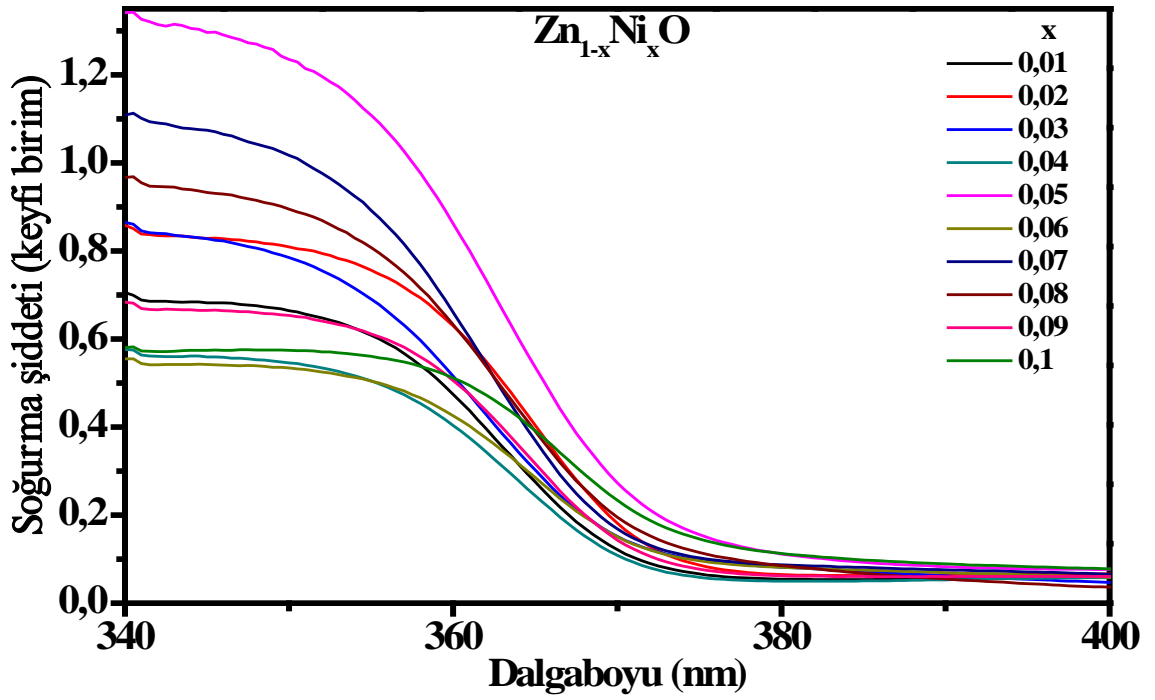
4.3. ZnO:Ni

ITO taban malzemesi üzerine elektrokimyasal yöntemle bu kez NiCl_2 tuzu kullanılarak ZnO yarıiletkenine %1, %2,..., %10 oranlarında Ni metali katkılanmıştır. Katkılama miktarları EDXRF ölçümü ile tespit edilerek ayarlanan numunelerden %5 oranında katkılı $\text{Zn}_{0,95}\text{Ni}_{0,5}\text{O}$ yarıiletkeninin EDXRF grafiği Şekil 4.15’de verilmiştir.

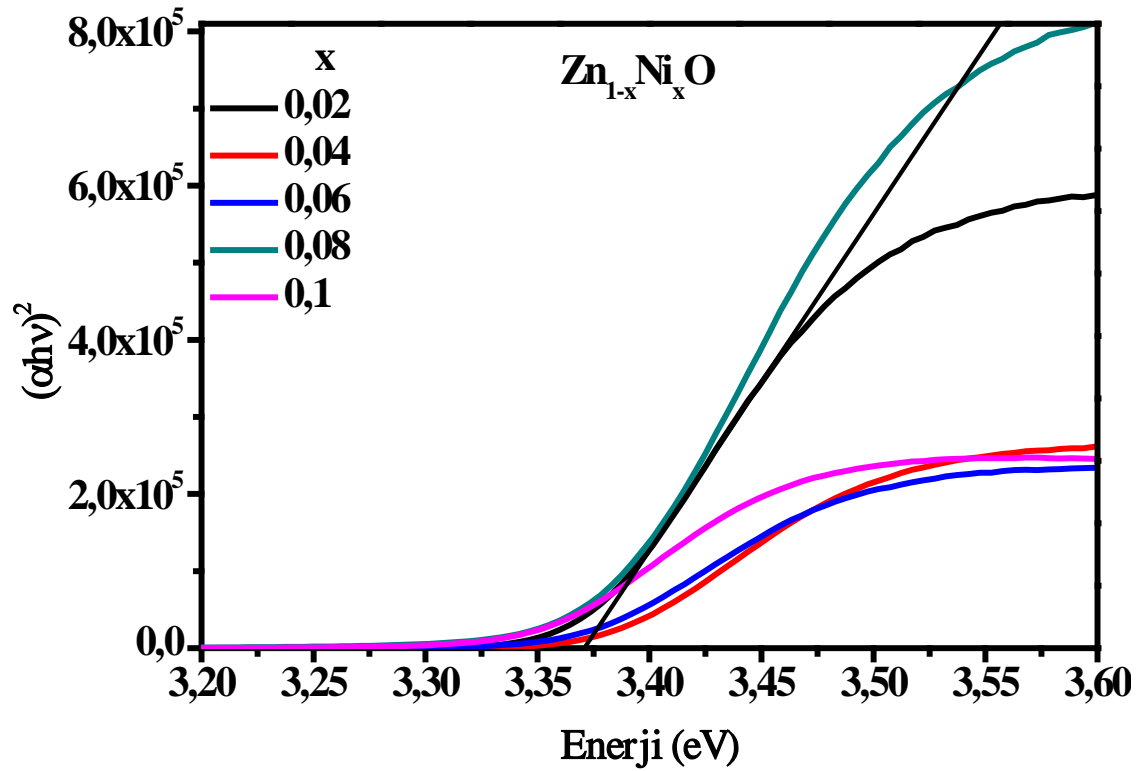


Şekil 4.15. $\text{Zn}_{0,95}\text{Ni}_{0,5}\text{O}$ yarıiletkeninin EDXRF grafiği

Şekil 4.15’de %5 oranında katkı gerçekleştirdiğimiz numunenin içerisinde yer alan ve EDXRF sisteminin ölçümünü gerçekleştirebildiği Zn ve Ni elementlerinin pikleri görülmektedir. Bunun yanı sıra ITO taban malzemesinden kaynaklanan elementler olan In ve Sn elementlerinin pikleri yer almaktadır. EDXRF sisteminin ölçümünü gerçekleştiremediği oksijen atomlarının pikleri yer almamaktadır.



Şekil 4.16. $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x=0,01, 0,02, \dots, 0,1$) yarıiletkeninin 340-400 nm arasındaki genel soğurma spektrumunun gösterimi



Şekil 4.17. $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x=0,02, 0,04, \dots, 0,1$) yarıiletkeninin soğurma katsayısının karesinin enerjiye göre gösterimi

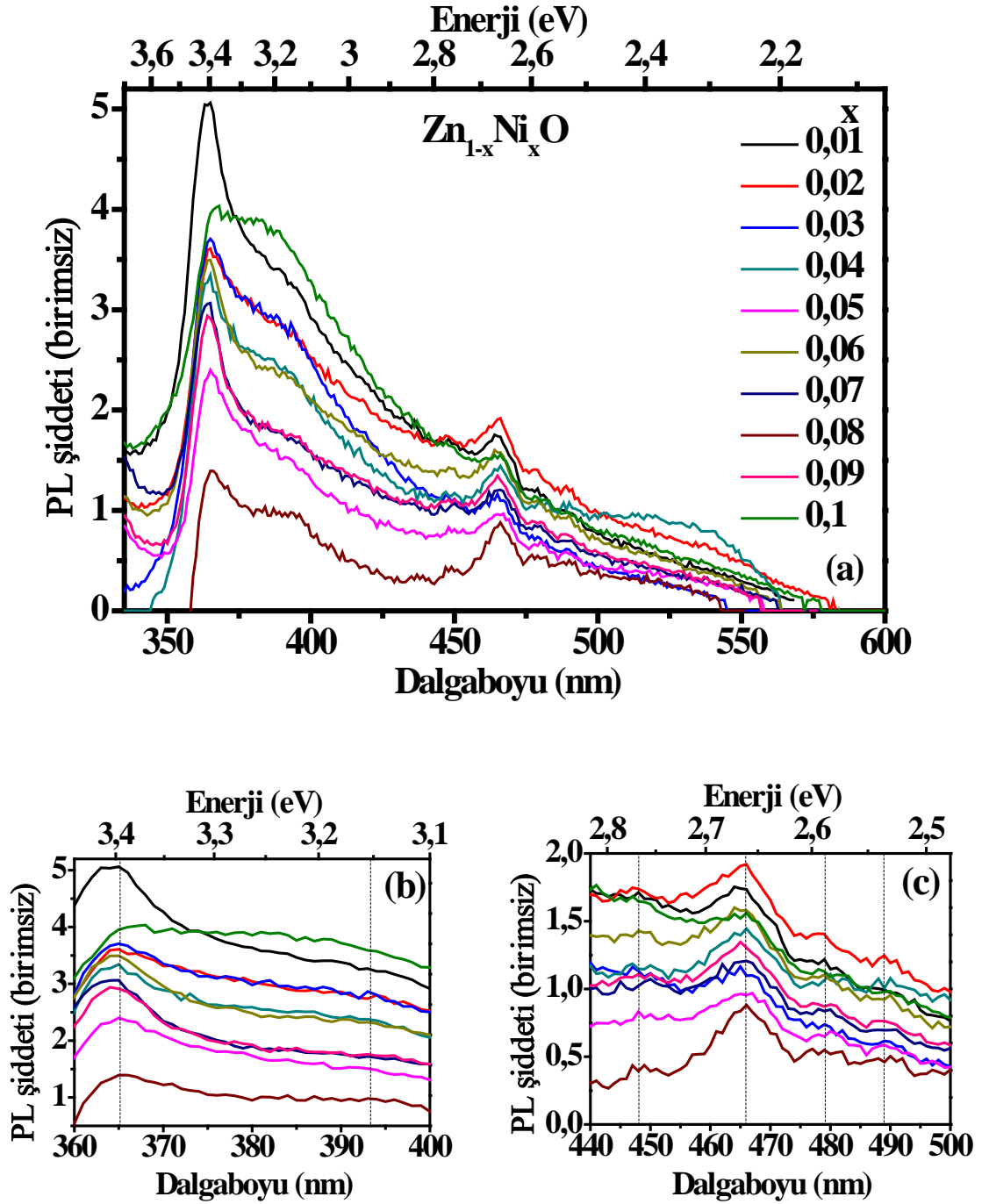
EDXRF yardımı ile yüzdeleri ayarlanarak büyütülen Ni katkılı $Zn_{1-x}Fe_xO$ ($x=0,01, 0,02, \dots, 0,1$) numunelerinin oda sıcaklığında 340-400 nm dalga boyu aralığında soğurma ölçümleri Şekil 4.16'da görüldüğü gibi alınmıştır. Şekil 4.16'de ham soğurma ölçüm dataları verilen numunelerin yasak enerji aralıklarının belirlenmesi için bu datalar denklem 3.11 ve denklem 3.12 yardımı ile soğurma katsayısının karesi şekline dönüştürülmüştür. Soğurma şiddetlerinin karesine karşı enerji değişim grafiği Şekil 4.17'de gösterilmiştir.

Şekil 4.17'de soğurma katsayısının karesine karşı 3,2 eV ile 3,6 eV arasında enerji grafiği yardımı ile 0,02, 0,04, 0,06, 0,08 ve 0,1 Ni katkılama oranına bağlı olarak bant aralıklarının değişimi verilmiştir. Şekil 4.17 yardımı ile tespit edilen katkı oranının değişimine göre bant aralığı değişimleri Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. $Zn_{1-x}Ni_xO$ yarıiletkeninin x katkılama oranının değişimlerine göre bant aralıklarının değişimi

x Katkı oranı (%)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$Zn_{1-x}Ni_xO$ Bant aralığı (eV)	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,3

Çizelge 4.6'dan yola çıkılarak bant aralıklarının Ni katkı oranına göre değişim grafiği Şekil 4.18 çizilmiştir. Şekil 4.17'den de görüleceği üzere %10 katkılı numune haricindeki Ni katkısı yapılmış ZnO'nun bant aralıkları katkısız ZnO ile aynı olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.18. $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x=0,01, 0,02, \dots, 0,1$) yarıiletkeninin PL şiddetinin dalga boyu ve enerjiye karşı gösterimi*

* (a) genel gösterimi (b) banttan banda geçişlerini gösterimi (c) görünür bölge emisyonlarının gösterimi

Şekil 4.18'de $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x=0,01, 0,02, \dots, 0,1$) yarıiletkeninin oda sıcaklığında alınan PL ölçümleri verilmiştir. Şekil 4.18'de PL şiddetinin dalga boyu ve enerjiye karşı alınan

335-600 nm aralığında (a) genel gösterimi, banttan banda gerçekleşen geçişler için 360-400 nm aralığında (b) banttan banda geçişlerini gösterimi ve görünür bölgede gerçekleşen 440-500 nm aralığında (c) görünür bölge emisyonlarının gösterimi verilmiştir. Şekil 4.18'deki verilerden yola çıkılarak PL piklerinin enerji değerleri ve bunların tekabül ettiği renkler Çizelge 4.7'de verilmiştir.

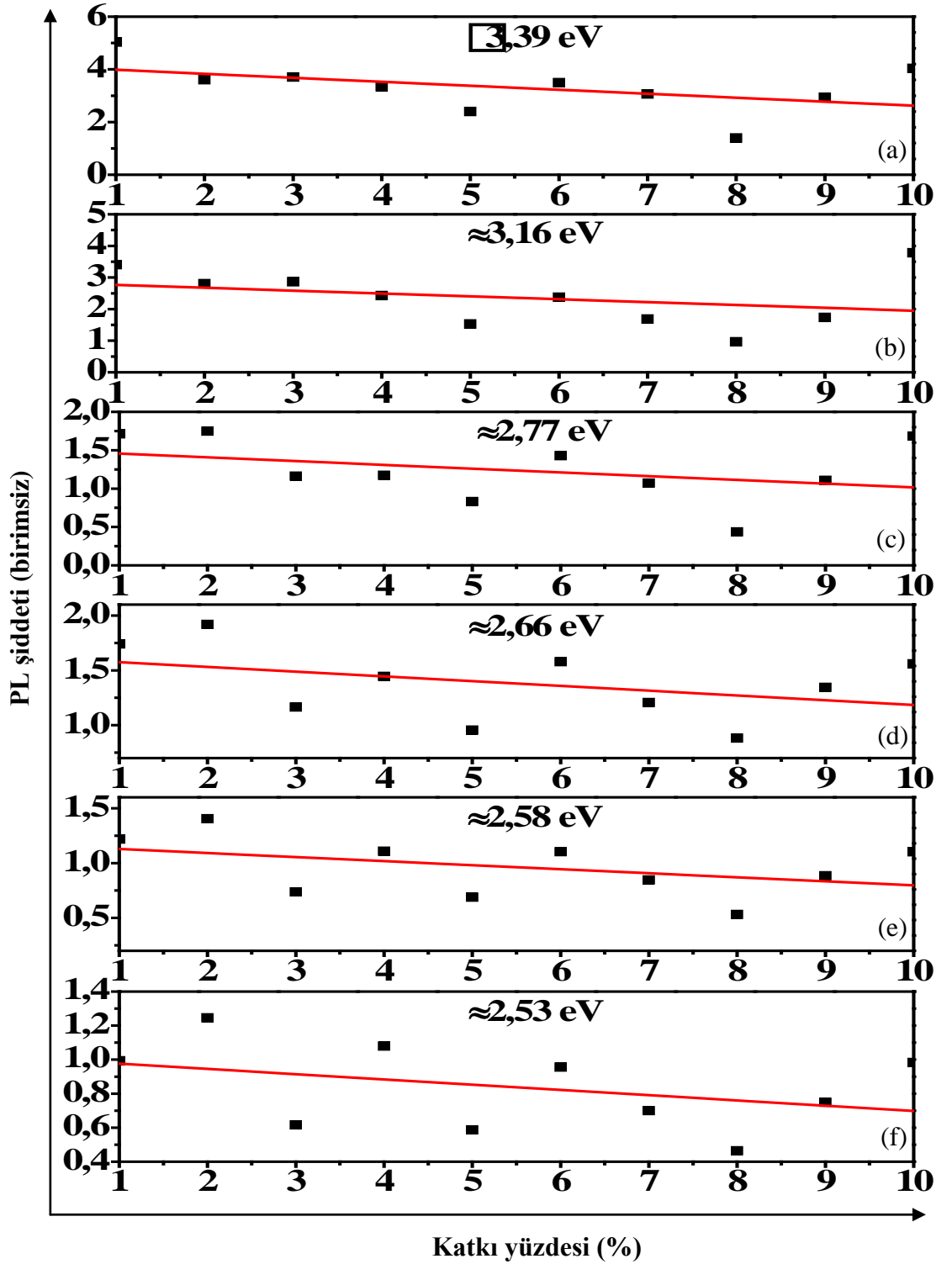
Çizelge 4.7. $Zn_{1-x}Ni_xO$ katkı maddesine göre alınan PL ölçümlerinin gözlemlenen ortalama pikleri

Renkler	UV	Mor	Mavi	Mavi	Yeşil-Mavi	Yeşil-Mavi
PL enerji değerleri (eV)	3,39	3,16	2,77	2,66	2,58	2,53

Çizelge 4.7'de ZnO yarıiletkeninde Ni katkı maddesi oranına göre alınan PL ölçümlerindeki renk aralıklarında gözlemlenen PL pik şiddetleri verilmiştir. Çizelge 4.7 ve 4.8 yardımı ile Şekil 4.19 oluşturulmuştur.

Çizelge 4.8. $Zn_{1-x}Ni_xO$ numunesinde Ni katkı oranının değişimine göre renk değerlerindeki gözlemlenen PL şiddet değişimleri

$Zn_{1-x}Ni_xO$	Renk aralığında gözlemlenen PL şiddeti (birimsiz)					
Katkı oranı (%)	UV	Mor	Mavi	Mavi	Yeşil-Mavi	Yeşil-Mavi
1	5,04	3,41	1,71	1,74	1,22	0,99
2	3,61	2,80	1,75	1,92	1,41	1,25
3	3,71	2,87	1,16	1,16	0,74	0,62
4	3,34	2,43	1,17	1,45	1,11	1,08
5	2,40	1,53	0,83	0,96	0,69	0,59
6	3,49	2,37	1,43	1,58	1,10	0,96
7	3,07	1,69	1,07	1,21	0,85	0,70
8	1,39	0,96	0,44	0,88	0,53	0,46
9	2,94	1,74	1,11	1,35	0,89	0,75
10	4,04	3,78	1,68	1,56	1,10	0,98

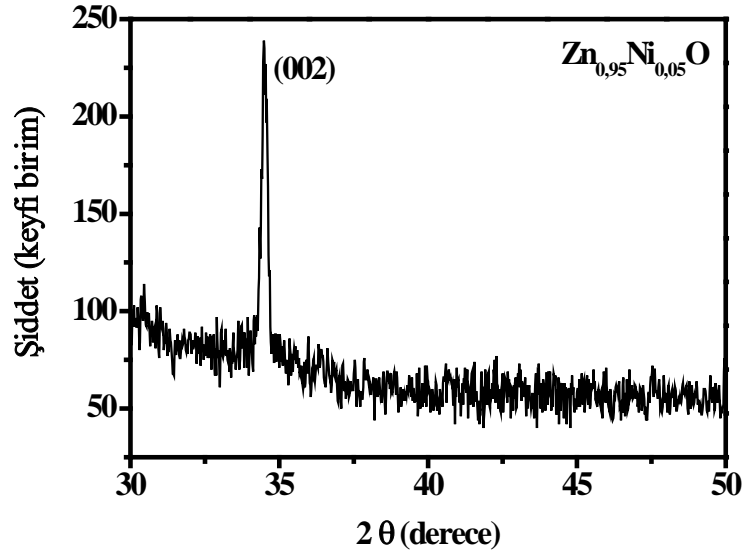


Şekil 4.19. ZnO yarıiletkeninin %1, %2,... %10 Ni katkılaması sonucu gözlemlenen ortalama piklerdeki PL şiddetinin katkı oranı ile değişimi*

*(a) 3,39 eV, (b) 3,16 eV, (c) 2,77 eV, (d) 2,66 eV, (e) 2,58 eV ve (f) 2,53 eV

Şekil 4.19’da Ni katkı oranının artışına bağlı olarak PL şiddetleri azalmıştır. Elde edilen bu sonuç elektrokimyasal yöntemle büyütülen ZnO yarıiletkeninde Ni katkı oranının artışına bağlı olarak iç yüzey tuzaklarının azaldığı anlamına gelebilmektedir.

Ni katkılması sonucunda 3,39 eV’da banttan banda geçişler gözlenmektedir. Bunun yanı sıra Ni kusurlarından kaynaklanan geçişler 3,16 eV değerinde gözlenmektedir. 2,77 eV değerindeki piklerin neden ile ilgili olarak Elilarassi ve Chandrasekaran 2010 yılında gerçekleştirdikleri çalışma izah edici olabilir. Çalışmalarında ZnO yarıiletkenine %2, %4, %6, %8 ve %10 oranlarında Ni geçiş metali katkılması gerçekleştiren araştırmacılar elde ettikleri PL sonuçlarında 2,75 eV civarındaki mavi emisyonun kaynağının negatif yüklü Zn boşlukları olduğunu belirtmişlerdir (Elilarassi and Chandrasekaran 2010). 2,67 eV değerindeki mavi emisyon piki V_{Zn} kusurları nedeniyle oluşabilmektedir. 2,58 ile 2,53 eV değerlerindeki PL mavimsi yeşil piklerinin Ni (d8) iyonları ile O ligantlarının karşılıklı çifte yer değişimlerinden kaynaklanmaktadır.



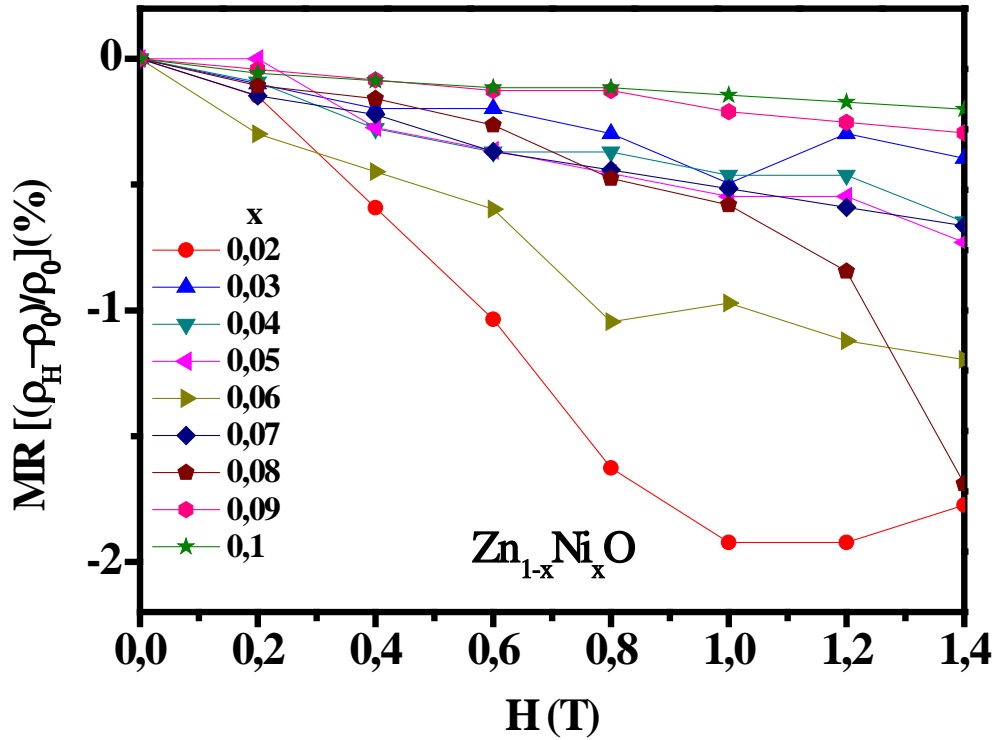
Şekil 4.20. $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ katkılı yarıiletkeninin XRD grafiği

Büyütülen numunelerden %5 oranında Ni katkısı yapılmış ZnO yarıiletkeninin XRD ölçümü alınmıştır (Şekil 4.20). Denklem 3.16 yardımı ile numunelerin tanecik büyüklüğü, denklem 3.13 yardımı ile de düzlemler arası mesafe hesaplanmıştır. %5 Ni katkılı ZnO yarıiletkeninin kristal parametreleri Çizelge 4.9’da verilmiştir. Çizelge

4.9’da XRD sonuçlarına göre hesaplanan kristal parametreleri ASTM standartlarına göre 36-1451 kartındaki değer ile uyum sergilemektedir.

Çizelge 4.9. $Zn_{0,95}Ni_{0,05}O$ numunesinin XRD grafiğinden hesaplanan kristal parametreleri

Numune Adı	FWHM	Şiddet	2θ	Tanecik büyüklüğü (D) (Å)	c örgü parametresi (Å)	d_{hkl} (002) düzlemi için (Å)
$Zn_{0,95}Ni_{0,05}O$	0,286	239	34,4	291	5,2	2,6



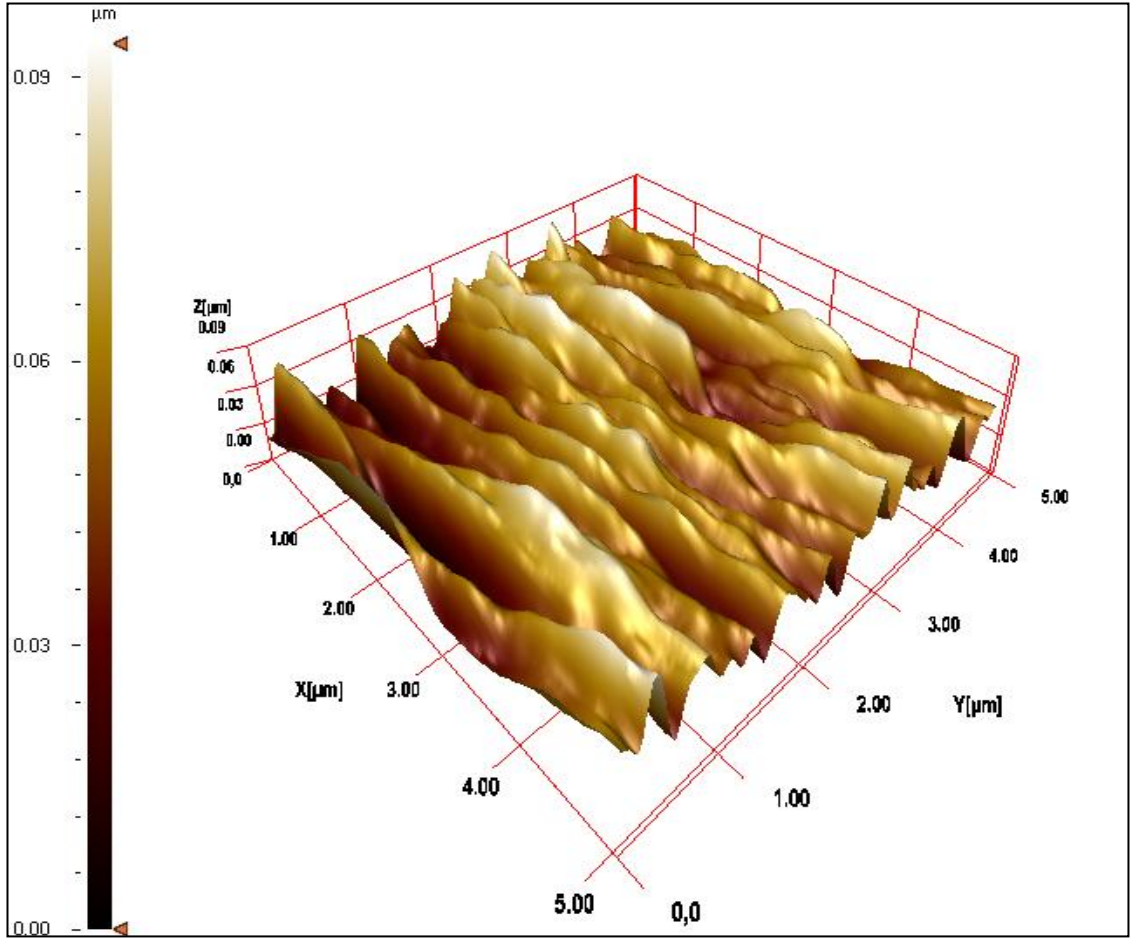
Şekil 4.21. ZnO yarıiletkenine Ni katkılanması sonucu manyetik alan değişimine karşı MR değişimleri

İn kontak yapılan Ni katkılı ZnO yarıiletkenine dik ve pozitif 0 ile 1,4 T arasında değişen manyetik uygulanmış ve manyetik alan değişimine karşı öz direnç değişimleri hesaplanmıştır. Bu öz direnç değerleri denklem 3.32 yardımı ile MR değişim değerlerine dönüştürülmüştür. Bulunan sonuçlarla Şekil 4.21 çizilmiştir. Şekil 4.21’de görüleceği üzere manyetik alan artışı ile Ni katkılı ZnO yarıiletkeni MR değişimleri negatif olarak

değişmekte ve negatif MR özelliği göstermektedir. Böylece %1, %2,...,%10 oranlarında Ni katkılama işlemi gerçekleştirdiğimiz ZnO yarıiletkeni oda sıcaklığında seyreltilmiş manyetik yarıiletken özelliği sergilemektedir.

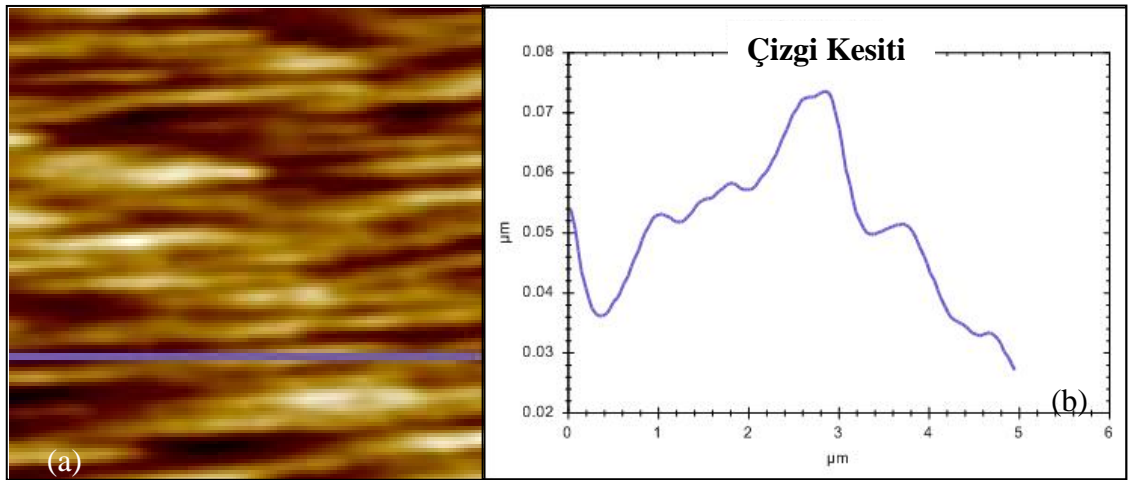
Şekil 4.22'de %5 oranında Ni katkılanması yapılan ZnO yarıiletkeninin $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ölçeğinde alınmış üç boyutlu AFM görüntüsü verilmiştir. Şekil 4.22'de $\text{Zn}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}$ numunesinin alınan AFM görüntüsünden filmin yüzey morfolojisi hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Numunenin Şekil 4.22'de AFM görüntüsünden de görüleceği üzere büyüme bir doğrultuya paralel çizgiler şeklinde gerçekleşmiştir. Numunenin yüzey pürüzlüğü keskin olarak daha çok bu paralel birikmelere dik doğrultuda gözlenmektedir. Bu doğrultu yönünde numunenin kalınlık farkları aniden artış ya da azalış sergilemektedir. Şekil 4.23'de de numune üzerinde alınan $5 \mu\text{m}$ 'lik alınan çizgi üzerinde numunenin çizgi kesiti grafiği verilmiştir. Çizgi kesiti grafiği ile alınan kesitte numunenin yüzey pürüzlülüğü hakkında rakamsal bilgi sahibi olunmaktadır. Rakamsal olarak numunenin belirtilen kesitinde en kalın ve en ince yüzeyleri arasında yaklaşık $0,04 \mu\text{m}$ 'lik kalınlık farkı mevcuttur.

Elektrokimyasal yöntemle büyütülen ZnO yarıiletkenine %5 oranında Ni katkı yapılması neticesinde elde edilen numunenin daha önce bahsettiğimiz şartlarda alınan Hall ölçüm sonuçları alınmıştır. Denklem 3.23 ve Şekil 3.24'de verilen Van der Pauw tekniği veri cetvelinde verilen denklemler yardımı ile sonuçlar hesaplanmış ve Çizelge 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.22. $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ numunesinin 3 boyutlu AFM görüntüsü*

*Görüntü $5 \times 5 \mu m^2$ ölçeğinde alınmıştır.



Şekil 4.23. $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$ numunesinin AFM görüntüsü ve çizgi kesiti grafiği*

* (a) $10 \times 10 \mu m^2$ 'lik alanda AFM görüntüsü (b) çizgi kesiti grafiği

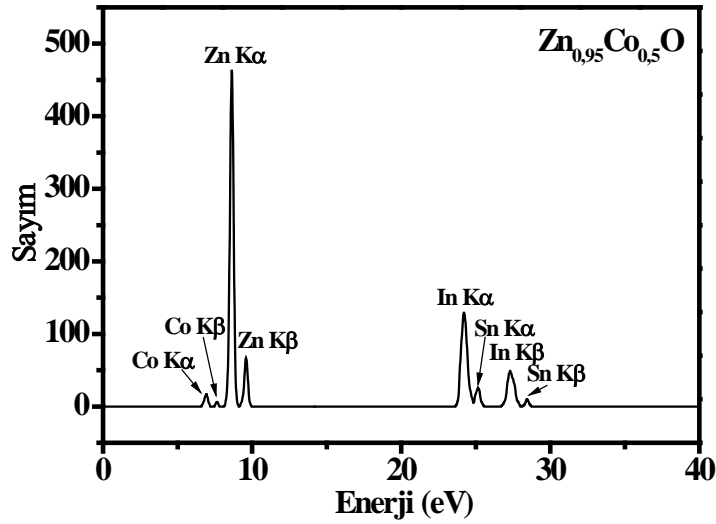
Çizelge 4.10. $Zn_{0,95}Ni_{0,05}O$ yarıiletkeninin Hall ölçümlerinden çıkarılan sonuçlar

Numune	Özdirenç (Ωcm)	Taşıyıcı konsantrasyonu ($1/\text{cm}^3$)	Hall mobilitesi (cm^2/Vs)	Taşıyıcı tipi
$Zn_{0,95}Ni_{0,05}O$	$1,07 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{16}$	6,35	<i>p</i>

Denklem 3.24 ile Çizelge 4.10'da %5 Ni katkılı ZnO yarıiletkeninin özdirenç değeri hesaplanmıştır. Taşıyıcı konsantrasyonu ve Hall mobilitesi Şekil 3.24'de verilen Van der Pauw tekniği veri cetvelinde verilen denklemler yardımı ile hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda numunenin iletkenlik tipinin *p*-tipi olduğu anlaşılmıştır.

4.4. ZnO:Co

Taban malzeme olarak seçtiğimiz ITO film üzerine elektrokimyasal yöntem kullanılarak büyütme işlemi gerçekleştirdiğimiz

**Şekil 4.24.** $Zn_{0,95}Co_{0,5}O$ yarıiletkeninin EDXRF grafiği

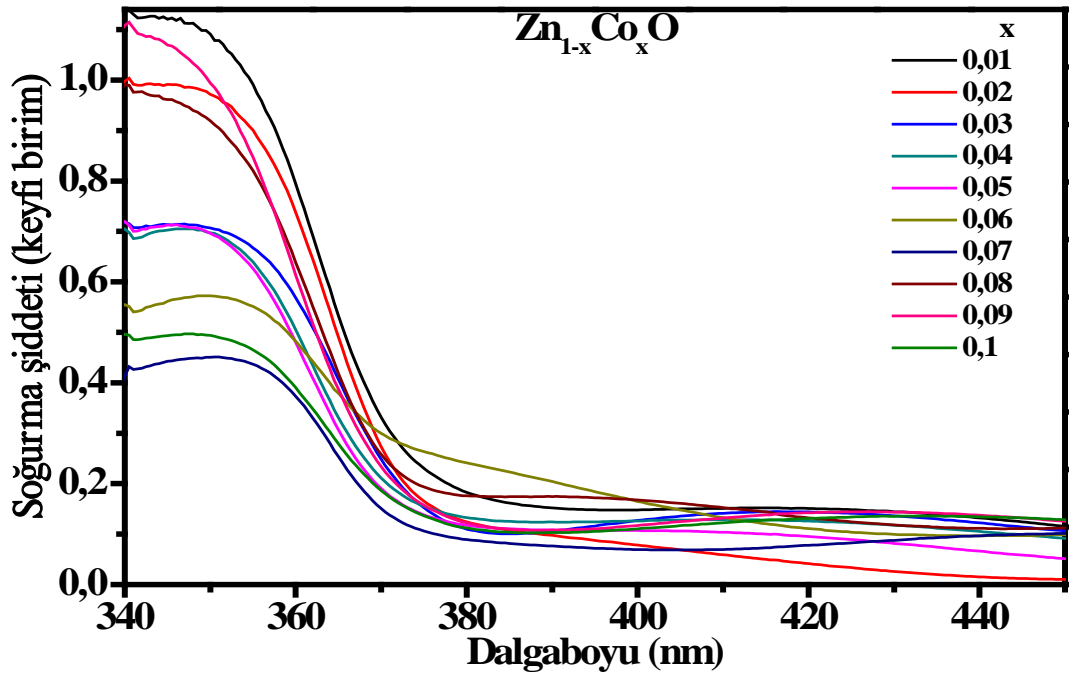
ZnO yarıiletkenine bu kez $CoCl_2$ tuzu ile %1, %2, ..., %10 oranlarında Co katkılması gerçekleştirilmiştir. EDXRF ile katkı oranlarını gözlemlediğimiz Co katkılı numunelerden %5 oranında katkılama gerçekleştirilen $Zn_{0,95}Co_{0,5}O$ numunesinin EDXRF görüntüsü Şekil 4.24'de gösterilmiştir.

Şekil 4.24'de ITO taban malzemesi üzerine büyütülmüş $Zn_{0,95}Co_{0,5}O$ yarıiletkeninin EDXRF görüntüsü yer almaktadır. Şekil 4.24'de Zn, Co, ve ITO'nun bileşenleri olan In ve Sn elementleri yer almaktadır. Burada da oksijen elementi yer almamaktadır.

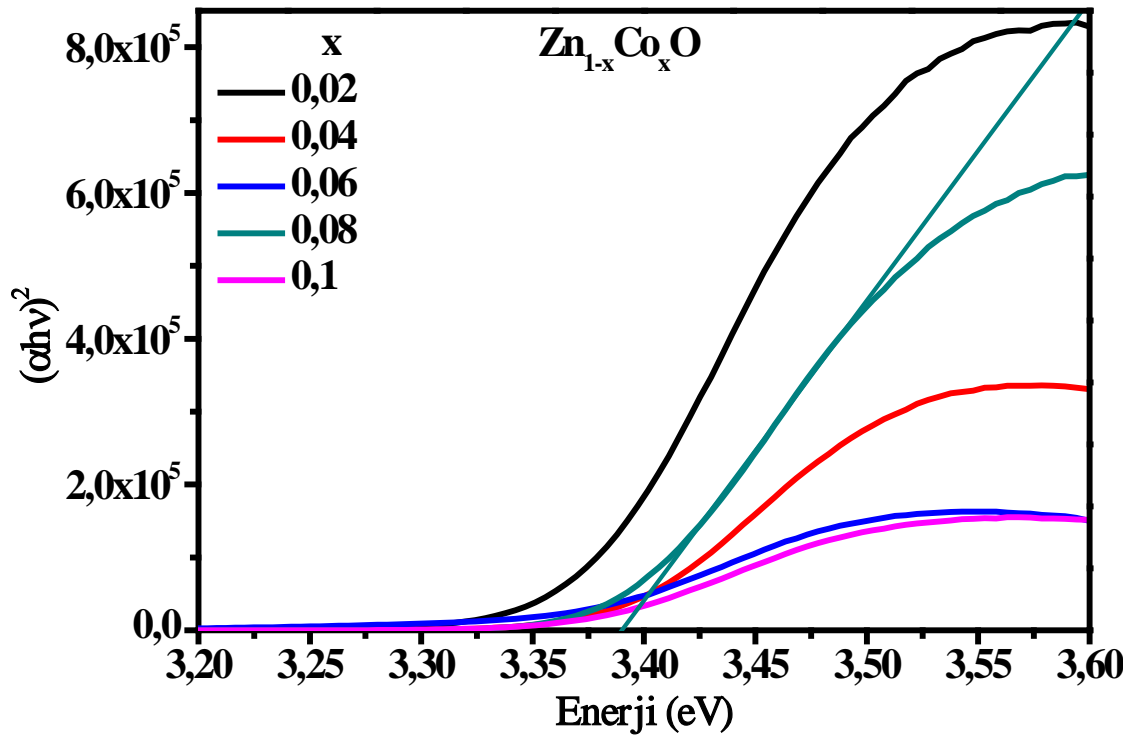
EDXRF sistemi yardımı ile yüzdeleri belirlenerek büyütülen numunelerin oda sıcaklığında soğurma ölçümleri alınmıştır. Şekil 4.25'de $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x=0,01, 0,02, \dots, 0,1$) yarıiletkeninin 340-450 nm dalga boyu aralığında soğurma şiddeti değişimleri gösterilmiştir. Büyütülen numunelerin yasak enerji aralıklarının belirlenmesi işlemi için ham soğurma dataları denklem 3.11 ve denklem 3.12 yardımı ile soğurma katsayısına dönüştürülerek daha nicel hale getirilmiştir. Bu yolla elde edilen veriler ile Co katkı oranına bağlı bant aralıklarının tespiti için Şekil 4.25 grafiği çizilmiştir.

Şekil 4.26'da Co katkılanmış ZnO yarıiletkeninin katkılama oranlarına göre alınan soğurma katsayılarının karesine karşı enerji grafiği verilmiştir. Şekil 4.26'da bant aralıklarının 0,02, 0,04, 0,06, 0,08 ve 0,1 Co katkı oranına göre değişimleri için 3,2 eV ile 3,6 eV enerji aralığında soğurma katsayısının karesinin değişimleri grafik çizilmiştir. Bu grafik yardımı ile numunelerin bant aralıkları tespit edilmiştir.

Şekil 4.26 yardımı ile tespit edilen Co katkı oranına göre bant aralıklarının değişimi Çizelge 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.25. Zn_{1-x}Co_xO (x=0,01, 0,02,..., 0,1) yarıiletkeninin 340-450 nm arasındaki genel söğurma spektrumunun gösterimi



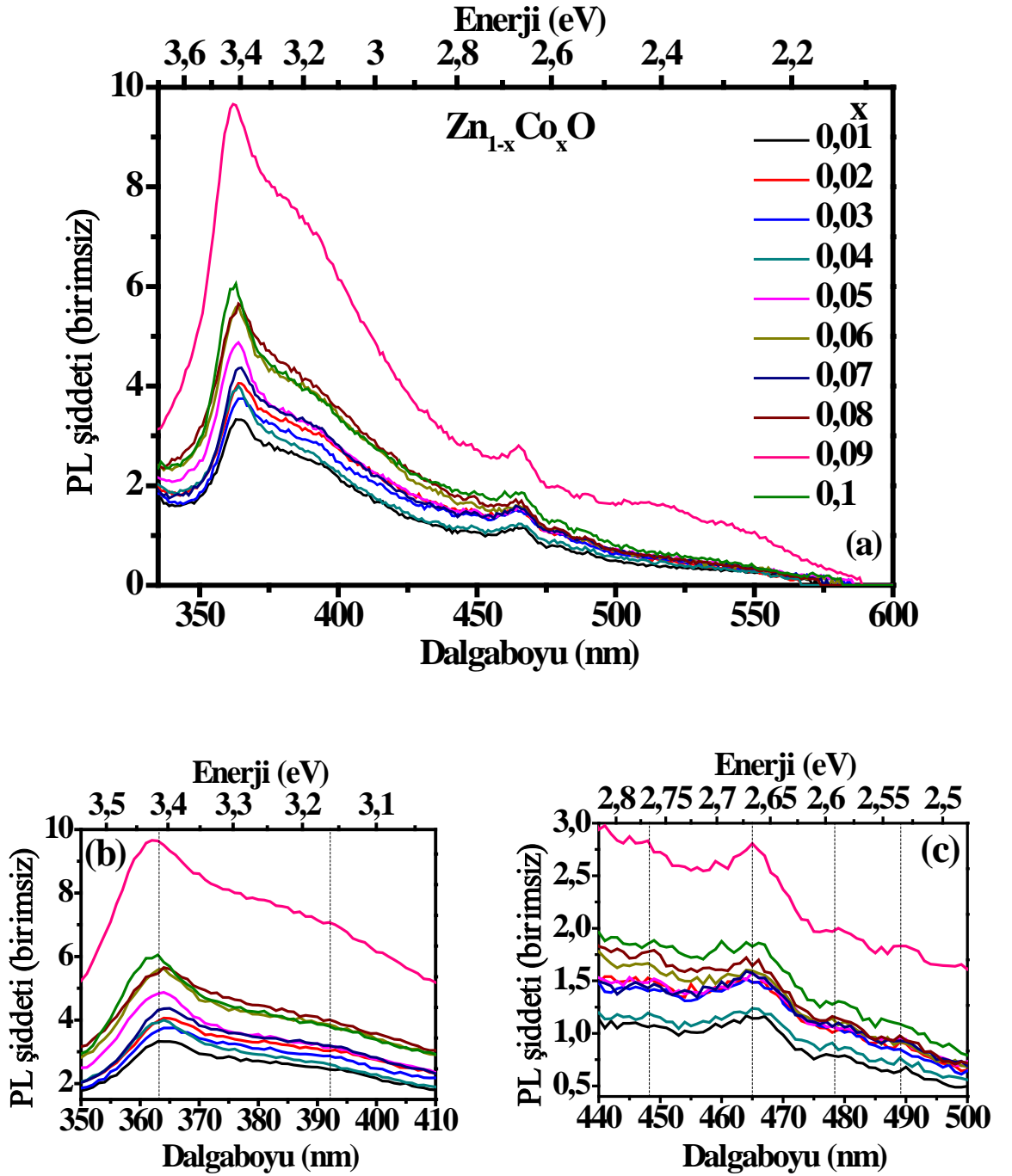
Şekil 4.26. Zn_{1-x}Co_xO (x=0,02, 0,04,..., 0,1) yarıiletkeninin söğurma katsayısının karesinin enerjiye göre gösterimi

Çizelge 4.11. $Zn_{1-x}Co_xO$ yarıiletkeninin x katkılama oranının değişimlerine göre bant aralıklarının değişimi

x Katkı oranı (%)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$Zn_{1-x}Co_xO$ Bant aralığı (eV)	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,3	3,4	3,4	3,4	3,4

ZnO yarıiletkenine Co metali katkılanması sonucunda elde ettiğimiz yarıiletkenlerin bant aralıklarının değişimleri Çizelge 4.11 ile gösterilmiştir. %6 Co katkılı numune haricindeki numunelerin bant aralıkları katkısız ZnO'nun bant aralığı ile aynı olduğu gözlenmiştir

Şekil 4.27'de $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x=0,01, 0,02, \dots, 0,1$) yarıiletkeninin oda sıcaklığında alınan PL ölçümlerinin, PL şiddetinin dalga boyu ve enerjiye karşı alınan 335-600 nm aralığında (a) genel gösterimi, banttan banda gerçekleşen geçişler için 350-410 nm aralığında (b) banttan banda geçişlerin detaylı gösterimi ve görünür bölgede gerçekleşen 440-500 nm aralığında (c) görünür bölge emisyonlarının detaylı gösterimi verilmiştir. Şekil 4.27'de gösterilen PL piklerinin enerji değerleri ve bunların tekabül ettiği renkler Çizelge 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.27. Zn_{1-x}Co_xO (x=0,01, 0,02, ..., 0,1) yarıiletkeninin PL şiddetinin dalga boyu ve enerjiye karşı gösterimi*

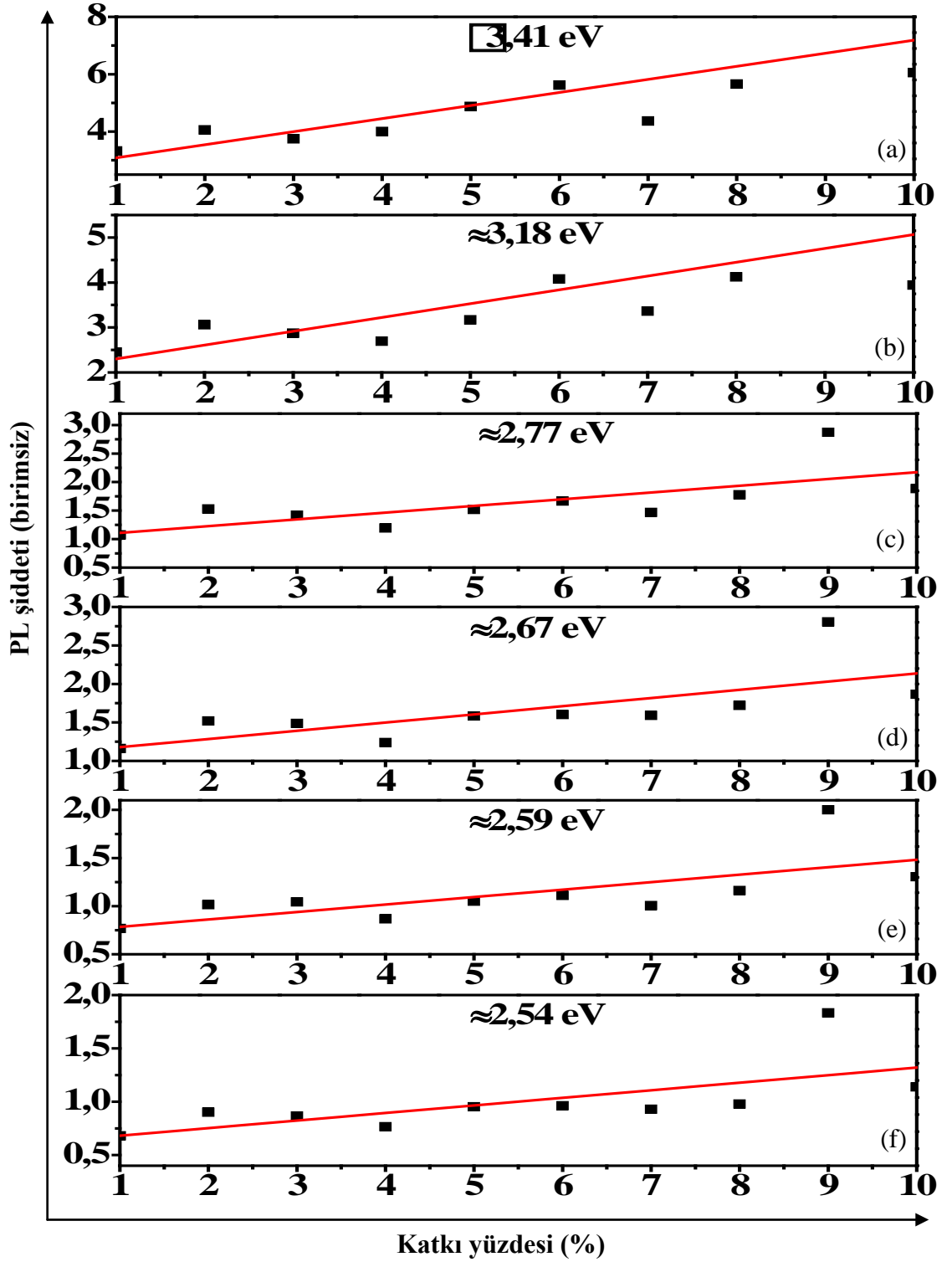
* (a) genel gösterimi (b) banttan banda geçişlerini gösterimi (c) görünür bölge emisyonlarının gösterimi

Çizelge 4.12. $Zn_{1-x}Co_xO$ katkı maddesine göre alınan PL ölçümlerinin gözlemlenen ortalama pikleri

Renkler	UV	Mor	Mavi	Mavi	Yeşil-Mavi	Yeşil-Mavi
PL enerji değerleri (eV)	3,41	3,18	2,77	2,67	2,59	2,54

Çizelge 4.13. $Zn_{1-x}Co_xO$ numunesinde Co katkı oranının değişimine göre renk değerlerindeki gözlemlenen PL şiddet değişimleri

$Zn_{1-x}Co_xO$	Renk aralığında gözlemlenen PL şiddeti (birimsiz)					
Katkı oranı (%)	UV	Mor	Mavi	Mavi	Yeşil-Mavi	Yeşil-Mavi
1	3,32	2,45	1,07	1,16	0,77	0,68
2	4,06	3,06	1,53	1,52	1,02	0,90
3	3,75	2,87	1,42	1,49	1,04	0,87
4	4,00	2,70	1,19	1,24	0,87	0,77
5	4,87	3,17	1,52	1,58	1,05	0,95
6	5,62	4,08	1,67	1,60	1,11	0,96
7	4,37	3,36	1,47	1,59	1,01	0,93
8	5,65	4,12	1,78	1,72	1,16	0,98
9	9,66	7,08	2,87	2,81	2,00	1,83
10	6,05	3,94	1,89	1,87	1,31	1,14

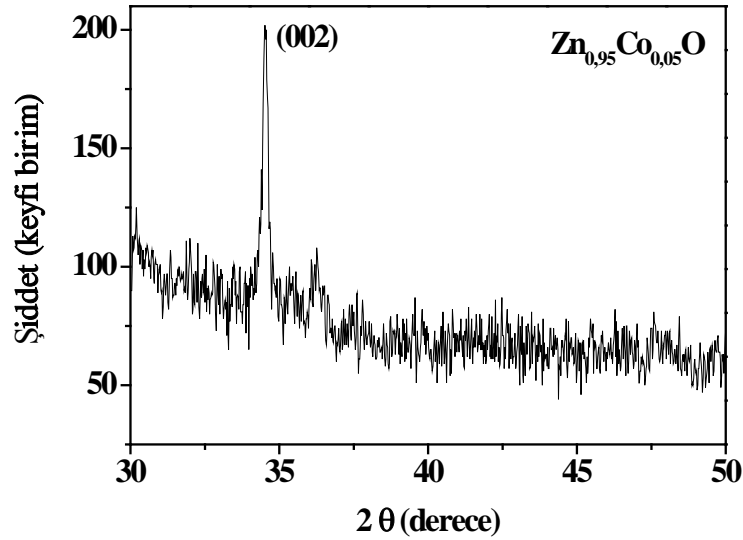


Şekil 4.28. ZnO yarıiletkeninin %1, %2,... %10 Co katkılanması sonucu gözlemlenen ortalama piklerdeki PL şiddetinin katkı oranı ile değişimi*

*(a) 3,41 eV, (b) 3,18 eV, (c) 2,77 eV, (d) 2,67 eV, (e) 2,59 eV ve (f) 2,54 eV

Çizelge 4.12’de verilen enerji değerlerinde gözlemlenen PL şiddetlerinin değişimleri Çizelge 4.13’de verilmiştir. Çizelge 4.13’de verilen PL piki gözlemlenen enerji değerlerindeki PL şiddetlerinin değişimleri yardımı ile Şekil 4.28 çizilmiştir. Şekil 4.28’de görüldüğü üzere PL şiddetleri gözlemlenen enerji değerlerinde katkı oranlarının artışına göre PL şiddetleri artış göstermiştir. Bu durum bize elektrokimyasal yöntemle belirlediğimiz şartlarda Co katkılı ZnO yarıiletkeninin Co katkı oranının artması ile iç yüzey tuzaklarının arttığını söylemektedir.

Co katkılama oranına bağlı olarak oda sıcaklığında alınan PL ölçümlerinden gözlemlenen 3,41 eV’da banttan banda geçişler gözlenmektedir. Bunun yanı sıra ZnO yarıiletkenindeki Co kusurlarından kaynaklanan geçişler 3,18 eV değerinde gözlenmektedir. 2,77 eV değerindeki piklerin nedeni ise negatif yüklü Zn boşluklarıdır (Elilarassi and Chandrasekaran 2010). 2,67 eV değerindeki mavi emisyon piki V_{Zn} kusuru nedeniyle oluşabilmektedir. 2,59 ile 2,54 eV değerlerindeki PL mavimsi yeşil piklerinin Co (d7) iyonları ile O ligantlarının karşılıklı çifte yer değişimlerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.29. Zn_{0.95}Co_{0.05}O katkılı yarıiletkeninin XRD grafiği

%5 Co katkılı ZnO numunelerinin 2θ değerlerinin 30° ve 50° arasında XRD ölçümleri alınmıştır (Şekil 4.29). Alınan XRD ölçümleri sonucunda %5 Co katkılı ZnO yarıiletkeninin $34,5^\circ$ değerine tekabül eden (002) düzlemi yönelim tercihli büyüme gerçekleştirdiği gözlenmiştir. Bunun yanında c parametresi $5,2 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur. ASTM standartlarına göre 36-1451 kartındaki değer ise $5,2 \text{ \AA}$ 'dır (Kebbab *et al.* 2008). Bu da büyütülen numunenin literatürle uyum sergilediğini kanıtlamaktadır.

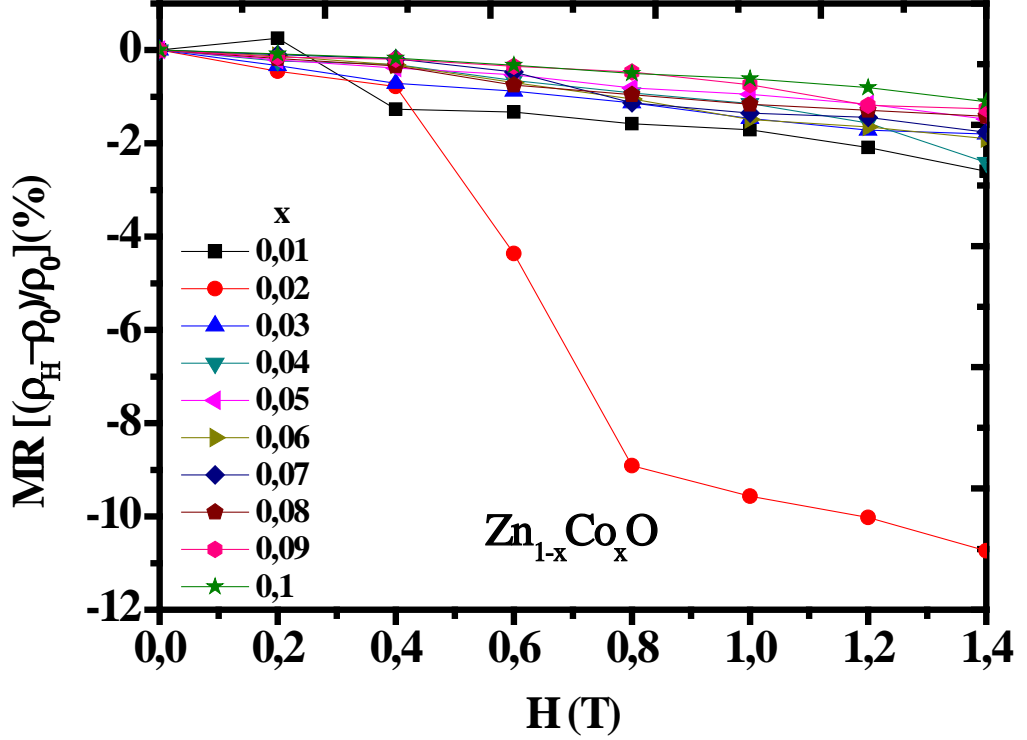
Denklem 3.16 yardımı ile tanecik büyüklüğü denklem 3.13 yardımı ile de düzlemler arası mesafe Şekil 4.29'daki grafik yardımı ile hesaplanmış ve yarıiletkeninin kristal parametreleri Çizelge 4.14'de verilmiştir.

Çizelge 4.14. $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ numunesinin XRD grafiğinden hesaplanan kristal parametreleri

Numune Adı	FWHM	Şiddet	2θ	Tanecik büyüklüğü (D) (\AA)	c örgü parametresi (\AA)	$d_{\text{hkl}}(002)$ düzlemi için (\AA)
$\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$	0,367	200	34,5	227	5,2	2,6

Direct Current Reactive Magnetron Co-Sputtering yöntemi ile $\text{Zn}_{0,96}\text{Co}_{0,04}\text{O}$ bileşik yarıiletkeni XRD ölçüm sonuçlarına göre (002) yönelimde ve 2θ değeri $33,9^\circ$ olarak tespit edilmiştir (Song *et al.* 2006). Bu sonuç bizim çalışmamızdaki sonuca yakındır.

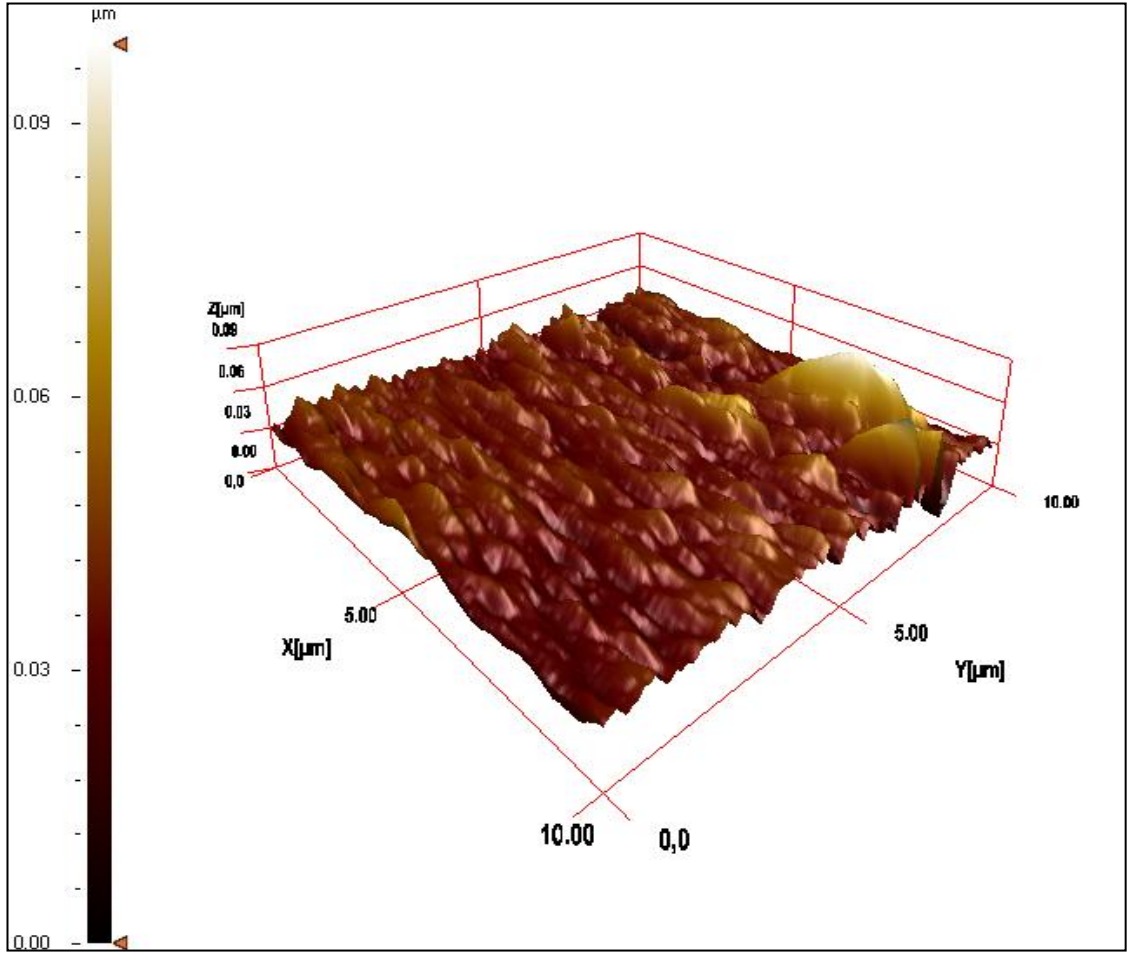
Şekil 4.30'da manyetik alan artışına karşın Co katkılı ZnO yarıiletkenine dik ve pozitif 0 ile 1,4 T arasında $0,2 \text{ T}$ 'lık artışlarla değişen manyetik uygulandığında manyetik alan değişimine karşı öz direnç değişimleri ile denklem 3.32 yardımı ile hesaplanan MR değişimleri verilmiştir.



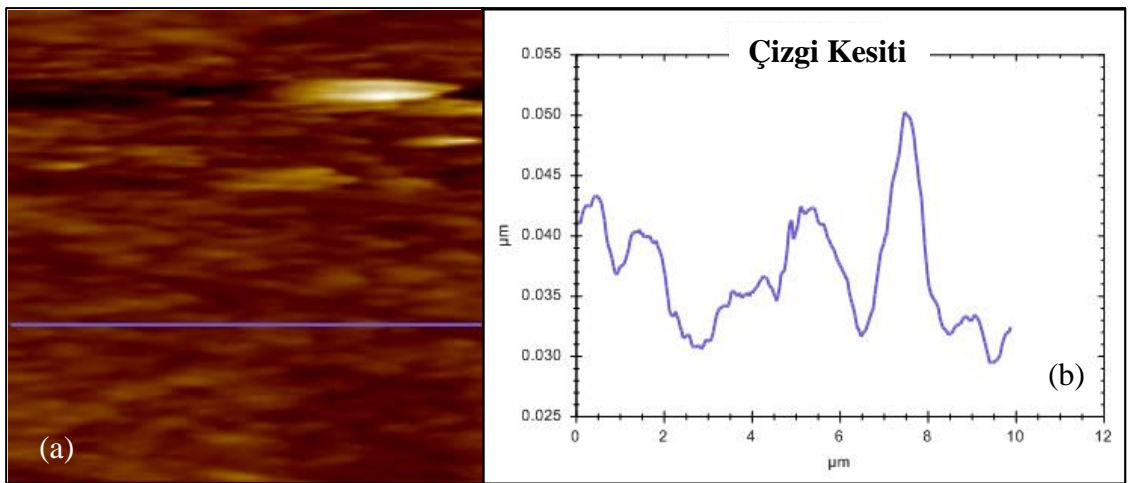
Şekil 4.30. ZnO yarıiletkenine Co katkılması sonucu manyetik alan değişimine karşı MR değişimleri

Şekil 4.30'dan görüleceği üzere oda sıcaklığında manyetik alan artışına karşın MR değişimleri negatif artış sergilemektedir. Böylelikle Co katkılama işlemi gerçekleştirdiğimiz ZnO yarıiletkeni oda sıcaklığında seyreltilmiş manyetik yarıiletken özelliği taşıdığı anlaşılmaktadır. Tüm bunlar göz önünde bulundurulduğunda Co Fe katkılama işlemi gerçekleştirdiğimiz ZnO yarıiletkeni oda sıcaklığında seyreltilmiş manyetik yarıiletken özelliği taşıdığı anlaşılmıştır.

%5 oranında Co katkılması yapılan ZnO yarıiletkeninin üç boyutlu AFM görüntüsü Şekil 4.31'de gösterilmiştir. Bunun yanı sıra aynı numunenin pürüzlülüğünün tayini için aynı sistemle ölçülen ve Şekil 4.32.a'da verilen $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ numunesinin AFM görüntüsü üzerinde alınan $10 \mu m$ 'lik alınan çizgi üzerinde numunenin çizgi kesiti grafiği Şekil 4.32b'de verilmiştir.



Şekil 4.31. $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ numunesinin 3 boyutlu AFM görüntüsü
*Görüntü $5 \times 5 \mu m^2$ ölçüğünde alınmıştır.



Şekil 4.32. $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ numunesinin AFM görüntüsü ve çizgi kesiti grafiği*
*(a) $10 \times 10 \mu m^2$ 'lik alanda AFM görüntüsü (b) çizgi kesiti grafiği

Şekil 4.31’de görüldüğü üzere numunenin yüzeyinde kalınlığı diğer bölgelere nazaran çok fazla olan bölgeler mevcuttur. Bu bölgelerde numunenin kalınlığı Şekil 4,32’de kalınlık ile renk değişim değerlerine bakılarak 0,1 μm ’ye kadar yükseldiği görülmektedir. Bu bölgelerin dışında kalan alanlarda yüzey pürüzlülüğü oldukça azdır. Şekil 4.32’de verilen çizgi kesiti grafiğinde kalınlık farkının 0,02 olduğu görülmektedir. Bu değer çizgi kesitinin belirtilen kalın bölgeler dışında alındığını göstermektedir. Bu durumda pürüzlülüğü az olan bu bölgelerin yüzey pürüzlülüğü diğer numunelere nazaran az olduğu görülmüştür.

Elektrokimyasal yöntemle büyütülen Co katkılı ZnO yarıiletkenin iletkenlik tipinin belirlenmesi üzere %5 oranda Co katkılı ZnO yarıiletkeninin Şekil 3.22’de gösterildiği gibi kontak yapılarak Hall ölçümü alınmıştır. %5 oranında Fe ve Ni numunelerinde yapılan işlemlerin aynısı Co numunesi için de gerçekleştirildi. Şekil 3.23’de verilen Van-der Pauw veri cetvelindeki ölçülmesi gereken adımlar +1 ve -1 T’lık uygulanan manyetik alan altında gerçekleştirildi.

%5 oranında Co katkılama gerçekleştirdiğimiz ZnO numunesinin Hall ölçüm sonuçları Çizelge 4.15’de verilmiştir.

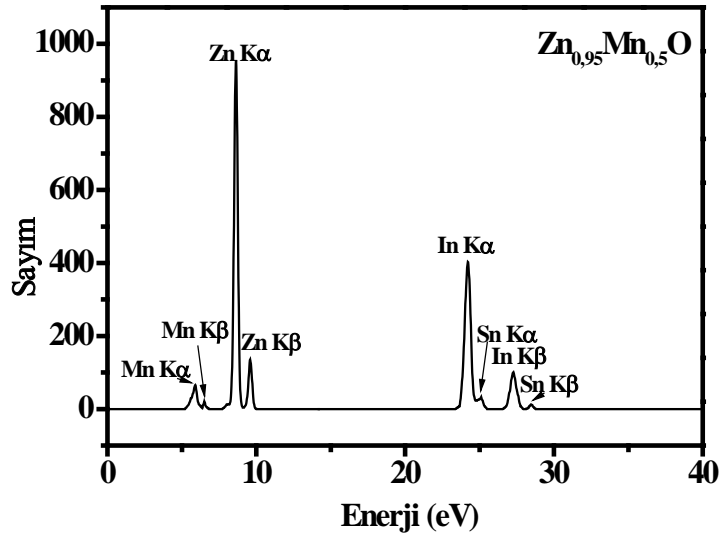
Çizelge 4.15. $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ yarıiletkeninin Hall ölçümlerinden çıkarılan sonuçlar

Numune	Özdirenç (Ωcm)	Taşıyıcı konsantrasyonu ($1/\text{cm}^3$)	Hall mobilitesi (cm^2/Vs)	Taşıyıcı tipi
$\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$	$2,67 \times 10^{-4}$	$5,6 \times 10^{16}$	69,67	<i>n</i>

Çizelge 4.15’de verilen ve denklem 3.23 yardımı ile hesaplanan özdirenç sonucu hesaplanmıştır. Bu sayede %5 Co katkılı büyütülen numunenin tipinin *n*-tipi olduğunu ölçülmüştür.

4.5. ZnO:Mn

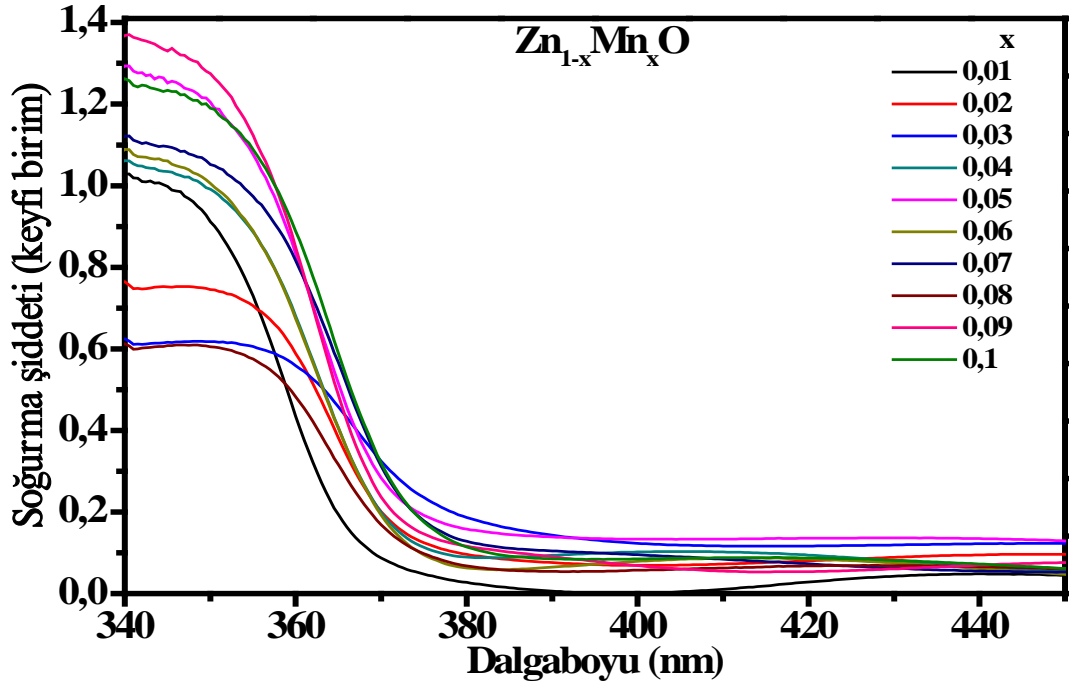
Elektrokimyasal yöntemle ITO taban malzemesi üzerine büyütülen ZnO yarıiletkenine bu kez de $MnCl_2$ tuzu kullanılarak %1, %2,..., %10 oranlarında Mn katkılama işlemi gerçekleştirilmiştir. EDXRF sistemi yardımı ile yüzdeleri ayarlanan %5 oranında Mn katkılı numunelerden $Zn_{0,95}Mn_{0,5}O$ numunesinin EDXRF görüntüsü Şekil 4.32'de verilmiştir.



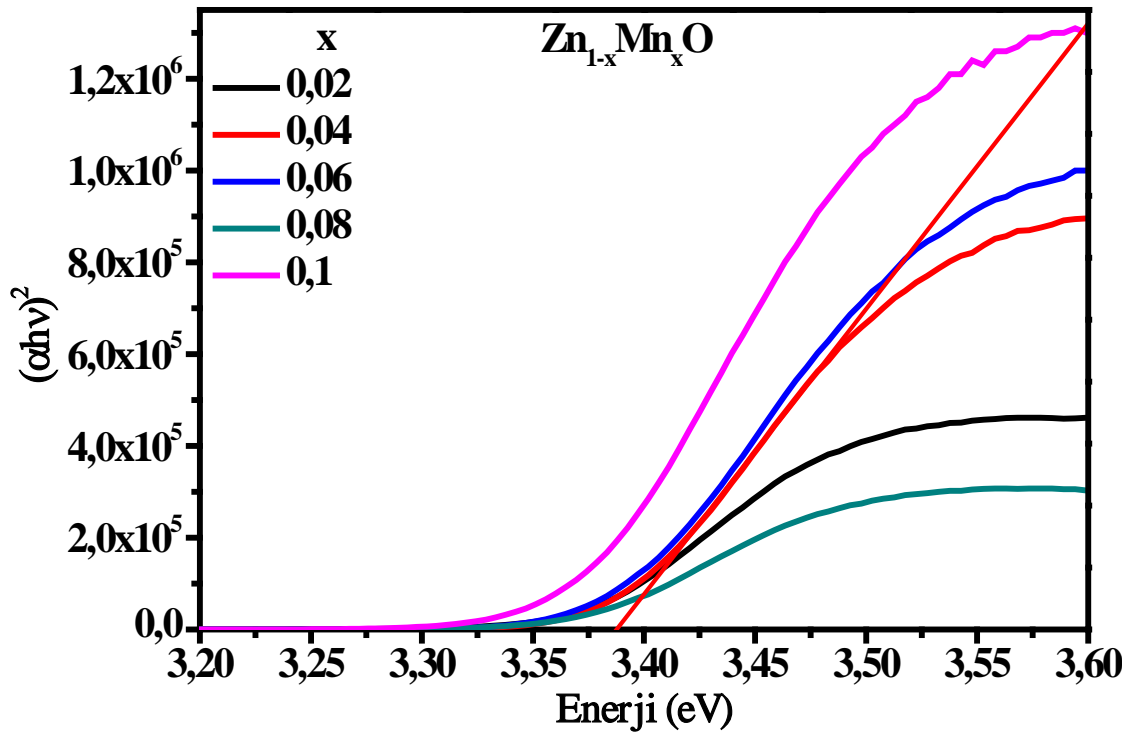
Şekil 4.33. $Zn_{0,95}Mn_{0,5}O$ yarıiletkeninin EDXRF grafiği

Şekil 4.33'de görüldüğü gibi büyütülen $Zn_{0,95}Mn_{0,5}O$ oksijen haricinde bileşenleri olan Zn ve Mn ve taban malzemesi ITO'nun bileşenleri olan In ve Sn elementlerinin pikleri gözlenmektedir.

EDXRF sistemi yardımı ile yüzdeleri belirlenerek büyütülen Mn katkılı numunelerin oda sıcaklığında soğurma ölçümleri alınmıştır. Şekil 4.34'de $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x=0,01, 0,02, \dots, 0,1$) yarıiletkeninin 340-450 nm dalga boyu aralığında soğurma ölçümleri gösterilmiştir. Şekil 4.34'de verilen ham soğurma dataları, verilen numuneler hakkında daha nicel verilerin elde edilebilmesi ve yasak enerji aralıklarının belirlenmesi için veriler denklem 3.11 ve denklem 3.12 yardımı ile soğurma katsayılarına dönüştürüldü.



Şekil 4.34. $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x=0,01, 0,02, \dots, 0,1$) yarıiletkeninin 340-450 nm arasındaki genel soğurma spektrumunun gösterimi



Şekil 4.35. $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x=0,02, 0,04, \dots, 0,1$) yarıiletkeninin soğurma katsayısının karesinin enerjiye göre gösterimi

Bant aralıklarının katkı oranlarına göre değişimlerini incelemek üzere Şekil 4.35’de verilen soğurma katsayılarının karesine karşı enerji grafiği 3,2 eV ile 3,6 eV arasında çizilmiştir. Şekil 4.35 grafiği yardımı ile Mn katkı oranı değişimleri ile bant aralıklarının değişimleri Çizelge 4.16’da gösterilmiştir.

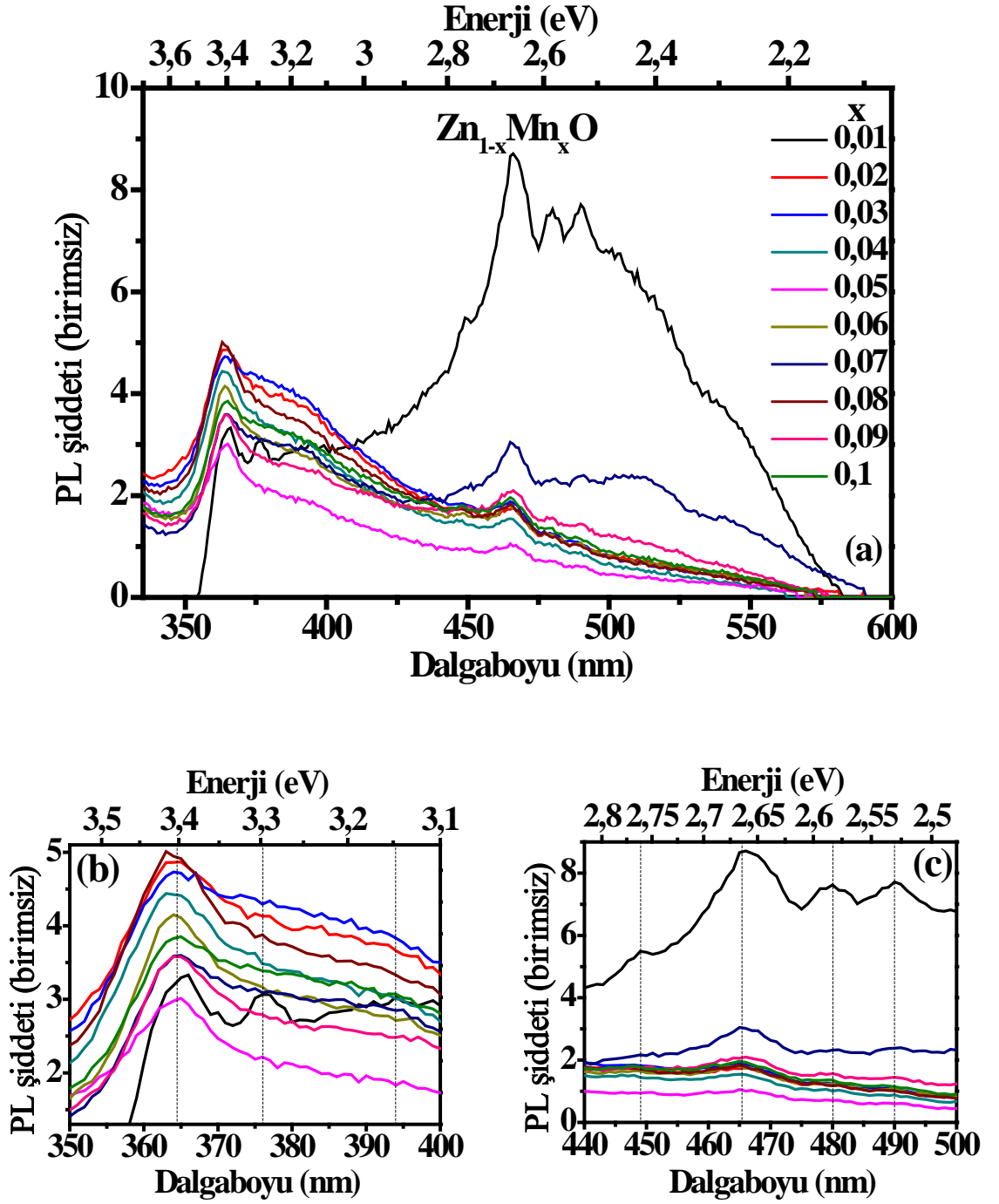
Çizelge 4.16. $Zn_{1-x}Mn_xO$ yarıiletkeninin x katkılama oranının değişimlerine göre bant aralıklarının değişimi

x Katkı oranı (%)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$Zn_{1-x}Mn_xO$ Bant aralığı (eV)	3,4	3,4	3,3	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4

Çizelge 4.16 yardımı ile bant aralıklarının katkı oranlarına bağlı değişimleri verilmiştir. Çizelge 4.16’da verilen bant aralıklarına göre %3 katkılı numune haricindeki diğer katkılı numunelerin hepsinin bant aralıkları katkısız ZnO’nun bant aralığı ile aynıdır ve değişim gözlenmemiştir.

%1 ile %10 arasında %1’er artımlarla Mn katkılama gerçekleştirdiğimiz ZnO yarıiletkeninin oda sıcaklığında PL ölçümleri alınmış ve Şekil 3.36’da verilmiştir.

Şekil 4.36’da %1, %2,...%10 oranlarında katkılama gerçekleştirilen Mn katkılı ZnO yarıiletkenlerinin PL şiddetinin dalga boyu ve enerjiye karşı alınan 335-600 nm aralığında (a) genel gösterimi, banttan banda gerçekleşen geçişler için 350-400 nm aralığında (b) banttan banda geçişlerini gösterimi ve görünür bölgede gerçekleşen 440-500 nm aralığında (c) görünür bölge emisyonlarının gösterimi verilmiştir. Şekil 4.36’da gözlemlenen PL piklerinin enerji değerleri ve bunların tekabül ettiği renkler Çizelge 4.17’de verilmiştir.



Şekil 4.36. $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x=0,01, 0,02, \dots, 0,1$) yarıiletkeninin PL şiddetinin dalga boyu ve enerjiye karşı gösterimi*

* (a) genel gösterimi (b) banttan banda geçişlerini gösterimi (c) görünür bölge emisyonlarının gösterimi

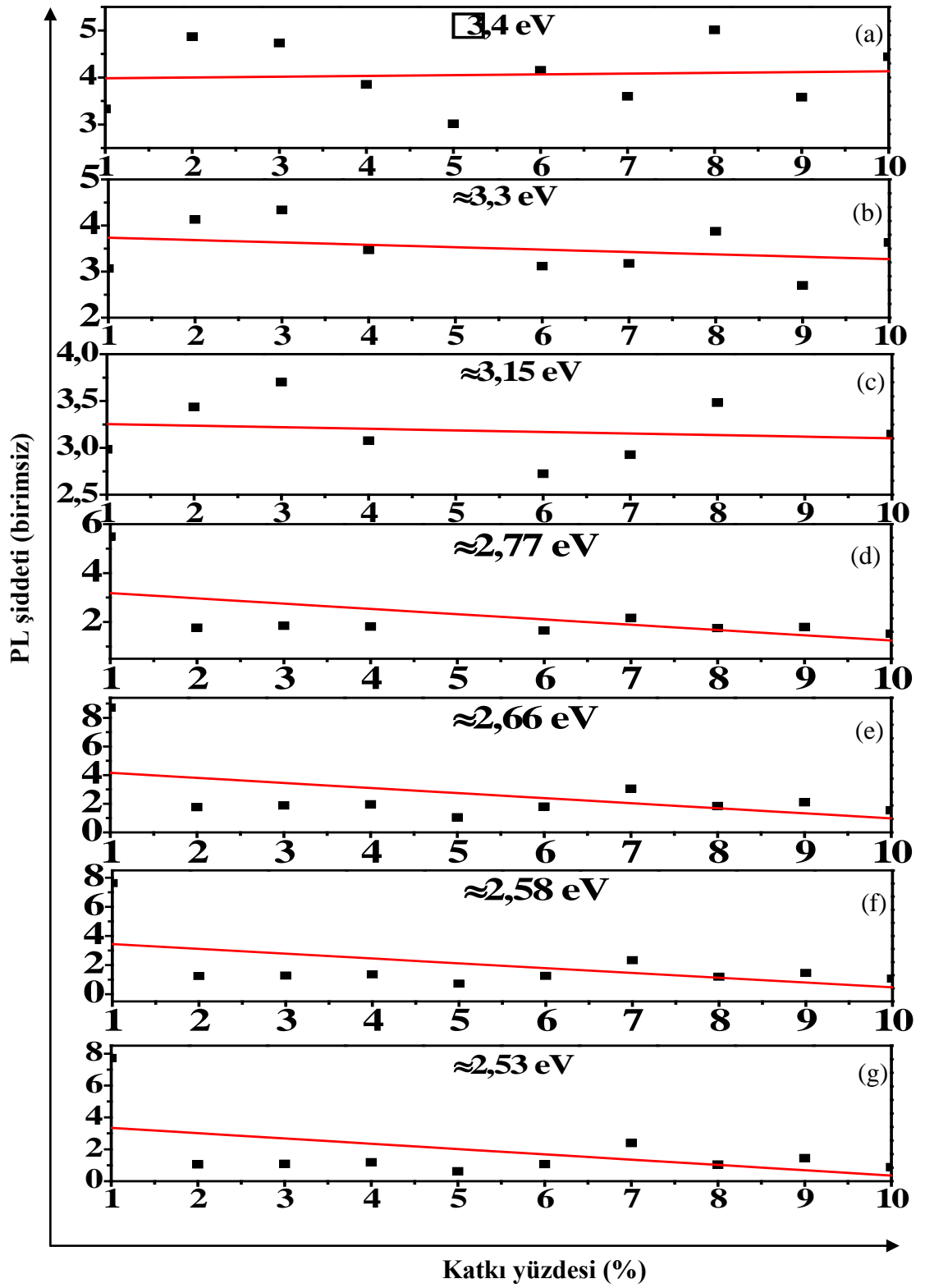
Çizelge 4.17. $Zn_{1-x}Mn_xO$ katkı maddesine göre alınan PL ölçümlerinin gözlemlenen ortalama pikleri

Renkler	UV	UV	Mor	Mavi	Mavi	Yeşil-Mavi	Yeşil-Mavi
PL enerji değerleri (eV)	3,40	3,30	3,15	2,77	2,66	2,58	2,53

Çizelge 4.18’de ZnO yarıiletkeninde Mn katkı maddesi oranına göre alınan PL ölçümlerindeki renk aralıklarına tekabül eden PL pik şiddetleri verilmiştir.

Çizelge 4.18. $Zn_{1-x}Mn_xO$ numunesinde Mn katkı oranının değişimine göre renk değerlerindeki gözlemlenen PL şiddet değişimleri

$Zn_{1-x}Mn_xO$	Renk aralığında gözlemlenen PL şiddeti (birimsiz)						
Katkı oranı (%)	UV	UV	Mor	Mavi	Mavi	Yeşil-Mavi	Yeşil-Mavi
1	3,33	3,07	2,98	5,49	8,71	7,63	7,72
2	4,87	4,13	3,44	1,77	1,76	1,24	1,05
3	4,73	4,34	3,70	1,84	1,88	1,27	1,09
4	3,85	3,47	3,08	1,81	1,96	1,36	1,19
5	3,01	-	-	-	1,06	0,72	0,62
6	4,15	3,12	2,72	1,65	1,80	1,25	1,07
7	3,60	3,18	2,93	2,17	3,05	2,33	2,40
8	5,01	3,88	3,48	1,75	1,84	1,20	1,05
9	3,58	2,70	-	1,80	2,10	1,45	1,45
10	4,44	3,63	3,15	1,52	1,55	1,06	0,89

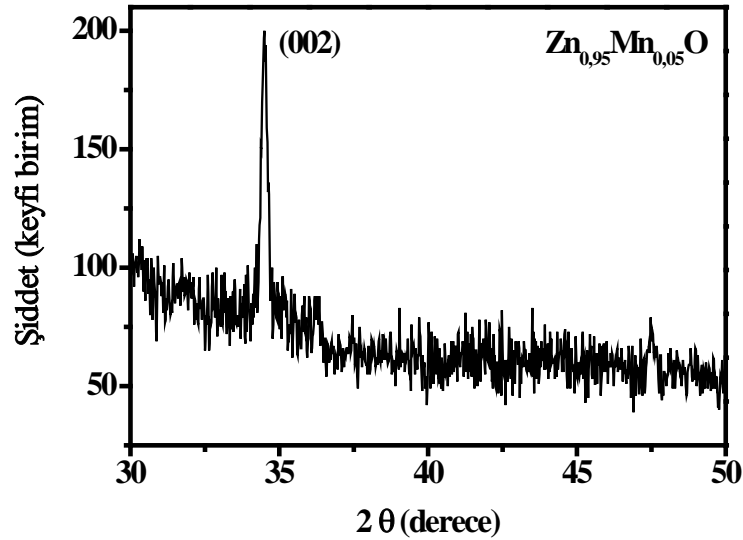


Şekil 4.37. ZnO yarıiletkeninin %1, %2,... %10 Mn katkılanması sonucu gözlemlenen ortalama piklerdeki PL şiddetinin katkı oranı ile değişimi*

*(a) 3,4 eV, (b) 3,3 eV, (c) 3,15 eV, (d) 2,77 eV, (e) 2,66 eV, (f) 2,58 eV ve (g) 2,53 eV

Çizelge 4.17 ve 4.18 yardımı ile Şekil 4.37 çizilmiştir. Şekil 4.37’de görüldüğü gibi Mn katkılı ZnO yarıiletkeninin banttan banda geçişinde gözlemlenen PL piklerinde artma gerçekleşmiştir. Bunun dışındaki geçişlerin hepsinde azalma gözlenmiştir. Bu ise Mn katkısının ZnO yarıiletkeninin iç yüzey tuzaklarının azalmasına neden olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.37’de gözlemlenen pikler için açıklamalar yaparsak; ZnO yarıiletkeninde 3,4 eV’da gerçekleşen geçiş banttan banda geçiştir. 3,3 ve 3,15 eV değerlerinde gözlemlenen geçişler ise katkı atomu olan Mn metali kirliliklerinden kaynaklanmaktadır. Bu geçişler bir sığ donör ve bir sığ akseptör içeren ZnO’da donör-akseptör geçişlerine atfedilmiştir (İlyas *et al.* 2011). 2,77 eV’da gerçekleşen mavi geçişler negatif yüklü Zn boşluklarından kaynaklanmaktadır. 2,66 eV değerindeki mavi emisyon V_{Zn} kusuru nedeniyle oluşabilmektedir. 2,58 ve 2,53 eV değerlerinde gözlemlenen mavimsi yeşil lüminesanslar ise Mn (d5) iyonları ile O ligantlarının karşılıklı çifte yer değişimleri neticesinde oluşan piklerdir.



Şekil 4.38. Zn_{0,95}Mn_{0,05}O katkılı yarıiletkeninin XRD grafiği

Şekil 4.38’de %5 Mn katkılması yapılan ZnO yarıiletkeninin oda sıcaklığında alınan 2θ değerlerinin 30° ve 50° arasında olduğu XRD grafiği görülmektedir. Şekil 4.38’de gözlemlenen 2θ değeri 34,48°’deki keskin pik bize bu numunenin (002) yönelim tercihli

büyüme gerçekleştirdiğini göstermektedir. *p*-GaAs üzerine aynı şartlardaki büyütme işlemi neticesinde ZnO XRD sonucunda 34,4° de pik gözlenmiştir (Tekmen *et al.* 2010). Bu da yapılan numunenin literatür ile uyum gösterdiğini kanıtlar. Bunun yanında *c* parametresi 5,2 Å olarak bulunmuş olup ASTM standartlarına uyum sergilemektedir.

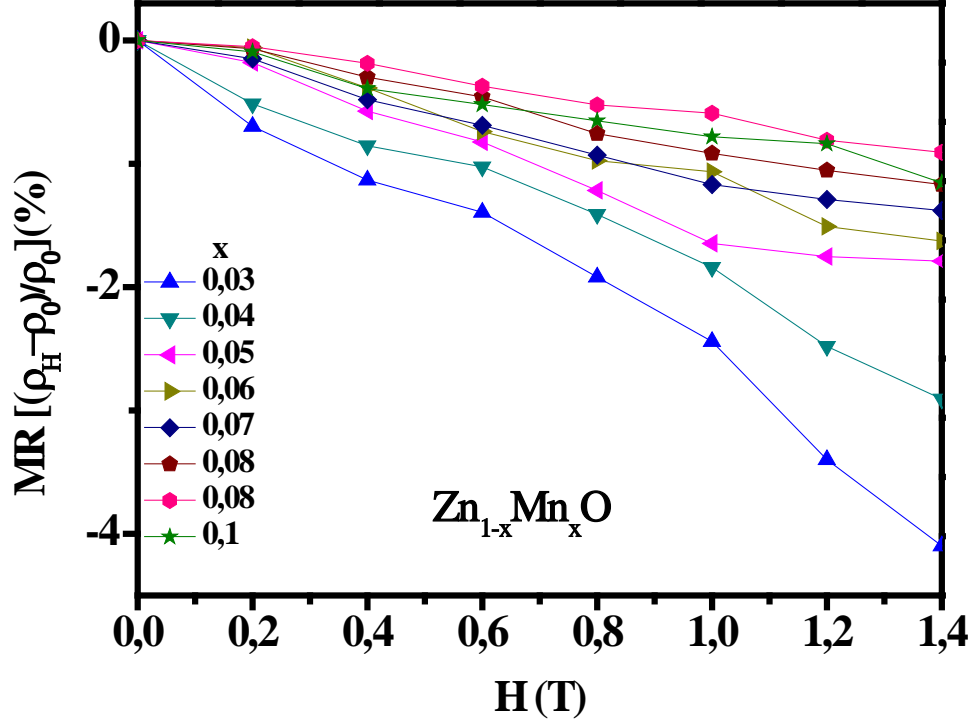
Zn_{0,95}Mn_{0,05}O yarıiletkeninin Şekil 4.38’de verilen grafiğinden yola çıkılarak denklem 3.16 yardımı ile numunelerin tanecik büyüklüğü denklem 3.13 yardımı ile de düzlemler arası mesafe hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.19’da verilmiştir.

Çizelge 4.19. Zn_{0,95}Mn_{0,05}O numunesinin XRD grafiğinden hesaplanan kristal parametreleri

Numune Adı	FWHM	Şiddet	2θ	Tanecik büyüklüğü (D) (Å)	<i>c</i> örgü parametresi (Å)	d _{hkl} (002) düzlemi için (Å)
Zn _{0,95} Mn _{0,05} O	0,52	200	34,3	160	5,2	2,6

Çizelge 4.19’da XRD grafiğinden çıkarılan sonuçların hesaplanması neticesinde Zn_{0,95}Mn_{0,05}O numunesinin kristal parametreleri verilmiştir.

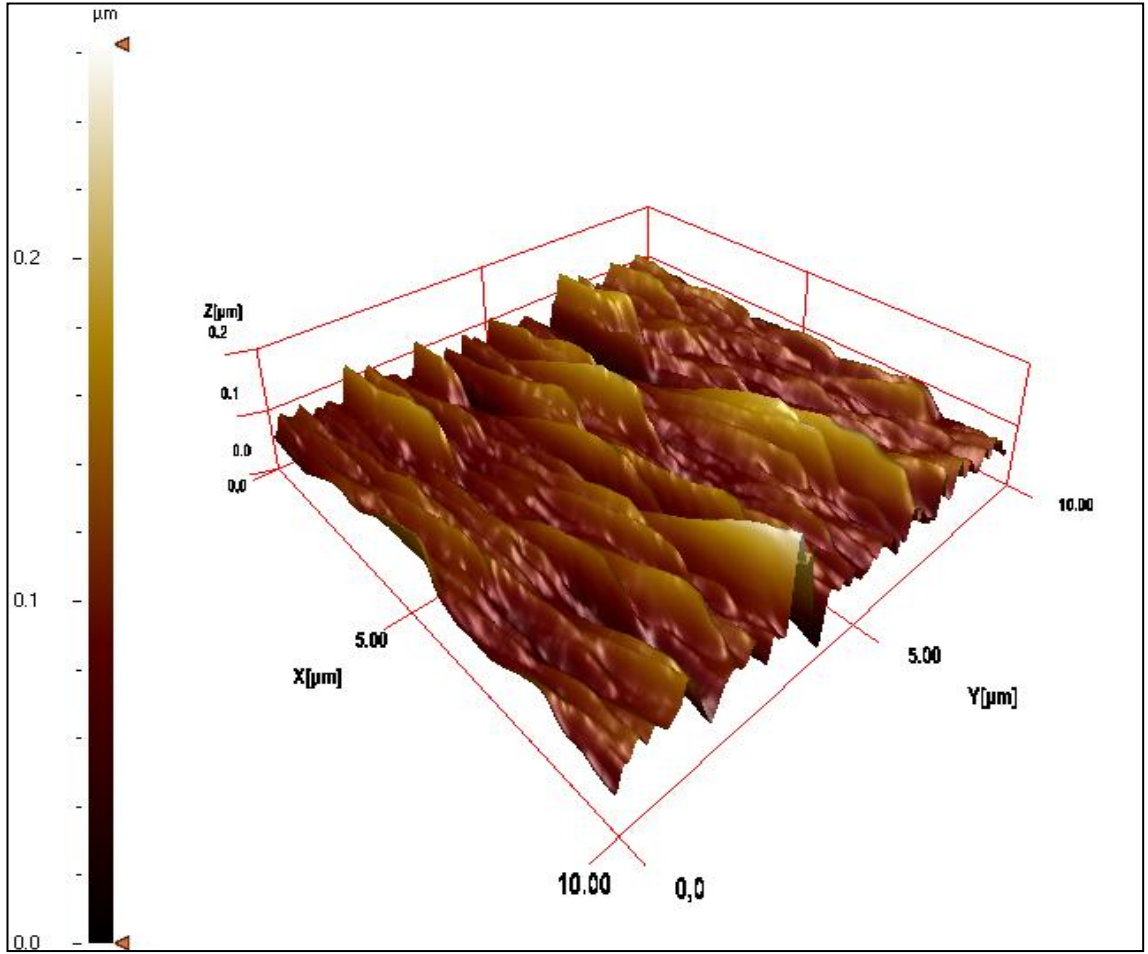
İn kontak yapılan Mn katkılı ZnO yarıiletkenine dik ve pozitif 0 ile 1,4 T arasında 0,2 T’lık artışlarla değişen manyetik uygulandığında manyetik alan değişimine karşı öz direnç değişimleri hesaplanmıştır. Bu öz direnç değerleri denklem 3.32 yardımı ile MR şeklinde hesaplanmış ve Şekil 4.39 çizilmiştir.



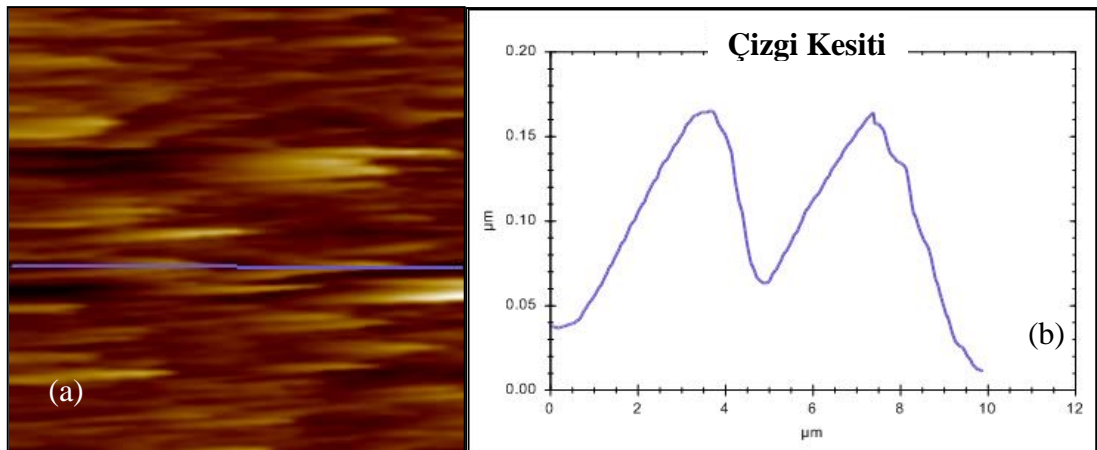
Şekil 4.39. ZnO yarıiletkenine Mn katkılanması sonucu manyetik alan değişimine karşı MR değişimleri

Şekil 4.39'da manyetik alan değişimine karşı MR değişimleri verilmiştir. Şekil 4.39'dan de görüleceği üzere manyetik alan artışı ile Mn katkılı ZnO yarıiletkeni MR değişimleri negatif olarak değişmekte ve negatif MR özelliği göstermektedir. Böylece %1, %2,...,%10 oranlarında Mn katkılama işlemi gerçekleştirdiğimiz ZnO yarıiletkeni oda sıcaklığında seyreltilmiş manyetik yarıiletken özelliği sergilemektedir.

%5 oranda Mn katkılanmış ZnO yarıiletkeninin $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ 'lik yüzey morfolojisi ve yüzey kalınlık tayini için numunenin AFM görüntüleri alınmıştır. Bu görüntüler Şekil 4.40 ve Şekil 4.41'de verilmiştir.



Şekil 4.40. $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ numunesinin 3 boyutlu AFM görüntüsü
*Görüntü $5 \times 5 \mu m^2$ ölçeğinde alınmıştır.



Şekil 4.41. $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ numunesinin AFM görüntüsü ve çizgi kesiti grafiği*
*(a) $10 \times 10 \mu m^2$ 'lik alanda AFM görüntüsü (b) çizgi kesiti grafiği

Şekil 4.40'da verilen %5 katkılı ZnO yarıiletkeninin AFM görüntüsünden anlaşılacağı üzere numunenin yüzey pürüzlülüğü fazladır. Bunun yanında aynı numunenin Şekil 4.41 (a) ile verilen AFM görüntüsünün üzerinde alınan çizgi kesiti grafiği Şekil 4.41 (b)'de verilmiştir. %5 Mn katkılı ZnO yarıiletkeninin çizgi kesiti grafiği de bize numunenin yüzey pürüzlüğünü göstermektedir. Numunenin Şekil 4.41 (b)'de verilen çizgi kesiti grafiğinden numunenin alınan kesitteki kalınlık farkı yaklaşık $0,14 \mu\text{m}$ 'dir ve bu numunenin yüzey pürüzlülüğünün diğer numunelere nazaran en fazla olduğunu göstermektedir.

ZnO yarıiletkenine %5 oranında Mn katkı yapılması neticesinde elde edilen numunenin iletkenlik tipinin belirlenmesi için diğer numunelerde uygulanan adımlar gerçekleştirilerek alınan Hall ölçüm sonuçları Çizelge 4.20'de verilmiştir. Sonuçlar denklem 3.23 ve Şekil 3.24'de verilen Van der Pauw tekniği veri cetvelinde verilen denklemler yardımı ile hesaplanmıştır.

Çizelge 4.20. $\text{Zn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}$ yarıiletkeninin Hall ölçümlerinden çıkarılan sonuçlar

Numune	Özdirenç (Ωcm)	Taşıyıcı konsantrasyonu ($1/\text{cm}^3$)	Hall mobilitesi (cm^2/Vs)	Taşıyıcı tipi
$\text{Zn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}$	$2,21 \times 10^{-4}$	$6,8 \times 10^{16}$	0,49	<i>p</i>

Büyütülen numunenin Hall sonuçlarından tipinin *p*-tipi olduğu ölçülmüştür. Bu da %5 oranında Mn katkılı ZnO yarıiletkeni elektrokimyasal yöntemle *p*-tipi büyüdüğü anlamına gelir.

5. SONUÇ ve TARTIŞMA

Seyreltilmiş manyetik yarıiletkenlerde, Mn katkılı InAs ve GaAs'de yapılan çalışmalarla, ferromanyetizmanın keşfedilmesi ile birlikte serbest spin derecesinin avantajlarını içeren yeni fonksiyonlara sahip yarıiletkenlerin üretilmesi ve fabrikasyon çalışmaları gittikçe artmıştır. Yapılan çalışmalarda GaAs yarıiletkenine %5 oranında Mn katkılanması ile öncekine nazaran ferromanyetizmaya geçiş sıcaklığının 110 K gibi daha yüksek bulunması araştırmacıları bu konu üzerine yönlendirmiştir (Matsukura *et al.* 1998). Böylece araştırmacılar konunun üzerine giderek diğer II-VI ve III-V yarıiletkenlerinin ferromanyetik özelliklerini incelemeye başlamışlardır. Farklı çalışma grupları farklı metotlar üzerine yoğunlaşmışlardır.

Yapılan çalışmada; ITO taban malzemesi üzerine DMSO içerisinde 0,05 M $Zn(ClO_4)_2$ ve 0,1 M $LiClO_4$ çözeltisine katkılama için 0,015 M'lık $FeCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$ ve $MnCl_2$ tuzları ilave edilerek çözelti hazırlanmıştır. Büyütme potansiyeli olarak -1 V potansiyel uygulanmıştır. Büyütme sıcaklığı 130°C'dir. Katkı oranının değişimi süre ile sağlanmıştır.

Katkı yüzdelerine bağlı olarak ortaya çıkan değişimlerin gözlemlendiği çalışmada ölçüm sonuçlarından, numunelerin çok daha pahalı cihazlar ve sarflar gerektiren çalışmalarla benzer kalitede olduğu görülmektedir. Çalışmada ortaya konan en önemli sonuç ise, katkılanması gerçekleştirilen ZnO yarıiletkeninin katkılanmalar neticesinde oda sıcaklığında manyetik özellik sergilemesidir. Teknolojide önemli yer tutan seyreltilmiş manyetik yarıiletkenlerin diğer yöntemlere nispetle sahip olduğu avantajları dolayısıyla elektrokimyasal olarak elde edilebilmesi, tarafımızca bu konunun daha ayrıntılı irdelenebileceği düşüncesinin ortaya çıkmasına yol açmıştır.

Büyütülen numuneler EDXRF ile tespit ettiğimiz %1'den %10'a kadar %1'er artımlarla katkılama işlemine tabi tutulmuştur. Katkılama işleminin ardından numunelerin bant aralıklarının tespiti için oda sıcaklığında 340 nm ile 600 nm dalga

boyu aralığında soğurma ölçümleri alınmıştır. Daha sonra ham soğurma ölçüm dataları verilen ince filmlerin yasak enerji aralıklarının belirlenmesi için tüm soğurma verileri soğurma katsayısının karesine denklem 3.11 ve denklem 3.12 yardımıyla dönüştürülerek numunelerin katkı oranlarına bağlı olarak bant aralıklarının değişimleri belirlenmiştir.

ZnO yarıiletkenine 0,05, 0,1, 0,15 ve 0,2 oranlarında Co katkılarları gerçekleştirilmiştir. Yapılan katkılama sonrası α^2 'ye karşı enerjiye grafiklerinden numunelerin bant aralıklarının katkı oranı ile 3,26 eV ile 3,2 eV arasında artan ve azalan şekilde değiştiğini gözlenmiştir (Wang *et al.* 2011). Katkısız olarak büyütülen ZnO yarıiletkeninin bant aralığı ve %20 Co katkılı ZnO yarıiletkeninin bant aralığı değişiminin 0,04 eV olması da aynı zamanda dikkat çekicidir. Bu da katkı oranına bağlı olarak bant aralığı değişiminde lineer değişim beklentisini ortadan kaldırmaktadır. Yapılan çalışmada katkısız ZnO yarıiletkeninin bant aralığından katkılama yapıldıktan sonra pek farklılık gözlenmemiştir.

Numunelerin yine katkı oranlarına bağlı olarak içerisinde oluşan tuzakların tespiti için 325 nm uyarma dalga boyunda PL ölçümleri alınmıştır. PL sonuçları iki farklı bakımdan değerlendirilmiştir:

- 1) Katkılaması yapılmış $Zn_{1-x}A_xO$ (x : 0,01, 0,02,..., 0,1 ve A:Fe, Ni, Co ve Mn) yarıiletkenlerinin her birinin katkı maddesine göre enerji değerlerinde gözlemlenen piklerin tespit ve değerlendirilmesi
- 2) Katkılaması yapılmış $Zn_{1-x}A_xO$ yarıiletkeninin katkı maddelerinin katkı oranlarına bağlı enerji değerlerindeki PL şiddeti değişimine göre inceleme yapılmıştır.

Çizelge 5.1'de görüleceği üzere tüm numunelerde UV bölgesinde ve 3,39 ile 3,41 eV arasında PL pikleri mevcut olup bu pikler ZnO yarıiletkeninde genelde eksitonik geçişlerdir. Bu geçişler bir sığ donör ve bir sığ akseptör içeren ZnO'da donör-akseptör geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Fakat soğurma ölçümlerinde de görüldüğü üzere katkılama gerçekleştirdiğimiz bazı katkılı $Zn_{1-x}A_xO$ (A; Fe, Ni, Co ve Mn, x ; 0,1, 0,2,..., 0,1) yarıiletkenlerinden bazılarının bant aralıkları UV piklerinin tekabül ettiği

enerji değerlerinden düşüktür. Bunun nedeni, numunenin güçlü bir ışıkla uyarılması ile quasi-Fermi seviyesinin iletkenlik bandı içerisine girmesine sebep olmaktadır ve dolayısıyla valans bandına geçişlerin yüksek enerji ile sonuçlanmaktadır.

Çizelge 5.1. Katkı maddesine göre alınan PL ölçümlerinin gözlemlenen başlıca pikler

Katkı maddesi	PL pik değerinin tekabül ettiği renk ve enerji değerleri (eV)						
	UV	UV	Mor	Mavi	Mavi	Yeşil-Mavi	Yeşil-Mavi
Fe	3,40	-	3,20	-	2,67	2,58	2,53
Ni	3,39	-	3,16	2,77	2,66	2,58	2,53
Co	3,41	-	3,18	2,77	2,67	2,59	2,54
Mn	3,40	3,30	3,15	2,77	2,66	2,58	2,53

Yalnızca Mn katkılı numunelerde görülen ve 3,3 eV değerinde gerçekleşen ışımaya ise Mn kusurlarından kaynaklanmaktadır. Yine tüm numunelerde gözlemlenen 3,15-3,2 eV aralığındaki ve mor rengindeki emisyonun nedeni olarak katkı kusurlarının neden olduğu söylenebilir. Fe hariç diğer numunelerde görülen 2,77 eV değerindeki mavi emisyonun nedeni olarak da negatif yüklü Zn boşluklarıdır. 2,66 ile 2,67 eV değerlerindeki mavi emisyonu nedeni V_{Zn} kusurudur. 2,58-2,59 ile 2,53-2,54 eV değerlerindeki PL pikler, Fe (d6), Ni (d8), Co (d7), ve Mn (d5) iyonları ile O ligantlarının karşılıklı çifte yer değişimleri neticesinde oluşan piklerdir.

Aynı şartlarda yapılan katkısız ZnO yarıiletkeninde 2,38 ve 2,35 eV değerlerinde gözlemlenen ve V_O kaynaklı pikler görülmemektedir (Asıl 2010). Bunun nedeni olarak da katkılama yapılan ZnO yarıiletkenindeki TM; Fe, Ni, Co ve Mn katkı atomlarından kaynaklanmaktadır. Katkı atomları belirtilen enerji seviyelerinde enerji oluşumuna neden olacak oksijen boşluklarına müsaade etmemektedir.

Bunun yanı sıra ikinci açıdan değerlendirme için ise; alınan ölçümler sonucunda katkılama oranlarına bağlı olarak şiddet değişimleri irdelenmiştir. Buna göre Fe ve Co katkılama miktarı artışına göre tüm PL şiddeti gözlemlenen enerji/dalga boyu

değerlerinde artmıştır. Bu durumda ZnO yarıiletkenine Fe ve Co katkılanması iç yüzey tuzaklarının artmasına neden olmuştur. Ni ve Mn katkılama miktarı artışına göre, Mn katkılanmasında 3,4 eV'lik banttan banda geçiş hariç, tüm PL şiddeti gözlemlenen enerji/dalga boyu değerlerinde azalmıştır. Bu durumda ZnO yarıiletkenine Ni ve Mn katkılanması iç yüzey tuzaklarında azalmaya neden olmaktadır.

%5 oranında Fe, Ni, Co ve Mn katkılanması ile oluşan katkılı $Zn_{0,95}A_{0,05}O$ (A= Fe, Ni, Co ve Mn) yarıiletkenlerinin oda sıcaklığında XRD ölçümleri alınmıştır. Numunelerin 2θ değerlerinin 30° ve 50° arasında olduğu XRD grafikleri çizilmiştir. Numunelerin her biri (002) yöneliminde büyüme gerçekleştirmişlerdir. Grafikler yardımı ile numunelerin FWHM, şiddet ve piklerin tepe noktalarının geçtiği 2θ değerleri tespit edilmiştir. Bu değerler ve denklem 3.16 yardımı ile tanecik büyüklüğü, denklem 3.13 yardımı ile düzlemler arasındaki mesafe ve denklem 3.17 yardımı ile c örgü parametresi hesaplanmış ve Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Numunelerin XRD grafiklerinden hesaplanan kristal parametreleri

Numune Adı	FWHM	Şiddet	2θ	Tanecik büyüklüğü (D) (Å)	c örgü parametresi (Å)	$d_{hkl}(002)$ düzlemi için (Å)
$Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$	0,523	201	34,5	159	5,2	2,6
$Zn_{0,95}Ni_{0,05}O$	0,286	239	34,4	291	5,2	2,6
$Zn_{0,95}Co_{0,05}O$	0,367	200	34,5	227	5,2	2,6
$Zn_{0,95}Mn_{0,05}O$	0,520	200	34,3	160	5,2	2,6

Çizelge 5.2'de aynı şartlarda katkısız ZnO yarıiletkeninin XRD sonuçları verilmiştir. Bulunan c örgü parametresi ASTM'nin 36-1451 nolu kartı ile uyum göstermektedir.

Numunelerin hepsi c eksenli büyüme tercih etmişlerdir. Yalnızca katkı türüne bağlı olarak pik açılarında ve pik şiddetlerinde ufak değişimler oluşmuştur. Bu küçük değişimler katkı maddesi TM'lerden kaynaklanmaktadır.

Bunun yanında Xu ve Li 2010 yılında yaptıkları çalışmalarında ZnO yarıiletkenine %1, %3 ve %5 oranlarında Fe katkılanması gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları çalışmalarında Fe katkı oranı değişimi ile piklerin olduğu açı değerleri değişmemiş yalnızca pik şiddetleri değişmiştir. Ayrıca numunelerin hepsinde yalnızca $34,5^\circ$ 'de pikler gözlenmiştir. Diğer açı değerlerinde herhangi pik gözlenmemiştir. Fe'nin bileşikleri olan FeO, Fe₂O₃ ve Fe₃O₄'ün piklerinin olmadığını görmüşlerdir. Bunun nedeni olarak Fe'nin yapıyı değiştirmedikleri olarak belirtmişlerdir (Xu and Li 2010). Yapılan çalışmada da aynı sonuç gözlenmiştir. Katkılanmasını gerçekleştirdiğimiz Fe, Ni, Co ve Mn yapıyı değiştirmemiştir. Bu nedenle belirtilen katkı maddelerinin bileşikleri yapıda yer almamaktadır.

Pik genişlikleri ve şiddet dikkate alındığında pik genişliği en küçük ve şiddeti en büyük olan Zn_{0,95}Ni_{0,05}O katkılı yarıiletkeni XRD sonuçlarına göre en başarılı büyütülmüş örnektir.

ZnO yarıiletkenine Şekil 3.27'de gösterildiği gibi In kontak yapılmıştır. %1 ile %10 arasında %1 oranında artan şekilde Fe, Ni, Co ve Mn katkılı ZnO yarıiletkenine oda sıcaklığında dik ve pozitif 0 ile 1,4 T arasında 0,2 T'lık artışlarla değişen manyetik uygulanmıştır. Manyetik alan değişimine karşı özdirenç değişimleri hesaplanmıştır. Bu özdirenç değerleri denklem 3.32 yardımı ile MR şeklinde hesaplanmıştır. MR değişimlerinden görüleceği üzere manyetik alan artışına karşın Fe, Ni, Co ve Mn katkılı ZnO yarıiletkeni MR değişimleri negatif olarak değişmekte ve negatif MR özelliği sergilemektedir. Alınan MR ölçümlerinde, Fe, Ni, Co ve Mn'a dik ve pozitif manyetik alan uygulanmış ve manyetik alan artarken elektriksel direnç azalmıştır. Bu da büyütülen numunelerin oda sıcaklığında manyetik özellik sergilediğini ispatlamaktadır. Bu doğrultuda elektrokimyasal yöntemle Fe, Ni, Co ve Mn katkılanma işlemi gerçekleştirdiğimiz ZnO yarıiletkeni oda sıcaklığında DMS özelliği taşıdığı anlaşılmıştır.

Zn_{0,95}A_{0,05}O (A=Fe, Ni, Co ve Mn) numunelerinin AFM görüntüleri alınmış ve numunelerin homojenlikleri hakkında bilgi vermiştir. AFM görüntüleri alınan %5 Fe,

Ni, Co ve Mn katkılı ZnO yarıiletkenlerinin homojenlikleri ile ilgili bazı sonuçlar da aynı cihaz ile verilmiştir.

Çizelge 5.3’de verilen sonuçlar ışığında ortalama değeri numunenin pürüz farkı ortalamasıdır. Bu durumda büyütülen numunelerinden en kalın numune Mn katkılı ve en ince numune Co katkılı numunedir.

Çizelge 5.3. $Zn_{0,95}A_{0,05}O$ (A=Fe, Ni, Co ve Mn) seyreltilmiş manyetik yarıiletkeninin AFM görüntüsünden çıkarılan istatistiksel sonuçlar

	$Zn_{0,95}Fe_{0,05}O$	$Zn_{0,95}Ni_{0,05}O$	$Zn_{0,95}Co_{0,05}O$	$Zn_{0,95}Mn_{0,05}O$
Ortalama (sa) (μm)	0,049	0,049	0,037	0,103
Ortalama karekök (sq) (μm)	0,050	0,052	0,031	0,107
Yüzey çarpıklığı (ssk)	1,084	1,121	1,090	1,112
Yüzey basıklığı (sku)	1,286	1,325	0,283	1,327

Çizelge 5.3’de verilen çarpıklık değerlerimiz pozitif olduğundan dağılım eğrileri sağa doğru kaymakta bu da numune yüzey pürüzlülüğü değerlerinin ortalama değerin üzerinde olduğunu göstermektedir. Çizelge 5.3’de verildiği gibi tüm numunelerimizin basıklık değerleri pozitif değerdedir. Bu ise numunelerin ortalama değer etrafında toplandıklarının bir ölçüsüdür. Yüzey basıklığının az olması durumunda numunenin homojenliği artmakta ve ortalama değerden sapmalar azalmaktadır. Tam tersi durumda ise yüzey basıklığının artması ile birlikte numune içerisinde ortalama değere yakın değerlerin sayısı azalmakta ve numunenin homojenliği azalmaktadır. Tüm bunlar dikkate alındığında büyütülen numunelerden $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ en iyi ve $Zn_{0,95}Mn_{0,05}O$ ise en kötü homojenliğe sahiptir.

Büyütülen numunelerin %5 oranında Fe, Ni, Co ve Mn katkılarları sonucunda alınan Hall tekniği ile numunelerin tipleri belirlenmiştir. Hall ölçümleri Van Der Pauw Metodu ile gerçekleştirilmiştir. 4 kontaklı sistemde alınan ölçümler ve Şekil 3.24’de verilen

denklemlerden yapılan hesaplamalar sonucunda Çizelge 5.4'deki sonuçlara ulaşılmıştır. Çizelge 5.4'den de görüleceği üzere Fe ve Co katkılarları sonucunda numunelerin tipleri doğal olarak tercih ettikleri *n*-tipi ile aynıdır ve değişim gözlenmemiştir. Bunun nedeni olarak donör tipi kusurların yeterince telafi edilmediğidir (Tekmen 2012). Bunun yanı sıra Ni ve Mn katkılarları sonucunda numunelerin *p*-tipi iletkenliğe sahip olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 5.4. Zn_{0,95}A_{0,05}O (A=Fe, Ni, Co ve Mn) seyreltilmiş manyetik yarıiletkeninin Hall ölçümlerinden çıkarılan sonuçlar

Numune	Özdirenç (Ωcm)	Taşıyıcı konsantrasyonu (1/cm ³)	Hall mobilitesi (cm ² /Vs)	Taşıyıcı tipi
Zn _{0,95} Fe _{0,05} O	2,02x10 ⁻³	7,4x10 ¹⁵	36,55	<i>n</i>
Zn _{0,95} Ni _{0,05} O	1,07x10 ⁻³	1,4x10 ¹⁶	6,35	<i>p</i>
Zn _{0,95} Co _{0,05} O	2,67x10 ⁻⁴	5,6x10 ¹⁶	69,67	<i>n</i>
Zn _{0,95} Mn _{0,05} O	2,21x10 ⁻⁴	6,8x10 ¹⁶	0,49	<i>p</i>

PL ölçümlerindeki sonuçlar ile Hall ölçüm sonuçları arasında ilişkilendirme yapılırsa, Fe ve Co katkılı numunelerinin PL şiddetleri artış sergilemekte fakat Ni ve Mn katkılı numunelerin PL şiddetleri azalma sergilemektedir. PL şiddetlerinin azalması ile Ni ve Mn katkılı numunelerde kusur sayısında azalma gerçekleşmiştir. Çinko boşluklarının *p*-tipi ZnO yarıiletkeninde zor oluşması kusur sayılarının azalması ile ilişkilendirilebilir. Ni ve Mn katkılı yarıiletkenlerde katkı miktarının artışı PL şiddetleri azalma göstermiş, çinko boşluğu kusuru oluşumu zorlaşmıştır. Bu nedenle büyütülen numuneler *p*-tipi ölçülmüştür.

Yapılan çalışma ile elektrokimyasal yöntemle ZnO yarıiletkenini 3d geçiş metallere Fe, Ni, Co ve Mn ile katkılanması gerçekleştirildi. ZnO'nun Ni ve Mn elementleri ile katkılanması sonucunda büyütülmesi zor olan *p*-tipi katkılı ZnO yarıiletkeninin elde edilebileceği gösterilmiştir. Katkılı ZnO yarıiletkenlerinin hepsinin oda sıcaklığında DMS özelliği sergilediği görüldü.

Bundan sonra yapılacak çalışmalarda, ZnO yarıiletkenine elektrokimyasal yöntemle diğer 3d geçiş metallerinin seyreltik olarak katkılama denemeleri gerçekleştirilebilecektir. Hatta bunun da ötesinde 3d geçiş metallerinin ikili olarak farklı kombinasyonlarda ZnO yarıiletkenine katkılanması şeklinde dördü bileşiklerin yapımına gidilebilecektir. Örneğin; $Zn_{1-x-y}A_xB_yO$ (A, B: TM). Bu sayede geniş kullanım alanına sahip olan DMS malzemeleri belirli aralıklarda endüstride duyulan ihtiyaca göre optik, elektrik ve manyetik özellikleri değiştirilebilecektir.

KAYNAKLAR

- Ahmet, Y., 2008. Introduction to Nanoscale Science and Technology (Nanotechnology Science and Technology), <http://nanoturkiye.blogspot.com/2008/04/nano-101-atomik-kuvvet-mikroskopu.html> (20/06/2010)
- Akdeniz, F. 2002. Olasılık ve İstatistik, 157-158.
- Akman, Ö., 2008. Manyetik Yarıiletkenlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Yüksek lisans tezi. Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Alam, M.J., Cameron, D.C., 2000. Optical and electrical properties of transparent conductive ITO thin films deposited by sol gel process. Thin Solid Films, 455-459.
- Appelbaum, I., 2009. A Haynes–Shockley experiment for spin-polarized electron transport in silicon. Solid-State Electronics, 53 1242–1245
- Arslan, F., 2009. Analitik kimya laboratuvarı. Karabük Üniversitesi. Ders notları. Karabük.
- Asıl, H., 2010. Geniş Bant Aralıklı ZnO'nun, Elektrokimyasal Olarak Büyütülmesi, Karakterizasyonu Ve Mümkün Elektronik Uygulamalarının Araştırılması. Doktora Tezi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Erzurum.
- Asıl, H., Gür, Çınar, K. and Coşkun, C., 2009. Electrochemical growth of *n*-ZnO onto the *p*-type GaN substrate: *p-n* heterojunction characteristics. Applied Physics Letters, 94, 253501
- Aydoğan, Ş., 2011. Katıhal Fiziği.
- Balakrishnan, L., Gowrishankar, S., Gopalakrishnan N., 2012. Fabrication of tridoped p-ZnO thin film and homojunction by RF magnetron sputtering. Ceramics International, 38, 6221–6227
- Behan, A.J., Neal, J.R., İbrahim, R.M., Mokhtari, A., Ziese, M., Blythe, H.J., Fox, A.M., Gehring, G.A., 2007. Magneto-optical and transport studies of ZnO-based dilute. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Volume 310, Pages 2158-2160
- Brophy, J.J., 2000. Fenciler İçin Temel Elektronik. 129-130, 132.
- Buthzuki, T.V., Sharvashidze, M.M., Gamkrelidze, N.M., Gelovoni, Kh.V., Khulordava T.G., Kekelidze, N.P, 2001. The regulation of defect concentrations by means of separation layer in wide-band II-VI compounds. Semicond. Sci. Tech., 16, 575-580.
- Caferov, T., 1998. Yarıiletken Fiziği.
- Cheng, D.K., 2009. Mühendislik Elektromanyetiğinin Temelleri, 198.
- Cohen, E. R. and Barry, N. T., 1987. Rev. Mod. Phys.. 59, 1121–1148.
- Coskun, C., Look, D. C., Farlow, G. C. and Fang, Z., 2004. An experimental set-up for in situ Hall measurements under high-energy electron irradiation for wide-bandgap materials. Meas. Sci. Technol.. 15, 297–302
- Demir, M., 2009. Redok titrasyonları. <http://web.adu.edu.tr/user/mdemir/K214/K21417redoksgiris090406.pdf>
- Demirel, G., 2006. Si(100) Yüzeyler üzerine kendiliğinden biyolojik aktiviteye sahip tabakaların tasarımı. Doktora tezi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Dhara, S., Giri, P.K. 2012. Stable p-type conductivity and enhanced photoconductivity from nitrogen-doped annealed ZnO thin film. *Thin Solid Films* 520, 5000–5006.
- Dietl, T., Ohno, H., Matsukura, F., Cibert, J., Ferrand, D., 2000. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. *Science*, 287.5455.1019.
- Dinh, V. A., Sato, K., Katayama-Yoshida, H., 2005. Dilute magnetic semiconductors based on wide bandgap SiO₂ with and without transition metal elements, *Solid State Communications*, 136, 1–5.
- Edmonds, K.W., Laan, V. D. G., Freeman, A.A., Farley, N.R.S., Johal, T.K., Campion, R.P., Foxon, C.T., Gallagher, B.L., and Arenholz, E., 2006. Angle-dependent x-ray magnetic circular dichroism from (Ga, Mn)As: Anisotropy and identification of hybridized states. *Phys. Rev. Lett.*96, 117207, http://www.als.lbl.gov/als/science/sci_archive/137xmcd.html, (16.06.2010).
- Elilarassi, R., Chandrasekaran, G., 2010. Structural, optical and magnetic properties of nanoparticles of ZnO:Ni—DMS prepared by sol–gel metodu. *Materials Chemistry and Physics*, 123, 450–455.
- Frazier, R.M., Thaler, G.T., Gila, B.P., Stapleton, J., Overberg, M.E., Abernathy, C.R., Pearton, S.J., Ren, F. and Zavada, J.M., 2005. AlN-Based Dilute Magnetic Semiconductors. *Journal of Electronic Materials*, Vol. 34, No. 4.
- Fukumura, T., Jin, Z., Kawasaki, M., Shono, T., Hasegawa, T., Koshihara, S., and Koinuma, H., 2001. Magnetic properties of Mn-doped ZnO, *Appl. Phys. Lett.*,78, 958.
- 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*, 286, 445–450
- Goca, N., 1993. Optik, Atatürk Ünivertesesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, Erzurum.
- Gür, E., 2007. Çinko Oksit Yarıiletkeninin Yapısal, Optik Ve Elektriksel Karakterizasyon Teknikleriyle İncelenmesi. Doktora tezi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Gür, E., Asıl, H., Çınar, K., Coşkun, C., Tüzemen, S., Meral, K., Onganer, Y., Şerifoğlu, K., 2008. Optical and structural properties of ZnO thin films; effects of high energy electron irradiation and annealing. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 266, 2021–2026.
- Hook, J.R., Haal, H.E., 1999, *Katıhal Fiziği*, S.131
- İlyas, U., Rawat, R.S., Roshan, G., Tan, T.L., Lee, P., Springham, S.V., Zhang, S., Fengji, L., Chen, R., Sun, H.D., 2011. Quenching of surface traps in Mn doped ZnO thin films for enhanced optical transparency. *Applied Surface Science*, 258, 890– 897
- Inamura, Y., Katayama, Y., Utsumi, W. and Funakoshi, K., 2004. *Physical Review Letters*, 93, 015501, <http://www.spring8.or.jp/wkg/BL04B1/solution/langen/wkg/BL04B1/instrument/img/diffraction.jpg> (16/06/2010)
- Isaki, M. and Omi, T. J., 1996. Electrolyte optimization for cathodic growth of zinc oxide films. *Electrochem. Soc.* 143 (1996) L53.
- Janotti, A. and Walle, C. G. V., 2009. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Rep. Prog. Phys.*, 72, 126501, 29pp.

- Janotti, A., 2010. Defects and doping in oxides: What we have learned so far. <http://www.stanford.edu/group/nin-computing/talks/A.Janotti.pdf>
- Kezzab, Z., Medles, M., Miloua, F., Miloua, R., Chiker, F., Benramdane, N., 2008. Experimental Study on Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Prepared By Spray Pyrolysis Technique. *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*, No: 6, 61-65.
- Kılıç, E. ve Yılmaz, H. 2004. *Analitik Kimya*, 490-518, 694-695.
- Kittel, C., 1996, *Introduction to Solid State Physics*, 7th Edition, John Wiley
- Kobayashi, A., Sankey, O.F., Volz, S.M. and Dow, J.D., 1983. Semiempirical tightbinding band structures of wurtzite semiconductors: AlN, CdS, CdSe, ZnS and ZnO. *Phys. Rev. B*, 28 (2), 935-945.
- Koida, T., Chichibu, S.F., Uedono, A., Tsukazaki, A., Kawasaki, M., Sota, T., Segawa, Y., Koinuma, H., 2003. Correlation between the photoluminescence lifetime and defect density in bulk and epitaxial ZnO. *Appl. Phys. Lett.*, 82 (4), 532-534.
- Koz, 2007. Sarp-Samsun Sahil Karayolu Çevresindeki Karayosunu Ve Likenlerde Element Analizi. Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Kumar, V., Singh, R.G., Purohit, L.P. and Mehra, R.M., 2011. Structural, Transport and Optical Properties of Boron-doped Zinc Oxide Nanocrystalline. *J. Mater. Sci. Technol.*, 27(6), 481-488.
- Lee, J. and Tak, Y., 2001. Electrodeposition of ZnO on ITO Electrode by Potential Modulation method. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4 (9) C63-C65
- Lee, S., Chung, J.H., Xinyu, L., Furdyna, J. K. and Kirb B. J., 2009. Ferromagnetic semiconductor GaMnAs. *Materials today*, Cilt 12, Number 4,
- Li, G.R., Qu, D.L., Zhao, W.X., Tong, Y.X., 2007. Electrochemical deposition of (Mn,Co)-codoped ZnO nanorod arrays without any template, *Electrochemistry Communications*, 9, 1661–1666.
- Lincot, D., 2005. Electrodeposition of semiconductors. *Thin Solid Films*, 487, 40.
- Liu, W. K.; Salley, G. M.; Gamelin, D. R., 2005. Spectroscopy of Photovoltaic and Photoconductive Nanocrystalline Co²⁺-doped ZnO Electrodes. *J. Phys. Chem. B*, 109, 14486-14495.
- Look, D.C., Coşkun, C., Claflin, B., Farlow, G.C., 2003. Electrical and optical properties of defects and impurities in ZnO. *Physica B*, 340–342, 32–38
- Lu, Z., Hsu, H.S., Tzeng, Y. and Huang, J.C.A., 2009. Carrier-mediated ferromagnetism in single crystalline Co, Ga...-codoped ZnO films. *Applied Physics Letters*, 94, 15
- Majumdar, S., Chattopadhyay, S., Banerji P., 2009. Electrical characterization of p-ZnO/p-Si heterojunction. *Applied Surface Science*, 255, 6141–6144
- Matsukura, F., Ohno, H., Shen, A. and Sugawara, Y., 1998. Transport properties and origin of ferromagnetism in (Ga,Mn) as. *Phys. Rev.*, B 57, R2037.
- McNorton, R. D. and MacLaren, J. M., 2009. A study of the disordered dilute magnetic semiconductors Zn_{1-x}Cr_xSe and Zn_{1-x}Fe_xSe. *Journal Of Physics: Condensed Matter*, *J. Phys.*, *Condens. Matter*, 21 445803 (6pp).
- Mollar, M., Tortosa, M., Casasu's, R., Marı, B., 2009. Electrodepositing Zn_xMn_yO_z alloys from zinc oxide to manganese oxide. *Microelectronics Journal*, 40, 276–279

- Nadarajah, A. and Könenkamp, R., 2010. Dilute magnetic semiconductors from electrodeposited ZnO nanowires. *Phys. Status Solidi B*, 248, No. 2, 334–338.
- Norton, D.P., Heo, Y.W., Ivill, M.P., Ip, K., Pearton, S.J., Chisholm, M.F., Steiner, T., 2004. ZnO: growth, doping and processing. *Materialstoday*, 34–40.
- Ochsenbein, S. T., Feng, Y., Whitaker, K. M., Badaeva, E., Liu, W. K., Li, X., Gamelin D. R., 2009. Charge-controlled magnetism in colloidal doped semiconductor nanocrystals. *Nature Nanotechnology*, 4, 681 – 687.
- Ohno, H., Chiba, D., Matsukura, F., Omiya, T., Abe, E., Dietl, T., Ohno, Y. and Ohtani, K., 2000. Electric-field control of ferromagnetism, *Letters to Nature*, 944-946
- Özgür, Ü., Aliyov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S.-J. Morkoç, H., 2005. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98, 041301.
- Öztürk, İ. İ., 2006. Koordinasyon bileşiklerinin kimyası. Namık Kemal Üniversitesi. Ders notları.
- Pan, F., Song, C., Liu, X.J., Yang, Y.C., Zeng, F., 2008. Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films. *Materials Science and Engineering*, R 62 1–35.
- Pei, G., Xia C., Wu, F., Xua, J., 2009. Absence of room-temperature ferromagnetism in Al-codoped Zn_{0.95}Co_{0.05}O nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, 467 539–542.
- Quaas, M., Eggs, C., Wulff, H., 1998. Structural studies of ITO thin films with the Rietveld method. *Thin Solid Films*, 332, 277-281.
- Ramanathan, V., Russell, L., Liu, C. H. and Meyers, P. V., 1988. Indoor stability tests on CdS/CdTe/ZnTe *n-i-p* submodules. AMETEK Applied Materials Laboratory, 352 Gods Hall Drive, Harleysville, PA, 19438.
- Rosenberg, H. M., 2000. *The Solid State*, Oxford University
- Sağlam, M. and Ateş, A. 2007. *Yarıiletken Fizikine Giriş*, 150.
- Sato, K. and Yoshida, H. K. 2002a. Ab initio Study on the Magnetism in ZnO, ZnS, ZnSe and ZnTe Based Diluted Magnetic Semiconductors, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 229, No. 2, 673–680,
- Sato, K. and Yoshida, H. K., 2002b. First principles materials design for semiconductor spintronics. *Semicond. Sci. Technol.*, 17, 367–376.
- Sebastian, K.C., Chawda, M., Jonny, L., Bodas, D., 2010. Structural, magnetic and optical studies of (Zn_{0.90}Co_{0.05}Ni_{0.05}O) DMS. *Materials Letters*, 64, 2269–2272.
- Serway, R.A., 1996. *Physics*, 629, 857-858
- Skoog, D. A., Holler, J. F., Timoty, N. A., 1992. *Principles Of Instrumental Sons*, New York, USA.
- Song, C., Zeng, F., Geng, K.W., Wang, X.B., Shen, Y.X., Pan, F., 2007. The magnetic properties of Co-doped ZnO diluted magnetic insulator films prepared by direct current reactive magnetron co-sputtering. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 309, 25–30
- Şahin, T., 2006. Elektrodepozisyon Tekniğiyle Üretilen Co ve CoFe Filmlerin, Yapısal ve Manyetodirenç Özelliklerinin İncelenmesi. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi. Balıkesir.
- Şişman, İ. and Demir, Ü., 2011. Electrochemical growth and characterization of size-quantized CdTe thin films grown by underpotential Deposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 651, 222–227.

- Şişman, İ., 2006. CdS, CdSe ve CdTe Bileşik Yarıiletken İnce Filmlerinin Aynı Çözeltiden Elektrokimyasal Olarak Au(111) Elektrodu Üzerinde Büyütülmesi ve AFM, STM, XRD ve UV-VIS Spektroskopisi İle Karakterizasyonu, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi. Erzurum.
- Tekmen, S., 2012. ZnO aktif tabanlı heteroeklemlerin oluşturulması ve karakterizasyonu. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi. Erzurum.
- Tekmen, S., Gür, E, Asıl, H., Çınar, K., Coşkun, C., Tüzemen, S., 2010. Structural, optical and electrical properties of *n*-ZnO/*p*-GaAs heterojunction. Phys. Status Solidi A, 207, No. 6, 1464–1467
- Tortosa, M., Mollar, M. and Marí, B., 2008. Synthesis and structural studies of Diluted Magnetic Semiconductors by electrodeposition. Physica Status Solidi (c), 5, No. 11, 3467–3470
- Touat, S.A., Litimein, F., Tadjer, A., Bouhaf, B., 2010. The spineffectin zinc blende Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te and Zn_{0,5}Mn_{0,5}Te diluted magnetic semiconductors. FP-LAPW study, Physica B, 405 625–631.
- Turton, R., 2007. Katıların Fiziği, 124-125, 141-142.
- Wang, X., Zhu, L., Zhang, L., Jiang, J., Yang, Z., Ye, Z., He, B., 2011. Properties of Ni doped and Ni–Ga co-doped ZnO thin films prepared by Pulsed laser Deposition. Journal of Alloys and Compounds, 509, 3282–3285.
- Wang, X., Zhu, L., Zhang, L., Jiang, J., Yang, Z., Ye, Z., He, B., 2011. Properties of Ni doped and Ni–Ga co-doped ZnO thin films prepared by Pulsed laser Deposition. Journal of Alloys and Compounds, 509, 3282–3285.
- Wang, X., Zheng, R., Liu, Z., Pui, H.H., Xu, J., and Ringer, S. P., 2008. Structural, optical and magnetic properties of Co-doped ZnO nanorods with hidden secondary phases. Nanotechnology, 19, 455702 (8pp).
- Weng, J., 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, 478, 25– 29.
- Xu, L., Li, X., 2010. Influence of Fe-doping on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol–gel Method. Journal of Crystal Growth, 312, 851–855
- Yıldırım, B., 2007. Al_{0,52}Ga_{0,48}N Schottky Fotodedektör Yapının Optiksel ve Yüzeysel Özellikleri.Yüksek Lisans Tezi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Yıldırım, M. A., 2010. Sılar tekniği ile büyütülen ZnO Ve CdO ince filmlerinin karakterizasyonu ve sandviç yapılarda kullanılması. Doktora Tezi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Yu, M., Qiu, H., Chen, X., Liu, H., 2010. Magnetic, magnetoresistance and electrical transport properties of Ni and Al co-doped ZnO films grown on glass substrates by direct current magnetron co-sputtering. Materials Chemistry and Physics, 120, 571–575
- Zhang, C.Y., 2007. The influence of post-growth annealing on optical and electrical properties of p-type ZnO films. Materials Science in Semiconductor Processing, 10, 215–221.
- Zhang, Y., Wu, L., Li, H., Xu, J., Han, L., Wang, B., Tuo, Z., Xie, E., 2009. Influence of Fe doping on the optical property of ZnO films. Journal of Alloys and Compounds, 473, 319–322.

- Zhang, Y.J., Zhang, Y., Yang, J.H., Yang, L.L., 2007. Effect of crystallinity on the ultraviolet laser emissions of ZnO fabricated by electrochemical deposition. *Superlattices and Microstructures*, 41, 1–6.
- Zhang, R. and Kerr, L.L., 2007. A simple method for systematically controlling ZnO crystal size and growth orientation. *Journal of Solid State Chemistry*, 180, 988–994
- Zhou, S., Potzger, K., Xu, Q., Talut, G., Lorenz, M., Skorupa, W., Helm, M., Fassbender, J., Grundmann, M., Schmidt, H., 2009. Ferromagnetic transition metal implanted ZnO: A diluted magnetic semiconductor. *Vacuum*, 83, S13–S19
- Zhu, H. C., Shan, X. D., Liu, Y. X., Gao, J. Y., Zhang, X. Z., Zhang, J. M., Wang, P.W., Hou, Y. M. and Yu, D. P., 2010. Effects of annealing on the ferromagnetism and photoluminescence of Cu-doped ZnO nanowires. *Journal of Physics Condensed Matter*, 22 016002 (10pp)

http://tr.wikipedia.org/wiki/Atomik_kuvvet_mikroskobu

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Erzurum'da doğan Harun GÜNEY; ilk, orta, lise ve üniversite eğitimini Erzurum'da tamamladı. 2003 yılında Erzurum Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünden mezun oldu. Yüksek lisansını da aynı ilde Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda yapan Harun GÜNEY 2006 yılında yüksek lisans tez çalışmasını bitirdi. 2007 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda doktora çalışmalarını yürütmektedir. 2009 yılından günümüze Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.