

**ZnO AKTİF TABANLI HETEROEKLEMLERİN
OLUŞTURULMASI VE KARAKTERİZASYONU**

Süleyman TEKMEN

Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN

2012

Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

**ZnO AKTİF TABANLI HETEROEKLEMLERİN
OLUŞTURULMASI VE KARAKTERİZASYONU**

Süleyman TEKMEK

FİZİK ANABİLİM DALI

ERZURUM

2012

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

ZnO AKTİF TABANLI HETEROEKLEMLERİN
OLUŞTURULMASI VE KARAKTERİZASYONU

Danışman: Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN danışmanlığında, Süleyman TEKMEYEN tarafından hazırlanan bu çalışma 20/06/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak ~~oybirliği/oy~~ **çokluğu** (.../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN

İmza:

Üye : Prof. Dr. Yavuz ONGANER

İmza:

Üye : Prof. Dr. Rıdvan KARAPINAR

İmza:

Üye : Prof. Dr. Cevdet COŞKUN

İmza:

Üye : Doç. Dr. Şakir AYDOĞAN

İmza:

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU

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

Doktora Tezi

ZnO AKTİF TABANLI HETEROEKLEMLERİN OLUŞTURULMASI VE KARAKTERİZASYONU

Süleyman TEKMEK

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN

Bu çalışmada ilk olarak elektrokimyasal büyütme yöntemiyle ZnO ince film farklı alttaşlar üzerine büyütülmüştür. En uygun büyütme potansiyelin bulmak için çeşitli büyütme potansiyeleri uygulandı. Büyütme potansiyelinin -0,9 V ile -1,2 V arasında geniş bir aralıkta olduğu gözlemlendi. Alttaş olarak n(p)-Si, p-GaAs ve n-ITO kullanıldı. XRD ölçümlerinden ZnO numunelerinin 002 tercihli yöneliminde büyüdükleri gözlemlendi. Ayrıca tüm numunelerde örgü sabitlerinde bir artış gözlemlendi. I-V karakteristikleri heteroeklemlerin diyot gibi doğrultucu davranış gösterdiği görüldü. İkinci olarak Na, Mg ve Sb katkı atomları kullanılarak p-tipi ZnO ince film elde etme çalışmaları yapıldı. Hall ölçümleri katkılı filmlerin p-tipi özellik gösterdiğini doğruladı. Elde edilen p-ZnO ince filmlerinin taşıyıcı yoğunluğu 10^{17}cm^{-3} en düşük özdirenç değeri 0,023 Ωcm ve en yüksek mobilite $2760 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ olarak hesaplandı. Son olarak elde edilen katkılı ve katkısız ZnO aktif tabanlı heteroeklemlerin elektrolüminesans (EL) karakteristikleri incelendi. EL karakterinden 450-500nm aralığında baskın emisyon pikleri gözlemlendi. Katkı atomlarının EL karakteristiğine etkisi açık bir şekilde gözlemlendi. Katkılamaya bağlı olarak bazı emisyon piklerind azalma meydana gelirken bazılarında artış gözlemlendi.

2012, 159 sayfa

Anahtar Kelimeler: ZnO, Heteroeklem, katkılama, elektrolüminesans.

ABSTRACT

Doctorate Thesis

FORMATION AND CHARACTERIZATION OF ZnO ACTIVE LAYERED HETEROJUNCTIONS

Süleyman TEKME

Atatürk University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN

In this study first, ZnO thin films were deposited on various substrates via electrochemical deposition. Different growth potentials were applied in order to find out the optimum growth potential. It was observed that the growth potential was ranging from -0,9 V to -1,2 V. n(p)-Si, p-GaAs, and n-ITO were used as substrates. Form XRD results, it was found out that the ZnO thin films were grown in the peered direction of 002. Additionally, an increase in the lattice parameters of all samples was observed. From the I-V measurements it was found that heterojunctions had a diode-like rectifying behavior. Secondly, researches on p-ZnO were carried out using Na, Mg, and Sb dopants. Hall measurement confirmed the p-type conductivity of doped ZnO thin films. The carrier concentration of doped films was about 10^{17} cm^{-3} , the lowest resistivity of 0,023 Ωcm , and the highest mobility of 2760 cm^2/Vs were calculated. Finally, electroluminescence characteristics of doped and nominally undoped active layered ZnO heterojunctions were investigated. The dominant EL emission was observed between 400nm and 450nm. The effects of dopants on EL emission were obviously observed. Depending on doing, it was found that there was an increase in some emission peak while a decrease in other ones.

2012, 159 pages

Keywords: ZnO, Heterojunction, doping, electroluminescence.

TEŞEKKÜR

Bu doktora tezi Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünde yapılmıştır.

Bu tezin hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Sebahatin TÜZEMEN'ne teşekkür ederim. Çalışmalarımında danıştığım Sayın Prof. Dr. Cevdet COŞKUN, Sayın Prof. Dr. Yavuz ONGANER, Sayın Yrd. Doç. Dr. Emre GÜR ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Kadem MERAL'e teşekkür ederim. XRD ölçümlerin alınmasında yardımcı olan Mühendislik Fakültesi çalışanlarına çok teşekkür ederim. Ayrıca başta bölüm başkanı Sayın Prof. Dr. Abdülmecit TÜRÜT yardımlarını esirgemeyen Fizik bölümü öğretim elemanlarına teşekkür ederim.

Süleyman TEKMEK

Mayıs 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. ZnO	3
2.1.1. Çinko oksit'in kristal yapıları	7
2.1.2. Örgü parametreleri	7
2.1.3. Termal iletkenlik	8
2.1.4. Katkılandırılmamış ZnO'nun elektriksel özellikleri	8
2.1.5. Düşük alanda iletim	9
2.1.6. Yüksek alanda iletim	11
2.1.7. Büyütme	12
2.1.7a. Bulk büyütme	12
2.1.7b. Epitaksiyal büyütme	13
2.1.8. Optik özellikler	13
2.1.9. Katkılama	14
2.1.9.a. N-tipi katkılama	16
2.1.9.b. P-tipi katkılama	16
2.1.10. ZnO ve alaşımları	17
2.1.11. Bant aralığı modifikasyonu veya mühendisliği	18
2.1.12. Heteroyapılı cihazlar	19
2.1.13. Kusurlar	19
2.2. Oksitler ve Yarıiletkenler	21
2.2.1. Bir yarıiletkenin elektrokimyasal özellikleri	22
2.2.1.a. Bir yarıiletkenin bant modeli	22

2.2.1.b. Yarıiletken-elektrolit kontak	24
2.2.1.c. Bant aralığı ve yüzey durumları	27
2.2.1.d. Akım-potansiyel eğrileri	28
2.2.1.e. Uzay yükü sığası	31
2.3. Lüminesans	32
2.3.1. Bantlar arası lüminesans	37
2.3.2. Direkt bant aralıklı yarıiletkenler	38
2.3.3. İndirekt bant aralıklı yarıiletkenler	38
2.3.4. Fotolüminesans	39
2.3.5. Elektrolüminesans (EL)	42
2.4. PN eklem diyot	44
2.4.1. Beslelenmemiş PN eklemi	46
2.4.2. Beslelenmiş PN eklemi	55
2.4.3. Akım-gerilim karakteristiği	58
2.5. Heteroeklem Devre Elemanları	59
2.5.1. Heteroeklem kavramı	59
2.5.2. Enerji bant diyagramı	61
3. MATERYAL ve YÖNTEMLER.....	67
3.1. Çevrimsel Voltametri (Cyclic Voltammetry)	67
3.1.1. Elektronegatiflik	67
3.1.2. Elektrot reaksiyonları	68
3.1.3. Elektron transferi ve enerji seviyeleri	69
3.1.4. Çevrimsel voltametri (CV)'nin temelleri	70
3.1.5. Çift kimyasal reaksiyonların etkisi	77
3.2. Elektrokimyasal büyütme	79
3.2.1. Elektrokimyasal hücreler ve reaksiyonlar	79
3.2.2. Bir elektrokimyasal hücredeki değişkenler	83
3.2.3. ZnO'nun Elektrokimyasal büyütme tekniğiyle elde edilmesi	85
3.3. X-Işını Kırınım Spektroskopisi	86
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	89
4.3. n-ZnO/p-Si Heteroeklemi	99
4.4. n-ITO/n-ZnO Heteroeklemi	107

4.5. p-GaAs/n-ZnO Heteroeklemi.....	110
4.6. Katkılama.....	116
4.6.1. Na katkılı ZnO numuneler	116
4.6.2. Mg katkılı ZnO numuneler	117
4.6.3. Sb katkılı ZnO:Sb numuneler.....	117
4.7.1. n-Si/n-ZnO heteroeklemi	119
4.7.2. p-Si/n-ZnO heteroeklemi	120
4.7.3. p-GaAs/n-ZnO heteroeklemi.....	121
4.7.4. n-ITO/p(n)-ZnO heteroeklemi.....	123
4.8. I-V Karakteristikleri	130
5. SONUÇ ve TARTIŞMA.....	133
5.1. Yapısal Karakterizasyon.....	133
5.1.1 Si üzerine büyütülen ZnO ince filmlerin yapısal parametreleri.....	133
5.2. Katkılama.....	140
5.3. Elektrolüminesans Sonuçları.....	140
5.3.1. n-ZnO/n-Si heteroeklemi	140
5.3.2. n-ZnO/p-Si heteroeklemi	142
5.3.3. p-GaAs/n-ZnO heteroeklemi.....	145
5.3.4. p(n)-ZnO/n-ITOheteroeklemi.....	147
KAYNAKLAR.....	154
ÖZGEÇMİŞ.....	160

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

λ	Gelen X-Işının Dalga Boyu
ω	Açısal Frekans
τ	Durulma Süresi
ϕ	İş Fonksiyonu
ϵ	Nisbi Dielektrik Sabiti
ρ	Özdirenç
θ	X-Işının Yüzeye Gelme Açısı
ϵ_0	Boşluğun Elektriksel Geçirgenliği
τ_{NR}	Işımasız Yaşam Süresi
τ_R	Işımalı Yaşam Süresi
$\Delta\phi$	Galvani Potansiyeli
ΔE_C	İletkenlik Bandındaki Süreksizlik
ΔE_V	Valans Bandındaki Süreksizlik
μ	Taşıyıcı Mobilitesi
μ_H	Hall Mobilitesi
μ_{Zn}	Çinkonun Kimyasal Potansiyeli
A	Elektrot Alanı
a,b,c	Örgü Parametreleri
c	Kusur Konsantrasyonu
C	Sığa
d	Ardışık Atom Yüzeyleri Arasındaki Mesafe
D	Difüzyon Katsayısı
D_{ox}	Elektrolit İçindeki Boş Enerji Seviyesi Yoğunluğu
D_{red}	Elektrolitte İşgal Edilmiş Hal Yoğunluğu
e	Birim Elektriksel Yük
E_F	Fermi Seviyesi
E_g	Yasak Bant Aralığı
E_{pa}	Anodik Potansiyel Piki

E_{pc}	Katodik Potansiyel
F	Faraday Sabiti
$f(E)$	Fermi Dirac Dağılım Fonksiyonu
h	Planck Sabiti
I	Akım
i_{pa}	Anodik Akım Piki
i_{pc}	Katodik Akım Piki
k	Dalga Sayısı
k_B	Boltzmann Sabiti
l	Plakalar Arası Mesafe
l_{no}	Beslem Yokken N-Tipi Malzemede Oluşan Deplasyon Bölge Genişliği
l_{po}	Beslem Yokken P-Tipi Malzemede Oluşan Deplasyon Bölge Genişliği
m^*	Etkin Kütle
m_e^*	Elektronun Etkin Kütlesi
m_h^*	Holün Etkin Kütlesi
n	Serbest Taşıyıcı Konsantrasyonu
N_a	Aseptör Konsantrasyonu
N_d	Donor Konsantrasyonu
N_{sites}	Kristaldeki Örgü Sayısı
N_{Zn}	Çinko Atomu Örgüsüne Yerleşmiş Azot Atomu
O_i	Arayer Oksijen Atomu
Q	Toplam Yük
R_H	Hall Sabiti
r_H	Saçılma Faktörü
T	Sıcaklık
V	Gerilim
v	Potansiyel Tarama Hızı
V_a	Diyot Eklemine Uygulanan Beslem
V_O	Oksijen Boşluğu
V_{Zn}	Çinko Boşluğu
Zn_i	Arayer Çinko Atomu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. 1,5 MeV büyüklüğünde radyasyona maruz bırakılmış ZnO numunesi için mobilitenin zamana bağlı değişimini göstermektedir.....	5
Şekil 2.2. ZnO için muhtemel kristal yapıları*	7
Şekil 2.3. 300 K'de elektrik alan değişimine karşın ZnO ve GaN için sürüklenme hızlarının değişimi karşılaştırılmıştır (Özgür et al.)	11
Şekil 2.4. Fermi seviyesine bağlı olarak hesaplanmış nokta kusurlarının oluşum enerjileri.*	20
Şekil 2.5. Asal bir yarıiletkenin band modeli ve enerjilerin belirlenmesi*	23
Şekil 2.6. i-(asal), n (n-katkılı), p (p-katkılı) yarıiletkenlerin bant taslağı.....	24
Şekil 2.7. Yarıiletken-elektrolit kontak çift tabakasında bant bükülmesi ve potansiyel değişim. (A) n-yarıiletken (B) p-yarıiletken	25
Şekil 2.8. Yarıiletken-elektrolit arayüzeyinin kutuplanması (A) n-yarıiletken (B) p-yarıiletken.....	26
Şekil 2.9. Yüksek kusur konsantrasyonlarına sahip bir yarıiletkende (ya da amorf yarıiletkende) elektron enerji durumları ve yüzey durumları*.....	27
Şekil 2.10. n-tipi ve p-tipi bir yarıiletken için akım-potansiyel eğrisi.....	28
Şekil 2.11. Yarıiletken elektrot ile redoks sistem arasındaki yük aktarımı (A) iletkenlik bant işlemi (B) valans bant işlemi	29
Şekil 2.12. Bir katıda meydana gelen lüminesansın genel genel şeması.....	33
Şekil 2.13. Bir atomdaki optik geçişler a) soğurma b) emisyon	34
Şekil 2.14. Direk band yapılı bir yarıiletkende bantlar arası emisyon şeması*	38
Şekil 2.15. Direkt bant yapılı olmayan bir yarıiletkende bantlar arası emisyon şeması*.....	39
Şekil 2.16. a) ν_L frekanslı bir uyarımadan sonra direk bant yapılı bir yarıiletkende meydana gelen foto-lüminesans sırasında meydana gelen işlemlerin şeması	40
Şekil 2.17. Işık yayan bir diyotun bant diyagramı*.....	44
Şekil 2.18. PN eklemi diyodu ve diyodu temsil eden simge.....	45
Şekil 2.19. Bir PN eklemının akım-gerilim karakteristiği	45
Şekil 2.20. Bir PN eklemının valf sıvı mekaniğine göre çalışan valfa benzerliği.....	46

Şekil 2.21. Ayrı ayrı ele alınmış N ve P-tipi bölgelerinde enerji bant diyagramlarının değişimi.....	47
Şekil 2.22. PN eklemi ve bant diyagramı (Sze 1981).....	48
Şekil 2.23. Elektron ve hollerin difüzyonu sonucu deplasyon bölgesinin oluşumu.....	49
Şekil 2.24. Bir PN eklemde yükler (Grove 1967).....	51
Şekil 2.25. Bir PN eklemde elektrik alan (Grove 1967).....	51
Şekil 2.26. Bir PN eklemde potansiyel (Grove 1967).....	52
Şekil 2.27. Bir PN eklemde enerji (Grove 1967).....	52
Şekil 2.28. $V_a=0$ için PN eklemdeki potansiyel.....	57
Şekil 2.29. $V_a>0$ için PN eklemdeki potansiyel.....	57
Şekil 2.30. $V_a<0$ için PN eklemdeki potansiyel.....	57
Şekil 2.31. Düz beslem PN eklemi*.....	59
Şekil 2.32. Si, Ge ve III-V bileşik yarıiletkenlerin enerji bant aralığı (Sze 1981).....	60
Şekil 2.33. A) Ayrık olarak verilmiş iki yarıiletkenin enerji bant diyagramı*.....	62
Şekil 2.34. Tek elektron transfer reaksiyonu (solda)*.....	68
Şekil 2.35. Uygulanan üç farklı potansiyelde bir metaldeki Fermi seviyesinin gösterimi. O türünün indirgenmesinin şekilsel gösterimi (sağda).....	69
Şekil 2.36. Çevrim voltametri için tipik uyarıcı sinyal (0,8 ve -0,2 anahtarlama potansiyelli üçgen şeklindeki dalga).....	71
Şekil 2.37. 1 M KNO_3 içinde 6 mM $K_3Fe(CN)_6$ için çevrim voltamogramı.....	72
Şekil 2.38. Şekil 2.37'teki voltamogram için C-x (konsantrasyon-mesafe) profilleri	75
Şekil 2.39. Elektron transferi sistemi ve çift tabaka.....	78
Şekil 2.40. Tipik elektrokimyasal hücreler*.....	80
Şekil 2.41. Çözeltideki A türünün (a) indirgenme (b) yükseltgemenme işlemi*.....	82
Şekil 2.42. Akım-voltaj eğrilerini elde etmek için kullanılan bir elektrokimyasal hücre.....	83
Şekil 2.43. Basit bir elektrokimya hücre gösterimi.....	84
Şekil 2.44. Büyütme öncesi CV grafiği.....	86
Şekil 2.45. Işının kristal yüzeyinde yansımaları ve paralel ışın demetleri arasındaki yol farkının gösterimi.....	87
Şekil 2.46. Farklı kristal yüzeylerinin gösterimi.....	88
Şekil 4.1. Çizelge 4.1'de büyütme şartları verilen Si1 adlı numunenin XRD grafiği....	90

Şekil 4.2. Çizelge 4.1’de büyütme şartları verilen Si2 adlı numunenin XRD grafiği....	90
Şekil 4.3. Çizelge 4.1’de büyütme şartları verilen Si3 adlı numunenin XRD grafiği....	91
Şekil 4.4. Çizelge 4.1’de büyütme şartları verilen Si4 adlı numunenin XRD grafiği....	91
Şekil 4.5. Çizelge 4.1’de büyütme şartları verilen Si5 adlı numunenin XRD grafiği....	92
Şekil 4.6. Çizelge 4.1’de büyütme şartları verilen Si6 adlı numunenin XRD grafiği....	92
Şekil 4.7. Çizelge 4.1’de büyütme şartları verilen Si7 adlı numunenin XRD grafiği....	93
Şekil 4.8. Elektrokimyasal yolla p-Si üzerine büyütülmüş ZnO tek kristalinin XRD grafiği.....	94
Şekil 4.9. Çizelge 4.2’de büyütme şartları verilen Si8 adlı numunenin XRD grafiği....	95
Şekil 4.10. Çizelge 4.2’de büyütme şartları verilen Si9 adlı numunenin XRD grafiği..	95
Şekil 4.11. Çizelge 4.2’de büyütme şartları verilen Si10 adlı numunenin XRD grafiği	96
Şekil 4.12. Çizelge 4.2’de büyütme şartları verilen Si11 adlı numunenin XRD grafiği	96
Şekil 4.13. Çizelge 4.2’de büyütme şartları verilen Si8 adlı numunenin yarı-logaritmik I-V grafiği.....	97
Şekil 4.14. Çizelge 4.2’de büyütme şartları verilen Si8 adlı numunenin liner I-V grafiği.....	98
Şekil 4.15. Çizelge 4.2’de şartları verilen Si8 adlı numunenin yarı-logaritmik ters ve düz beslem akımlarının gösterimi	98
Şekil 4.16. ZnO ince film XRD grafiği	100
Şekil 4.17. p-Si/n-ZnO heteroeklemlerine ait lin-log I-V karakteristiği	100
Şekil 4.18. p-Si/n-ZnO heteroekleminin liner I-V karakteristiği	101
Şekil 4.19. p-Si/n-ZnO heteroekleminin düz beslem ve ters beslem akımları.....	101
Şekil 4.20. ZnO ince film XRD grafiği	102
Şekil 4.21. p-Si/n-ZnO heteroekleminin ait lin-log I-V karakteristiği	103
Şekil 4.22. p-Si/n-ZnO heteroekleminin liner I-V karakteristiği	103
Şekil 4.23. p-Si/n-ZnO heteroekleminin düz beslem ve ters beslem akımları (D)	104
Şekil 4.24. Çizelge 4.5’te büyütme şartları verilen ZnO ince film XRD grafiği	105
Şekil 4.25. Çizelge 4.5’te büyütme şartları p-Si/n-ZnO heteroeklemine ait lin-log I-V karakteristiği.....	105
Şekil 4.26. Çizelge 4.5’te büyütme şartları verilen p-Si/n-ZnO heteroeklemine ait liner I-V karakteristiği	106

Şekil 4.27. Çizelge 4.5'te büyütme şartları verilen p-Si/n-ZnO heteroeklemine ait düz beslem ve ters beslem akımları	106
Şekil 4.28. Çizelge 4.5'te büyütme şartları verilen ZnO ince film XRD grafiği	108
Şekil 4.29. Çizelge 4.5'te büyütme şartları verilen p-Si/n-ZnO heteroeklemine ait lin-log I-V karakteristiği.....	108
Şekil 4.30. Çizelge 4.5'te büyütme şartları verilen p-Si/n-ZnO heteroeklemine ait liner I-V karakteristiği	109
Şekil 4.31. Çizelge 4.5'te büyütme şartları verilen p-Si/n-ZnO heteroeklemine ait düz beslem ve ters beslem akımları	109
Şekil 4.32. ZnO ince film XRD karakteristiği	110
Şekil 4.33. Çizelge 4.5'te büyütme şartları verilen p-Si/n-ZnO heteroeklemine ait lin-log I-V karakteristiği.....	111
Şekil 4.34. Çizelge 4.5'te büyütme şartları verilen p-Si/n-ZnO heteroeklemine ait liner I-V karakteristiği	111
Şekil 4.35. Çizelge 4.5'te büyütme şartları verilen p-Si/n-ZnO heteroeklemine ait ters ve düz beslem akımları	112
Şekil 4.36. p-GaAs altlı malzeme üzerine büyütülen n-ZnO ince filmine ait XRD karakteristiği.....	113
Şekil 4.37. p-GaAs/n-ZnO heteroeklemine lin-log I-V karakteristiği.....	113
Şekil 4.38. p-GaAs/n-ZnO heteroeklemine ait ters ve liner I-V karakteristiği	114
Şekil 4.39. p-GaAs/n-ZnO heteroeklemine ait ters ve düz beslem akımları.....	114
Şekil 4.40. Destekleyici elektrolit olarak 0,1 M LiClO ₄ ve çinko kaynağı olarak 0,05 M Zn(ClO ₄) ₂ bileşiği kullanılarak 3600 s boyunca -1 V büyütme gerilimi altında elde edilen n-Si/n-ZnO heteroeklemine ait EL grafiği.....	119
Şekil 4.41. Destekleyici elektrolit olarak 0,1 M LiClO ₄ ve çinko kaynağı olarak 0,05 M Zn(ClO ₄) ₂ bileşiği kullanılarak 3600 s boyunca -1,2 V büyütme gerilimi altında elde edilen n-Si/n-ZnO heteroeklemine ait EL grafiği.....	119
Şekil 4.42. Destekleyici elektrolit olarak 0,1 M LiClO ₄ ve çinko kaynağı olarak 0,05 M Zn(ClO ₄) ₂ bileşiği kullanılarak 3600 s boyunca -0,9 V büyütme gerilimi altında elde edilen p-Si/n-ZnO heteroeklemine ait EL grafiği.....	120

- Şekil 4.43.** Destekleyici elektrolit olarak 0,1 M LiClO₄ ve çinko kaynağı olarak 0,05 M Zn(ClO₄)₂ bileşiği kullanılarak 3600 s boyunca -1,1 V büyütme gerilimi altında elde edilen p-Si/n-ZnO heteroeklemine ait EL grafiği..... 120
- Şekil 4.44.** Destekleyici elektrolit olarak 0,1 M LiClO₄ ve çinko kaynağı olarak 0,05 M Zn(ClO₄)₂ bileşiği kullanılarak 3600 s boyunca -1,2 V büyütme gerilimi altında elde edilen p-Si/n-ZnO heteroeklemine ait EL grafiği..... 121
- Şekil 4.45.** Destekleyici elektrolit olarak 0,1 M LiClO₄ ve çinko kaynağı olarak 0,05 M Zn(ClO₄)₂ bileşiği kullanılarak 3600 s boyunca -0,9 V büyütme gerilimi altında elde edilen p-GaAs/n-ZnO heteroeklemine ait EL grafiği 121
- Şekil 4.46.** Destekleyici elektrolit olarak 0,1 M LiClO₄ ve çinko kaynağı olarak 0,05 M Zn(ClO₄)₂ bileşiği kullanılarak 3600 s boyunca -1 V büyütme gerilimi altında elde edilen p-GaAs/n-ZnO heteroeklemine ait EL grafiği 122
- Şekil 4.47.** Destekleyici elektrolit olarak 0,1 M LiClO₄ ve çinko kaynağı olarak 0,05 M Zn(ClO₄)₂ bileşiği kullanılarak 3600 s boyunca -1,1 V büyütme gerilimi altında elde edilen p-GaAs/n-ZnO heteroeklemine ait EL grafiği 122
- Şekil 4.48.** Destekleyici elektrolit olarak 0,1 M LiClO₄ ve çinko kaynağı olarak 0,05 M Zn(ClO₄)₂ bileşiği kullanılarak 3600 s boyunca -1,2 V büyütme gerilimi altında elde edilen p-GaAs/n-ZnO heteroeklemine ait EL grafiği 123
- Şekil 4.49.** Çizelge 4.10'da büyütme şartları verilen n-ITO1/n-ZnO:Na heteroeklemine ait EL grafiği 123
- Şekil 4.50.** Çizelge 4.10'da büyütme şartları verilen n-ITO2/p-ZnO:Na heteroeklemine ait EL grafiği 124
- Şekil 4.51.** Çizelge 4.10'da büyütme şartları verilen n-ITO3/p-ZnO:Na heteroeklemine ait EL grafiği 124
- Şekil 4.52.** Çizelge 4.10'da büyütme şartları verilen n-ITO5/n-ZnO:Na heteroeklemine ait EL grafiği 125
- Şekil 4.53.** Çizelge 4.10'da büyütme şartları verilen n-ITO6/n-ZnO:Na heteroeklemine ait EL grafiği 125
- Şekil 4.54.** Çizelge 4.11'de büyütme şartları verilen n-ITO7/p-ZnO:Mg heteroeklemine ait EL grafiği 126
- Şekil 4.55.** Çizelge 4.11'de büyütme şartları verilen n-ITO8/p-ZnO:Mg heteroeklemine ait EL grafiği 126

Şekil 4.56. Çizelge 4.11’de büyütme şartları verilen n-ITO9/p-ZnO:Mg heteroeklemine ait EL grafiği	127
Şekil 4.57. Çizelge 4.11’de büyütme şartları verilen n-ITO10/n-ZnO:Mg heteroeklemine ait EL grafiği.....	127
Şekil 4.58. Çizelge 4.12’de büyütme şartları verilen n-ITO11/n-ZnO:Sb heteroeklemine ait EL grafiği	128
Şekil 4.59. Çizelge 4.12’de büyütme şartları verilen n-ITO12/p-ZnO:Sb heteroeklemine ait EL grafiği	128
Şekil 4.60. Çizelge 4.12’de büyütme şartları verilen n-ITO13/p-ZnO:Sb heteroeklemine ait EL grafiği	129
Şekil 4.61. Çizelge 4.12’de büyütme şartları verilen n-ITO14/n-ZnO:Sb heteroeklemine ait EL grafiği	129
Şekil 4.62. Çizelge 4.12’de büyütme şartları verilen n-ITO12/n-ZnO:Sb heteroeklemine ait EL grafiği	130
Şekil 4.63. Çizelge 4.10’da büyütme şartları verilen n-ITO2/p-ZnO:Na heteroeklemine ait log-lin I-V grafiği.....	130
Şekil 4.64. Çizelge 4.11’de büyütme şartları verilen n-ITO7/p-ZnO:Mg heteroeklemine ait log-lin I-V grafiği.....	131
Şekil 4.65. Çizelge 4.12’de büyütme şartları verilen n-ITO12/p-ZnO:Sb heteroeklemine ait log-lin I-V grafiği.....	131
Şekil 5.1. Kusur seviyeleri verilmiş ZnO yarıiletkeni enerji bantları.....	141
Şekil 5.2. n-ZnO/n-Si heteroeklemin enerji band diyagramı	142
Şekil 5.3. n-ZnO/p-Si heteroeklemin enerji band diyagramı	144
Şekil 5.4. n-ZnO/p-GaAs heteroeklemin enerji band diyagramı.....	146
Şekil 5.5. p-ZnO/n-ITO heteroeklemin enerji band diyagramı	148
Şekil 5.6. n-ZnO/n-ITO heteroeklemin enerji band diyagramı	149

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. ZnO ile alaşım oluşturan ikili bileşiklerinden bazılarının örgü parametreleri ve bant aralığı enerjileri (Othomo <i>et al.</i> 1999; Makino <i>et al.</i> 2001; Ohtomo <i>et al.</i> 2005; Xu <i>et al.</i> 2008).....	18
Çizelge 4.1. Düşük potansiyel değişimleri altında p-Si üzerine büyütülen n-ZnO ince filmlerin büyütme parametreleri.....	89
Çizelge 4.2. n/p-Si taban malzeme üzerine büyütülen n-ZnO ince filmlerin büyütme parametreleri.....	94
Çizelge 4.3. ZnO ince film büyütme parametreleri.....	99
Çizelge 4.4. p-Si taban malzeme üzerine büyütülen n-ZnO ince filmlerin büyütme parametreleri	102
Çizelge 4.5. p-Si taban malzeme üzerine büyütülen n-ZnO ince filmlerin büyütme parametreleri	104
Çizelge 4.6. n-ITO altlık malzeme üzerine büyütülen ZnO ince filmin büyütme parametreleri	107
Çizelge 4.7. ZnO ince film büyütme parametreleri.....	110
Çizelge 4.8. p-GaAs taban malzeme üzerine büyütülen n-ZnO ince filmlerin büyütme parametreleri.....	112
Çizelge 4.9. Çeşitli tekniklerle büyütülen ZnO ince filmlerinin ve ECD ile büyütülen filmlerin bazı yapısal karakteristikleri.....	115
Çizelge 4.10. ZnO ve ZnO:Na ince filmlerinin büyütme parametreleri.....	116
Çizelge 4.11. ZnO ve ZnO:Mg ince filmlerinin büyütme parametreleri.....	117
Çizelge 4.12. ZnO ve ZnO:Sb ince filmlerinin büyütme parametreleri	117
Çizelge 4.13. Yukarıda büyütme parametreleri verilen katkılı ZnO ince filmlerinin elektriksel ölçüm sonuçları	118
Çizelge 5.1. ZnO yarıiletkenine ait yapısal parametrelerinin aşağıdaki gibi olduğu rapor edilmiştir (Reynard and Greg)	133
Çizelge 5.2. Büyütme parametreleri Çizelge 4.1'de Si1 adlı ince filminin hesaplanan yapısal sabitleri.....	134

Çizelge 5.3. Büyütme parametreleri Çizelge 4.1’de Si ₂ adlı ince filminin hesaplanan yapısal sabitleri.....	134
Çizelge 5.4. Büyütme parametreleri Çizelge 4.1’de Si ₃ adlı ince filminin hesaplanan yapısal sabitleri.....	135
Çizelge 5.5. Büyütme parametreleri Çizelge 4.1’de Si ₄ adlı ince filminin hesaplanan yapısal sabitleri.....	135
Çizelge 5.6. Büyütme parametreleri Çizelge 4.1’de Si ₅ adlı ince filminin hesaplanan yapısal sabitleri.....	136
Çizelge 5.7. Büyütme parametreleri Çizelge 4.1’de Si ₆ adlı ince filminin hesaplanan yapısal sabitleri.....	136
Çizelge 5.8. Büyütme parametreleri Çizelge 4.1’de Si ₇ adlı ince filminin hesaplanan yapısal sabitleri.....	137
Çizelge 5.9. Büyütme parametreleri Çizelge 4.1’de verilen Si ₈ adlı ince filminin hesaplanan yapısal sabitleri.....	138
Çizelge 5.10. Oluşturulan farklı heteroeklemlerin akım gerilim karakteristiğinden elde edilen sonuçlar.....	139
Çizelge 5.11. EL sonuçları Şekil 4.40 ve 4.41’te gösterilen n-ZnO/n-Si heteroeklemlerinden elde edilen emisyon enerjileri ve bunlara karşılık gelen dalgaboyu.....	140
Çizelge 5.12. -0,9 V büyütme potansiyeli altında elde edilen ZnO/p-Si heteroeklemine ait emisyon piklerine karşılık gelen enerji ve dalgaboyları.....	142
Çizelge 5.13. -1 V büyütme potansiyeli altında elde edilen ZnO/p-Si heteroeklemine ait emisyon piklerine karşılık gelen enerji ve dalgaboyları.....	143
Çizelge 5.14. -1,1 V büyütme potansiyeli altında elde edilen ZnO/p-Si heteroeklemine ait emisyon piklerine karşılık gelen enerji ve dalgaboyları.....	143
Çizelge 5.15. -1,2 V büyütme potansiyeli altında elde edilen ZnO/p-Si heteroeklemine ait emisyon piklerine karşılık gelen enerji ve dalgaboyları.....	143

Çizelge 5.16. -0,9 V büyütme potansiyeli altında elde edilen ZnO/p-GaAs heteroeklemine ait emisyon piklerine karşılık gelen enerji ve dalgalıboyları.....	145
Çizelge 5.17. -1 V büyütme potansiyeli altında elde edilen ZnO/p-GaAs heteroeklemine ait emisyon piklerine karşılık gelen enerji ve dalgalıboyları.....	145
Çizelge 5.18. -1,1 V büyütme potansiyeli altında elde edilen ZnO/p-GaAs heteroeklemine ait emisyon piklerine karşılık gelen enerji ve dalgalıboyları.....	145
Çizelge 5.19. -1,2 V büyütme potansiyeli altında elde edilen ZnO/p-GaAs heteroeklemine ait emisyon piklerine karşılık gelen enerji ve dalgalıboyları.....	146
Çizelge 5.20. Çizelge 4.10'da büyütme şartları verilen Na katkılı ITO1 adlı heteroeklemin EL karakteristiğinde ortaya çıkan pik değerlerine karşılık gelen dalgalıboyları ve enerjiler.....	147
Çizelge 5.21. Çizelge 4.10'da büyütme şartları verilen Na katkılı ITO2 adlı heteroeklemin EL karakteristiğinde ortaya çıkan pik değerlerine karşılık gelen dalgalıboyları ve enerjiler.....	147
Çizelge 5.22. Çizelge 4.10'da büyütme şartları verilen Na katkılı ITO3 adlı heteroeklemin EL karakteristiğinde ortaya çıkan pik değerlerine karşılık gelen dalgalıboyları ve enerjiler.....	147
Çizelge 5.23. Çizelge 4.10'da büyütme şartları verilen Na katkılı ITO5 adlı heteroeklemin EL karakteristiğinde ortaya çıkan pik değerlerine karşılık gelen dalgalıboyları ve enerjiler.....	147
Çizelge 5.24. Çizelge 4.10'da büyütme şartları verilen Na katkılı ITO6 adlı heteroeklemin EL karakteristiğinde ortaya çıkan pik değerlerine karşılık gelen dalgalıboyları ve enerjiler.....	148
Çizelge 5.25. Çizelge 4.11'da büyütme şartları verilen Mg katkılı ITO7 adlı heteroeklemin EL karakteristiğinde ortaya çıkan pik değerlerine karşılık gelen dalgalıboyları ve enerjiler.....	150

Çizelge 5.26. Çizelge 4.11’da büyütme şartları verilen Mg katkılı ITO8 adlı heteroeklemin EL karakteristiğinde ortaya çıkan pik değerlerine karşılık gelen dalgaboyları ve enerjiler.....	150
Çizelge 5.27. Çizelge 4.11’da büyütme şartları verilen Mg katkılı ITO9 adlı heteroeklemin EL karakteristiğinde ortaya çıkan pik değerlerine karşılık gelen dalgaboyları ve enerjiler.....	150
Çizelge 5.28. Çizelge 4.11’da büyütme şartları verilen Mg katkılı ITO10 adlı heteroeklemin EL karakteristiğinde ortaya çıkan pik değerlerine karşılık gelen dalgaboyları ve enerjiler.....	151
Çizelge 5.29. Çizelge 4.12’da büyütme şartları verilen Sb katkılı ITO11 adlı heteroeklemin EL karakteristiğinde ortaya çıkan pik değerlerine karşılık gelen dalgaboyları ve enerjiler.....	151
Çizelge 5.30. Çizelge 4.12’da büyütme şartları verilen Sb katkılı ITO12 adlı heteroeklemin EL karakteristiğinde ortaya çıkan pik değerlerine karşılık gelen dalgaboyları ve enerjiler.....	151
Çizelge 5.31. Çizelge 4.12’da büyütme şartları verilen Sb katkılı ITO13 adlı heteroeklemin EL karakteristiğinde ortaya çıkan pik değerlerine karşılık gelen dalgaboyları ve enerjiler.....	151
Çizelge 5.32. Çizelge 4.12’da büyütme şartları verilen Sb katkılı ITO14 adlı heteroeklemin EL karakteristiğinde ortaya çıkan pik değerlerine karşılık gelen dalgaboyları ve enerjiler.....	152
Çizelge 5.33. Çizelge 4.12’da büyütme şartları verilen Sb katkılı ITO15 adlı heteroeklemin EL karakteristiğinde ortaya çıkan pik değerlerine karşılık gelen dalgaboyları ve enerjiler.....	152

1. GİRİŞ

Optoelektronik cihaz ve tümleşik devrelerle ilgili araştırmalar, uzun mesafelerde iletişimi sağlayan fiber optiğin gelişmesine paralel olarak hızla artmaktadır. Bu devreler ve cihazlar günlük hayatımızda önemli bir rol oynamaktadır. Şimdi, günümüze kadar mikroelektronige temel oluşturan bazı yarıiletkenlere kısaca değinelim.

Si yarıiletkeni mikroelektronik teknolojisinin gelişmesinde çok önemli olmasına rağmen bazı önemli sınırlamalara neden olur. Bu sınırlamalardan biri yarıiletkenin indirek (dolaylı) bant yapısına sahip olmasıdır. Bu, ışık emisyonunun oldukça zayıf ve soğurma sabitinin çok küçük olduğunu ifade eder. İndirek bant yapısından dolayı meydana gelen geçişlerde, momentum korunmadığı için bu tür geçişlere fonon yardımımlı geçişler denir. Bu yüzden değişik materyallere yönelim olmuştur. Yapılan araştırmalar bileşik yarıiletkenlerin istenilen birçok özelliğe sahip olduğunu ortaya çıkardı. Adından da anlaşıldığı gibi bileşik yarıiletkenler periyodik tablonun farklı stnlarındaki elementlerinden meydana gelmişlerdir. Bunlar III-V, II-VI, IV-VI veya IV-IV bileşikleridir. Tarihsel olarak baktığımızda optoelektronik uygulamalarında en çok kullanılan bileşik yarıiletkenler III-V yarıiletkenleridir.

InSb (indiyum antimon) 1950'de keşfedilen ilk III-V yarıiletkenidir. Bu yarıiletkenin önemli bir özelliği kolay bir şekilde sentezlenebilmesidir. Bant aralığı düşük (0,17 eV) olması sayesinde InSb, uzak kızıl ötesi (far infrared) dedektörlerin geliştirilmesinde çok önemli bir paya sahiptir. Ancak, bant aralığının dar olması elektromanyetik spektrumun yüksek frekanslı bölgelerde çalışan cihazların yapımını engellemektedir. Bu yüzden daha geniş bant aralıklı bileşik yarıiletkenlere yönelim olmuştur. GaAs (1,43 eV), InP (1,35 eV) ve GaP (2,1 eV) bunlara örnek olarak verilebilir. GaP'nin bant aralığının elektromanyetik spektrumun görünür bölgesine karşılık gelmesi LED'lerin (light-emitting diode) geliştirilmesinde önemli katkı sağlamıştır. Ancak indirek bant yapısına sahip olması radyatif (ışımlı) geçiş verimini azaltmaktadır. Bununla birlikte belli katkı teknikleriyle radyatif verimin artırılması mümkündür. Si ve Ge ile

karşılaştırıldıklarında GaAs ve InP yüksek mobiliteli elektronlara sahiptir. Bu özellik bunları yüksek hızlarda çalışan devre elemanlarının gelişiminde oldukça önemli hale getirmiştir. Direk bant yapılı olmaları ve sonuç olarak yüksek radyatif verime sahip olmaları sayesinde optoelektronikte oldukça önemli bir yer teşkil ederler. GaAs'nin doğal olarak yarı-yalıtkan özelliğe büyümesi altlık malzeme olarak kullanılmasını sağlamıştır. Bu özellik sayesinde devre elemanları küçültülebilmekte ve çok sayıda devre elemanı çok küçük yer kaplayacak şekilde düzenlenebilmektedir. Teknolojinin gelişmesiyle beraber daha geniş bant aralıklı yarıiletkenlere ihtiyaç duyulmuştur. SiC (2,86 eV), CdO (2,16 eV), ZnSe (2,7 eV) ve ZnO (3,37 eV) bunlara örnek olarak verilebilir (Streetman 2000; Jefferson 2008). Büyütme tekniklerinin geliştirilmesiyle beraber istenilen oranlarda alaşımların hazırlanması sağlanmıştır. Bu sayede uygun bant aralığına sahip yarıiletkenler elde edilebilmektedir. Bu bant modifikasyonu sayesinde elektromanyetik spektrumun geniş bir aralığında çalışan cihazların yapımı mümkün olmaktadır (Bhattacharya 1996). Burada çalışmamız çeşitli nedenlerden dolayı ZnO üzerine yoğunlaşacaktır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. ZnO

ZnO, II. grub elementlerinden olan Zn ve VI. Grub elementlerinden olan O'nun bileşigi olan bir yarıiletkenidir. Her bir bağın bağlanma enerjisi 7,52 eV olup yüksek termal kararlılık sağlar (erime sıcaklığı 2242 K'dir) (Özgür *et al.* 2005). Son zamanlarda ZnO yarıiletkenine büyük bir ilgi doğmuştur. Direk bant yapısına, geniş yasak enerji aralığına ($E_g \approx 3,37$ eV 300 K) sahip olması ve opto-elektronikte geniş uygulama alanı bulması nedeniyle bu ilgi artmaktadır. ZnO oda sıcaklığında 3,37 eV enerjili, direkt bant yapısına sahip geniş bant aralıklı bir yarıiletken olduğu için optik devre elemanları için umut verici bir malzemedir (Moon *et al.* 2004). En geniş uygulamaları lazer diyot (LD) ve LED'lerdir. Çünkü 60 meV'li eksiton ve 15 meV'li bi eksiton'a sahiptir. Bu eksiton özelliklerinin epitaksi ile daha fazla geliştirileceği umulmaktadır. Diğer bir geniş bant aralıklı yarıiletken GaN ($E_g \approx 3,4$ eV 300 K) yeşil, mavi, UV ve beyaz ışık yayan cihazlarda kullanılmaktadır. Bununla birlikte ZnO yarıiletkeninin yüksek kalitede bulk kristalinin elde edilebilmesi ve yüksek eksiton bağlanma enerjisine (≈ 60 meV) sahip olması açısından GaN yarıiletkeninden daha avantajlıdır. ZnO yarıiletkenin büyütülmesinin basitliği düşük maliyetli devre elemanlarının yapımını sağlamıştır. Geniş alanlı tek kristallerinin elde edilmesinde kullanılan seeded vapor phase (SVP) tekniği son birkaç yıldır geliştirilmektedir. Ticari olarak 2 inç alanlı plakalar (waferlar) mevcuttur. Epitaksi tabakaların elde edilmesinde aşağıda teknikler kullanılabilir (Look 2001).

- Molecular Beam Epitaxy (MBE)
- Pulsed Laser Deposition (PLD)
- Laser MBE
- Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)
- Hydride and Chloride Vapor Phase Deposition
- Elektrokimyasal büyütme (Electrochemical Deposition)

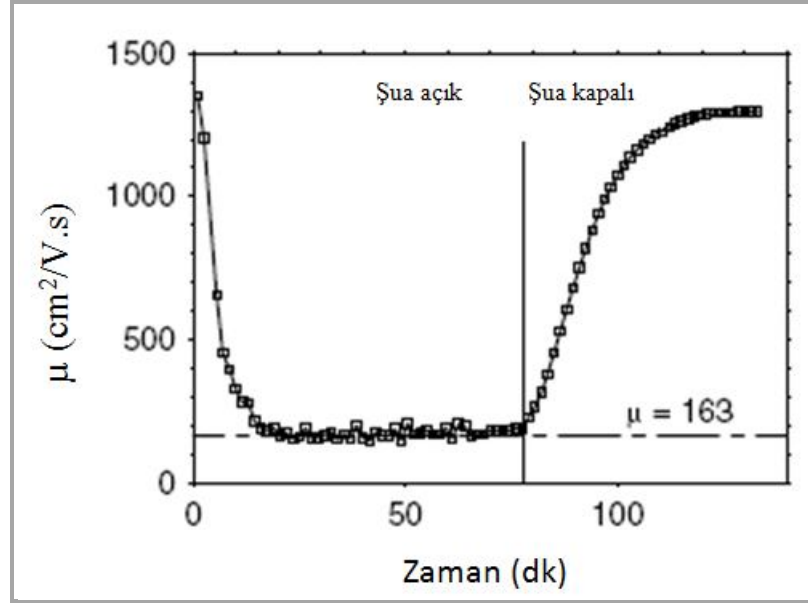
- Rf Magneto Sputtering

Homoepitaksi mümkün olmasına karşın çoğu büyütme heteroepitaksi ile ilgilidir. Genellikle altlık malzeme olarak safir (Al_2O_3) kullanılmaktadır. GaN/ Al_2O_3 ile karşılaştırıldığında ZnO/ Al_2O_3 daha az dislokasyon içerir. Aynı zamanda çinko oksit CaF_2 (Ko *et al.* 2000), Si (Nandi *et al.* 2007), GaAs (Tekmen *et al.* 2000), GaN altlıklar üzerine büyütülebilmektedir. Mavi ışık yayan diyot elde edilmesinde n-ZnO/p-GaN kullanılmaktadır (Özgür *et al.* 2005).

Büyük ZnO altlıklar yapmak mümkündür. Hidrotermal metotla $50 \times 50 \times 25$ mm³ büyüklüğünde, yüksek saflıkta ve şeffaf özellik gösteren tek kristaller başarılı bir şekilde büyütülmüştür (Ohshima *et al.* 2004).

Nispeten düşük sıcaklıklarda (700°C'den düşük) yüksek kalitede ZnO filmleri büyütülebilir. Yüksek eksiton bağlanma enerjisine sahip olmasından dolayı oda sıcaklığında ve daha yüksek sıcaklıklarda yoğun bant kenarı eksiton emisyonu meydana gelir. Çünkü bu değer oda sıcaklığında termal enerjisinin ($k_B T = 25$ meV) yaklaşık 2,4 katıdır. Oda sıcaklığında ve daha yüksek sıcaklıklarda ZnO tabanlı yapılarda meydana gelen lazer emisyonu ile ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Yukarıda anlatılan çinko oksit yarıiletkeninin diğer geniş bant aralıklı yarıiletkenlere tercih edilmesinde başka sebepler de vardır. Bunlara yüksek radyasyona gösterdiği kararlılık (Coşkun *et al.* 2004) ve kimyasal dağlamaya gösterdiği hassasiyet gösterilebilir (Özgür *et al.* 2005).

ZnO numuneleri 100-500K sıcaklık aralığında 2 MeV'lik radyasyona maruz bırakılarak mobilitenin değişimi incelenmiştir. Radyasyon sırasında mobilitenin hızla azaldığı görülmüştür. Radyasyondan sonra sıcaklık belli bir değere düştüğünde mobilitenin eski değerine ulaştığı gözlenmiştir (Şekil 2.1). Buradan mobilitenin değişimine radyasyonun değil sıcaklığın sebep olduğu sonucuna varılmıştır (Coşkun *et al.* 2004).



Şekil 2.1. 1,5 MeV büyüklüğünde radyasyona maruz bırakılmış ZnO numunesi için mobilitenin zamana bağlı değişimini göstermektedir.

Yüksek enerjili elektronlar ($>1,6$ MeV) ZnO kristaline bombardıman edildiğinde akseptör ve donörler oluşur. Yapılan ölçümlerde ZnO yarıiletkeninin Si, GaAs ve GaN yarıiletkenlerine göre radyasyona daha dayanıklı olduğunu gösterilmiştir. Bu yüzden uydu devrelerinde kullanılabilir (Look *et al.* 1999).

ZnO yarıiletkeni oldukça fonksiyonel olmasından dolayı geniş uygulama alanlarına sahiptir. Cihazın fabrikasyonu için dağlama işlemi oldukça önemlidir. ZnO seyreltilmiş HCl ve H_3PO_4 çözeltilerinde kolayca etch (dağlama) edilebilir (Chen *et al.* 2006). ZnO'nun kolaylıkla tüm asid ve alkalilerle etch edilebilmesi küçük boyutlu devre elemanlarının fabrikasyonunu mümkün kılmıştır. Bunlara ilave olarak ZnO yarıiletkeni GaN ile aynı kristal yapıya sahip ve örgü parametreleri birbirine çok yakın olduğu için yüksek kalitede GaN filmlerinin büyütülmesinde altlık olarak kullanılabilir. Şimdiye kadar GaN için altlık olarak örgü uyumsuzluğu az olan birçok materyal önerilmiştir. Örneğin MnO örgü uyumsuzluğu %1,6 (Ito *et al.* 2002), $ScAlMgO_4$ örgü uyumsuzluğu %1,8, Na_2MoO_4 , In_2CdO_4 %1,3 örgü uyumsuzluğuna sahip olup altlık malzeme olarak kullanılabilirler. Bunların arasından aynı kristal simetrisine sahip ve örgü uyumsuzluğu

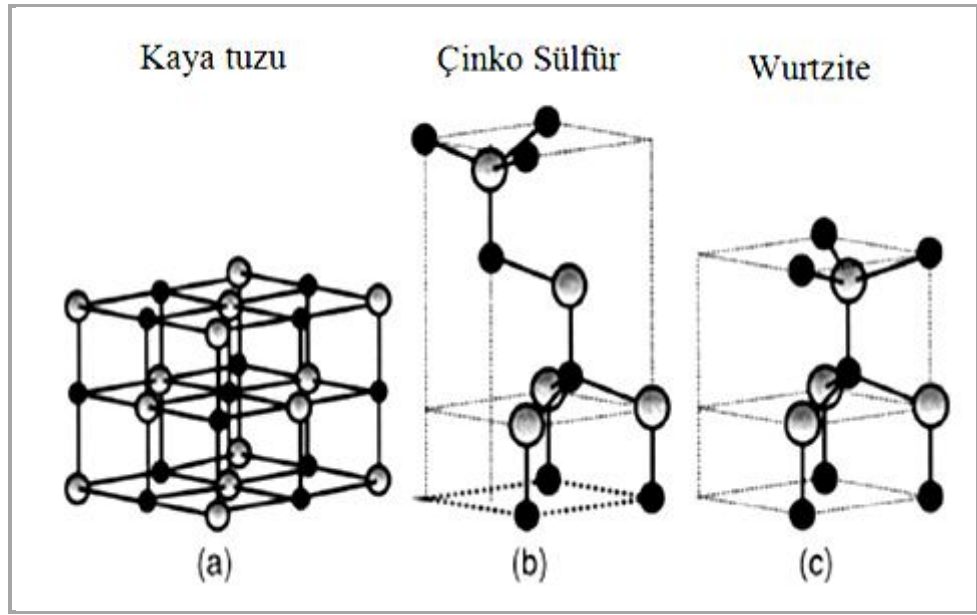
(%1,9 a eksenini, %0,4 c eksenini) düşük olduğundan en uygun altlık malzemenin ZnO olduğu rapor edilmiştir (Kobayashi *et al.* 2006).

Bu avantajlara rağmen ZnO yarıiletkeninin optoelektronik devre elemanları dünyasında baskın olarak kullanılmaya başlamadan önce çözülmesi gereken p-tipi ZnO elde etme probleminin aşılması gerekir. Değişik büyütme teknikleri uygulanmasına ve V. Grup elementlerinden N, P, As ve Sb katkı atomları kullanılmasına rağmen güvenilir kalitede p-tipi ZnO elde edilememiştir. Bu yüzden günümüzde çinko oksitle ilgili çalışmaların büyük çoğunluğu bu konuda yapılmaktadır. Bu problemi çözebilmek ve materyalin özelliklerini kontrol edebilmek için meydana gelen fiziksel olayları iyice anlamak gerekir. Uzun bir süre çalışmalar yapılmasına rağmen ZnO'nun bazı özelliklerinin temeli hala açık değildir. Örneğin katkılandırılmamış ZnO'nun doğal olarak n-tipi büyümesi temelinin hangi kusurlar tarafından oluşturulduğu hala tartışma konusudur. Oksijen boşlukları veya arayer Zn atomları gibi tabii kusurlar, bu n-tipiliğin temeli olarak kabul edilmesine rağmen, hidrojen safsızlıklarının sebep olduğu alternatif bir açıklama önerilmiştir. Bazı araştırmacılar buna oksijen boşluklarının (V_o) ve arayer çinko (Zn_i) atomlarının sebep olduğunu ileri sürerken bazıları da büyütme sırasında kontrol edilemeyen hidrojen safsızlıklarının sebep olduğunu ileri sürmektedir. Büyütme şartlarına bağlı olmaksızın hemen hemen her numunede gözlenen, ZnO'da en iyi bilinen yeşil band lüminesans piki (500-530nm) bazılarında göre iyonize olmuş oksijen atomlarıyla diğerlerine göre bakır safsızlıklarıyla ilgilidir (Özgür *et al.* 2005)

P-tipi ZnO'nun elde edilmesi zor olmasına karşın heteroepitaksi gibi alternatif teknikler kullanılarak p-tipi materyaller üzerine n-tipi aktif ZnO tabakası oluşturulabilmektedir. Heteroyapılar elde etmede p-tipi tabaka görevi yapan NiO, GaN, AlGaIn, SiC, ZnTe, CuO, CdTe vb. materyaller kullanılmaktadır. Özellikle ZnO'nun aktif tabaka görevi yaptığı n-ZnO/p-AlGaIn heteroyapıda yoğun UV emisyonu gözlenmiştir (Özgür *et al.* 2005).

2.1.1. Çinko oksitin kristal yapıları

Her bir çinko iyonu düzgün dörtyüz oluşturacak şekilde dört tane komşu oksijen iyonuna sahiptir. ZnO'da komşu dörtyüzlüler, bir tabakası oksijen diğeri çinko olan iki tabaka oluştururlar. Bu dörtyüzlülerin düzenlenimi, ikili tabakaların oluşumu sırasına bağlı olarak kubik çinko sülfür yapı ya da hekzagonal wurtzite kristal yapıyla sonuçlanır. II-VI ikili bileşik yarıiletkenlerin çoğu ya kubik çinko sülfür ya da hekzagonal wurtzite yapıda kristalleşir. ZnO yarıiletkenin iyonikliği, kovalent ve iyonik yarıiletkenler arasında olan bir yarıiletkenidir. ZnO wurtzite, çinko sülfür ve kaya tuzu kristal yapılarında kristalleşebilmektedir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. ZnO için muhtemel kristal yapıları*

*a) Kübik kaya tuzu b) Kübik çinko sülfür c) Hekzagonal wurtzite

2.1.2. Örgü parametreleri

Örgü parametreleri; iletkenlik bandının minimumunu işgal eden serbest elektron konsantrasyonuna, yabancı atomların konsantrasyonuna, kusurlara, dış zorlamalara

(altlık malzeme tarafından böyle bir zor meydana getirilir) ve sıcaklığa bağı olarak değişir.

Örgü parametreleri X-ışını kırınımı (XRD) tekniği ile doğru bir şekilde ölçülebilir. ZnO doğal olarak hekzagonal wurtzite yapıda kristalleşir. Oda sıcaklığında wurtzite yapı için örgü parametreleri $a=b=3,2479 \text{ \AA}$, $c=5,2042 \text{ \AA}$ 'dur. Yoğunluğu $5,675 \text{ gcm}^{-3}$ 'tür (Klingshirn *et al.* 2010). Oksijenin yüksek elektonegatifliğinden dolayı ZnO yapısındaki O ve Zn, O^{-2} ve Zn^{+2} şeklinde iyonlaşmış olarak göz önüne alınabilir (Phillips 1973). Arayer Zn atomları (Zn_i), oksijen boşlukları (V_o) ve dislokasyonlar örgü parametrelerinin artmasına neden olur. Yüksek basınçlarda ZnO, wurtzite kristal yapıdan kaya tuzu yapısına geçer. Basıncın artırılmasıyla $\sim 10 \text{ GPa}$ değerinde bu geçişin meydana geldiği rapor edilmiştir (Desgreniers 1998). Ayrıca 20 GPa basınç değerine çıkılmasına rağmen güçlü bant kenarı UV emisyonu gözlenmiştir (Chen *et al.* 2005).

2.1.3. Termal iletkenlik

Uygulama açısından termal iletkenlik yüksek güç ve yüksek sıcaklık elektroniğinde oldukça önemlidir. Yarıiletkenlerde ısı transferi genellikle örgü titreşimleri yoluyla meydana gelir. Titreşim, dönme ve elektronik serbestlik derecesinin katkıda bulunduğu kinetik bir özellik olan termal iletkenlik, yüksek güç ve sıcaklıklarda çalışan devre elemanları göz önüne alındığında oldukça önemlidir. Saf kristaller için Debye sıcaklığı üzerinde T^{-1} ile orantılı olan fonon-fonon saçılmaları termal iletkenliği sınırlamaktadır. Isı iletimi baskın olarak fonon-fonon, fonon-kusur, fonon-safsızlık, fonon-kütle değişimi (izotop saçılma) saçılmaları tarafından tayin edilir. ZnO'nun termal iletkenliğinde nokta kusurları önemli rol oynamaktadır.

2.1.4. Katkılandırılmamış ZnO'nun elektriksel özellikleri

Direk ve geniş bant aralığına sahip ZnO, çeşitli elektronik ve optoelektronik uygulamalarıyla büyük bir ilgi toplamıştır. Yüksek kırılma (breakdown) voltajlarına sahip olması ve yüksek elektrik alanlarına dayanıklı olması yüksek sıcaklıklarda düşük

gürültülerde çalışılmasına olanak sağlamıştır. Yeterince düşük elektrik alanlarında elektronların kazandığı enerji termal enerji ile karşılaştırıldığında düşüktür. Bu yüzden düşük alanların elektronların enerji dağılımına etkisi ihmal edilebilir. Saçılma hızı, elektronların dağılım fonksiyonuna bağlı olan elektronların mobilitesini belirlediği için düşük alanlarda elektronların mobiliteleri alandan bağımsız olur. Yani Ohm kanununa uyulur. Elektronların elektrik alandan dolayı kazandığı enerji termal enerjiyle karşılaştırıldığında ihmal edilemeyecek büyüklükte ise elektrik alan değerinin artmasıyla elektronların dağılım fonksiyonları denge durumundan önemli derecede sapar. Örgü sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklardaki elektronlarla karakterize edilen bu elektronlara sıcak (hot) elektronlar denir.

2.1.5. Düşük alanda iletim

Hall etkisi iletim özelliklerini ve epitaksi tabakalarının kalitesini ortaya çıkarmada en çok kullanılan karakterizasyon tekniğidir. Yarıiletken materyallerde taşıyıcı konsantrasyonunu, tipini ve taşıyıcı mobilitesini ortaya çıkarmada yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle geniş sıcaklık aralıklarında (4,2-300 K) Hall ölçümleri safsızlıklar, kusurlar, düzenlilik, saçılma mekanizmaları hakkında kantitatif bilgi sağlar. Hall sabiti ve özdirenç deneysel olarak elde edilebilir. Daha sonra n-tipi yarıiletken için $R_H = r_H / ne$ ve $\mu_H = R_H / \rho$ (n ; serbest elektron konsantrasyonu, e ; birim elektriksel yük μ_H ; Hall mobilitesi, r_H ; saçılma mekanizmalarına bağlı olan saçılma faktörü) gibi elektriksel parametrelerle ilişkilendirilir. Sürüklenme mobilitesi, birim elektrik alan başına ortalama hızdır. Hall mobilitesi ve Hall saçılma faktörü arasında $\mu_H = r_H \mu$ bağıntısı vardır. Hall saçılma faktörü sürüklenme hızını sınırlayan saçılma mekanizmalarının içeriğine bağlıdır. Taşıyıcılar yarıiletken boyunca hareket ettikleri sırada taşıyıcı mobilitesini kontrol eden çeşitli saçılma mekanizmalarına uğrayabilirler. Çeşitli saçılma mekanizmalarını karakterize etmede kullanılan parametre, taşıyıcı yarıiletken boyunca hareket ederken momentumunda meydana gelen değişim hızını belirleyen τ durulma (relaxation) zamanıdır. Saçılma zamanı ve mobilite arasında

$$\mu = q \langle \tau \rangle / m^*$$

bağıntısı vardır. Elektronların etkin kütlesi m^* ; elektronik yük q ; elektronların dağılım fonksiyonu üzerinden ortalama durulma zamanı $\langle \tau \rangle$ 'dir. Çok sayıda saçılma mekanizması söz konusu ise toplam durulma zamanı τ_T Matthiessen bağıntısıyla verilir.

$$\frac{1}{\tau_T} = \sum_i \frac{1}{\tau_i}$$

i elektron bir saçılmaya uğrarken bu saçılma diğer saçılma mekanizmalarından etkilenmediği durumdaki saçılma işlemi temsil eder. III-V yarıiletkenlerinde elektron hareketini kontrol eden önemli saçılma mekanizmaları ZnO için de söz konusudur. Bu saçılma mekanizmaları aşağıda verilmiştir.

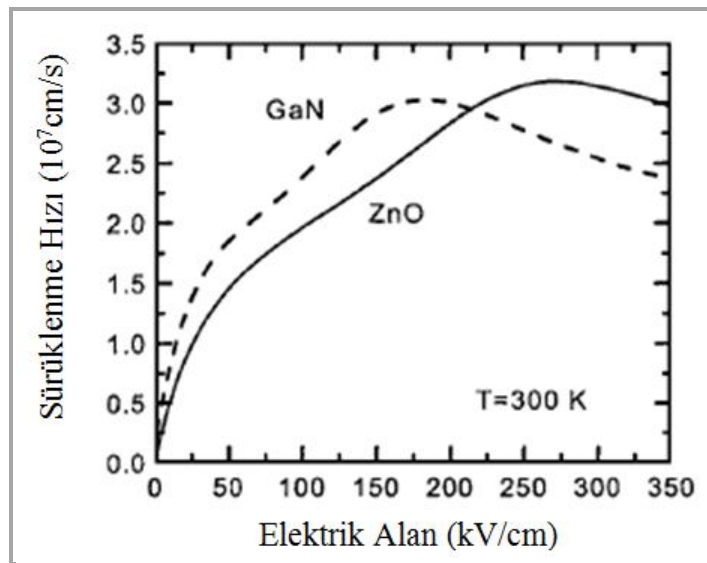
1. İyonize safsızlık saçılması; kusur ya da isteğe bağlı olarak ilave edilen safsızlık atomlarının oluşturduğu yük merkezlerinin Coulomb potansiyelinden dolayı serbest taşıyıcıların saptırıldığı saçılma türüdür.
2. Polar saçılma; polar bir yarıiletkende iyonik bağların doğal yapısından dolayı örgü titreşimlerinden doğan elektriksel polarizasyonun oluşturduğu elektrik alan ile taşıyıcı etkileşiminin olduğu saçılmadır.
3. Pizoelektrik saçılma; zorlardan dolayı meydana gelen elektrik alandan taşıyıcıların sapmasıdır.
4. Eğer kusur ve dislokasyon yoğunluğu büyükse dislokasyon ve kusur saçılmaları da mümkün saçılma mekanizmaları arasında düşünülebilir. N-tipi yarıiletkenlerde akseptör merkezlerinin dislokasyonlarla karşılaştığı yerde iletkenlik elektronları yakalanır. Dislokasyon çizgisi negatif yüklenir ve etrafında bir uzay yükü bölgesi (space charge region) oluşur. Böylece elektronlar bu bölgede dislokasyon saçılmasına uğrar ve mobilite azalır.

Sıcaklığa bağlı taşıyıcı mobilitesinin ve konsantrasyonunun deneysel verileri, materyalin temel parametrelerini ve saçılma mekanizmasını ortaya çıkarmada kullanılır.

Literatürde rapor edilen iletim özelliklerinin büyük çoğunluğu Hall saçılma faktörünü 1 kabul eden Hall etkisi ölçümlerine dayalıdır. Katkılandırılmamış wurtzite yapılı ZnO, asal (intrinsic) ve asal olmayan (extrinsic) kusurlardan dolayı n-tipi büyümektedir. Bunlara genellikle oksijen boşlukları ve arayer Zn atomları örnek olarak gösterilmektedir. Bununla birlikte ZnO içinde hidrojenin pozitif yüklü olduğunu ve n-tipiliğin bundan kaynaklandığını söyleyen araştırmacılar vardır.

2.1.6. Yüksek alanda iletim

Elektrik alanın artmasına karşılık olarak sürüklenme hızı artmaktadır. Kritik bir elektrik alan değerinden sonra vadiler arası saçılmadan dolayı elektrik alan artmasına karşın mobilitede bir azalma meydana gelmektedir. Bu olaya negatif diferansiyel resistans denir. Bununla birlikte elektronun enerji dağılımı ile ilgili incelemeleri elektronun önemli derecede daha yüksek vadiye geçmediğini göstermektedir. Bu yüzden bu azalmanın nedeni merkezi vadinin parabolik olmayışına atfedilmektedir.



Şekil 2.3. 300 K'de elektrik alan değişimine karşın ZnO ve GaN için sürüklenme hızlarının değişimi karşılaştırılmıştır (Özgür *et al.*)

Şekil 2.3'te görüldüğü gibi GaN ve ZnO için pik değerleri arasında yaklaşık 100kV/cm fark vardır. Bunun nedeni elektronların geçtiği ikinci vadinin GaN'de daha düşük enerjiye sahip olmasıdır. Dolayısıyla daha düşük elektrik alanlarında elektronlar yeterli enerjiyi kazanıp ikinci vadiye geçmektedir. Bu da pik değerinin daha düşük alanlarda meydana geleceğini gösterir.

2.1.7. Büyütme

Geniş alanlı ve kalitesi yüksek ZnO kristallerinin büyütülmesi sadece malzeme biliminde değil cihaz uygulamalarında da önemlidir. Genellikle altlık malzeme olarak safir (Al_2O_3) kullanılmaktadır. Bu durumda yüksek dislokasyon yoğunluğundan dolayı ortaya çıkan örgü uyumsuzluğu performansı olumsuz yönde etkilemektedir. Kalitesi yüksek ZnO tek kristaller, verimi yüksek UV ve mavi ışık yayan LED'lerin yapımına olanak sağlar. Homoepitaksi yanında ZnO tek kristal altlıkları üzerinde GaN aktif tabakaları oluşturmak da mümkündür. Bulk büyütme başlıca üç teknikte yapılmaktadır. Bunlar hidrotermal, eriyikten büyütme ve buhar fazı büyütme teknikleridir. Yüksek buhar basıncından dolayı eriyikten büyütme zordur. Buhar fazı tekniğiyle büyütme kontrol edilmesi zor olan bir tekniktir. Bu yüzden uygun olan teknik hidrotermal büyütme tekniğidir. Hidrotermal yolla büyütülen ZnO, c eksenine paralel olarak dilimlenip PL ölçümlerine bakılmıştır. Yapılan ölçümlerde bu numuneler çok keskin pik vermiştir. Bu sonuçlarda kritik bir faktörün, yüzey hazırlaması olduğu bulunmuştur (Suscavage *et al.* 1999).

2.1.7.a. Bulk büyütme

Yüksek kalitede ve düşük maliyetli ZnO yarıiletkenin mevcut oluşu, ZnO teknolojisinin daha fazla gelişmesinde önemli parameterlerinden biridir. Şimdiye kadar safirin yaygın bir şekilde alttaş olarak kullanılmasının sebebi Al'nin ZnO'ya kolayca difüze olmasıdır. Bu durum ZnO iletkenliğini kontrol etmeyi zorlaştırmaktadır (Pecz *et al.* 2006).

ZnO plakaların (wafer) üretiminde en umut verici teknik hidrotermal bulk büyütme tekniğidir. Düşük maliyette ve yüksek verimde geniş plakalar elde edilebilmektedir. ZnO bulk büyütmede kullanılan diğer teknikler; buhar fazı taşınım (VPT), kimyasal taşınım teknikleri, basınç-eriyik ve akı büyütme teknikleri olarak verilebilir. Buhar fazı tekniği, sadece bulk ZnO değil (Klingshirm *et al.* 2010); ZnO nanotel (Huang 2001) ve ince filmlerin (Mofor *et al.* 2008) üretiminde de yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Solvotermal büyütme teknikleri (Ehrentraut 2008) seri üretim anlamında oldukça ilgi çekicidir. Büyüme nispeten düşük sıcaklıklarda ve genellikle normal basınçta meydana gelir. Çözelti, istenilen materyalin çözündüğü bir çözücü içerir. Ana materyalin çözünürlüğü sıcaklıkla değişir. Böylece sıcaklık değişimiyle kristalleşme başlatılır (D.C. Reynolds *et al.* 2004, Schulz 2006).

2.1.7.b. Epitaksiyal büyütme

Epitaksiyal büyütme teknikleri genellikle uygun taban malzemelerin mevcut oluşuna bağlıdır. ZnO taban malzemelerin mevcut oluşu büyük bir avantaj sağlar. Birçok firma yüksek kalitede alttaşlar üretmeye çalışmasına rağmen şimdiye kadar elde edilen kalite yeterli değildir. Yüksek kalitede ZnO ince filmlerin elde edilmesi için büyütmeden önce alttaş iyice incelenmelidir. Polar yüzeyli bileşik yarıiletkenler (bu durumda ZnO) aynı kimyasal işleme tabi tutulamazlar. Oksijenle ya da çinko ile sonlanan yüzeylerin kimyasal dağlamaya farklı tepki verdikleri gösterilmiştir (Hanneman 1963). Genellikle oksijen yüzeyin dağlamaya cevabı daha hızlıdır. Epitaksiyal büyütme teknikleri; Metal Organik Kimyasal Buhar Büyütme (Gruber 2003), Molekül Şua Epitaksisi (Ohtomo *et al.* 1999), Pulsu Lazer Büyütme (Ohtomo 2005) olarak verilebilir.

2.1.8. Optik özellikler

Bir yarıiletkenin optik özellikleri asal ve asal olmayan özelliklere bağlıdır. Asal optik geçişler valans bandındaki holler ile iletkenlik bandındaki elektronlar arasında meydana gelir. Bunlara ilave olarak Coulomb etkileşiminden dolayı eksitonik geçişler de meydana gelmektedir. Eksitonlar serbest ve bağlı eksitonlar olarak ikiye ayrılır. Düşük

konsantrasyonlu, kalitesi yüksek numunelerde eksitonlar, temel seviyelerine ek olarak uyarılmış seviyeleri de gösterebilirler. Asal olmayan özellikler genellikle yasak enerji aralığında ayrık enerji seviyeler oluşturan ve bu yüzden soğurma ve emisyonu etkileyen katkı ve kusurlarla ilgilidir. Bağlı eksiton seviyeleri yarıiletken malzemeye ve özellikle bant yapısına bağlıdır. Teoride eksitonlar yüksüz ya da yüklü donör ve akseptörlere bağlı olabilir. Örneğin yüksüz sığ donora bağlı eksiton için bağlı eksiton seviyesindeki iki elektronun spini sıfır olacak şekilde iki seviyeye ayrıldığı kabul edilir. Fazla hol bu iki elektron tarafından oluşturulan Coulomb potansiyelinde zayıf bir şekilde bağlıdır. Benzer durumda sığ akseptör durumunda valans bandının tepesinde iki hol seviyesi oluşup tek elektronla etkileşme söz konusudur.

2.1.9. Katkılama

ZnO kısa dalga boylu optoelektronik devre elemanları uygulamalarında büyük bir potansiyele sahiptir. Bu avantajlardan faydalanabilmek için n-tipi ve p-tipi ZnO'nun elde edilmesi gerekir. Doğal olarak büyütülen ZnO yarıiletkeni oksijen boşluklarından, çinko arayer atomlarından veya istem dışı katkılanan H atomlarından dolayı n-tipi özellik gösterir. Donör kusurlarından dolayı akseptörler telafi edildiğinden p-tipi kazandırmak zordur (Tüzemen *et al.* 2001). Bu yüzden ZnO'yu katkılamaya geçmeden önce tabii kusurları incelemeliyiz. Bu nokta kusurlar; katkılamayı, difüzyonu, taşıyıcı yaşam süresi ve optik verimi önemli bir şekilde etkiler. Oksijence eksik bir durumda büyütülen ya da tavlanan ZnO'da oluşması beklenen oksijen boşluklarının ve Zn arayer atomları gibi nokta kusurlarının n-ZnO'da oluşum enerjilerinin oldukça yüksek olduğu hesaplanmıştır. Bu yüzden mevcut varsayımların aksine oluşum intimleri oldukça düşüktür. (Janotti and van de Walle 2007). First-principles hesaplamalarına göre oksijen derin bir donordur (iletkenlik bandının 1 eV kadar aşağısında). Bu yüzden akseptör katkılı yarıiletkende telafi edici kusur olarak davranabilmesine rağmen doğal n-tipiliğin sebebi olarak gösterilemeyeceği kabul edilmektedir. Aynı grup Zn arayer atomlarının sığ donör olduğunu ve hızlı bir şekilde difüze olacağını hesapladı ve bu yüzden kararlı olmayacağı görüşündedir. Bunların karşılaştığı engel 0,57 eV olup oldukça düşüktür. Zn boşluklarının derin akseptör olduğu ve n-tipi ZnO'da telafi edici tür olarak davranacağı

öne sürülmektedir. Bunun tersine derin donör olan oksijen boşlukları akseptör katkı ZnO'da yeterli derecede telafi merkezleri oluşturabilir. Sonuç olarak asal kusurların birbirlerini telafi edici oldukları görülmektedir (Janotti and van de Walle 2007). Bu yüzden n-tipi ZnO kaynağının istem dışı katkılanan diğer katkı atomları olduğu öne sürülmektedir. Bunlar içinde en muhtemel aday hidrojen olarak karşımıza çıkmaktadır. Bunun yanında yapılan diğer bir çalışmada, asal kusurların karşılıklı etkilerinin ihmal edildiği ve hesaba katılması gerektiği vurgulanmaktadır. Sığ Zn_i donoru ile V_O donoru arasında güçlü bir etkileşimin olduğu ve oluşum enerjilerini önemli bir şekilde düşürdüğü vurgulanmaktadır (Kim 2009). Bu durum, oksijen eksikliği durumunda yüksek taşıyıcı yoğunluğunun sebebini açıklamaktadır.

Son zamanlarda yoğunluk fonksiyon teorisi ile hidrojenin rolü ile ilgili geniş bir araştırma yapılmıştır (van de Walle and Neugebauer 2003). Çoğu yarıiletken H'nin amfoterik özellik gösterdiği bilinmektedir. Yani n-tipi durumunda akseptör; p-tipi durumunda donör olarak davranır. ZnO'nun tersine GaN'da H, p-tipinde donör n-tipinde akseptör olarak davranmaktadır. Nötr H^0 'ın enerji seviyesi H^+ ve H^- 'nin enerji seviyeleri üzerinde olduğu için sadece iyonlaşmış durumlar mevcut olur. Yük transferinin H^- 'den H^+ 'ya olduğu (veya tersi) Fermi seviyesinin yeri hidrojenin elektronik geçiş seviyesi olarak adlandırılır. Yukarıda değinildiği gibi birçok materyal için hidrojenin elektronik seviyesi bant aralığında yer alır. Bu yüzden Fermi seviyesinin iletkenlik bant kenarına yakın olduğu n-tipi materyalde hidrojen negatif yüklenir. P-tipi materyal için bu durumun tersi söz konusudur. Bunun tersine arayer hidrojen atomu ZnO'nun iletkenlik bandı içerisinde yer alır ve her zaman donör olarak davranır (van de Walle and Neugebauer 2003). Hidrojenin aynı zamanda oksijenin yerini de alabildiği ve en yakın dört Zn atomuyla bağlanarak çokmerkezli bir durum oluşturduğu gösterilmektedir (Janotti and van de Walle 2007). Bu durum deneysel olarak da desteklenmiştir (Selim 2007).

Bununla birlikte bipolar (n-tipi ve p-tipi) katkılama ZnS, ZnSe, ZnTe dahil II-V geniş yasak enerji aralıklı bileşik yarıiletkenlerde önemli bir problemdir (Neumark 1989; Chadi 1994; Zhang 2000). Unipolar katkılama geniş bant aralıklı yarıiletkenlerde zor

değildir. ZnO, GaN, ZnS ve ZnSe kolaylıkla n-tipi özellik kazanacak şekilde katkılandırılabilir. Buna karşın p-tipi katkılama zordur. ZnTe'de ise p-tipi özellik kazandırmak kolayken n-tipi kazandırmak zordur.

2.1.9.a. N-tipi katkılama

Belirli bir sınıra kadar ZnO'nun n-tipi olarak katkılandırılması oldukça önemlidir. dejenere bir şekilde katkılama Al, Ga, ya da In ile yapılabilir (Meyer *et al.*) ve muhtemelen en uygun aday Ga'dır. Çünkü Ga-O bağ uzunluğu ve Zn-O bağ uzunluğu sırasıyla 1,92 ve 1,97Å'dir. Ga katkılı ZnO geniş bir şekilde çalışılmıştır (Ko *et al.* 2000; Park 2007; Yang 2009). Al donör olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Look, ZnO'da baskın olarak görülen ve yaklaşık olarak 30, 60 ve 340 meV'de görülen donör seviyelerini inceledi (Look 2001).

Wurtzite kristal yapılı ZnO stokiometrik oranlardan meydana gelen sapmalardan dolayı doğal olarak n-tipi büyür. Katkılandırılmamış ZnO yüksek elektron konsantrasyonuna (10^{21} cm^{-3}) sahip olup n-tipi özellik gösterir (Kohan 2000). Donörlere, arayer Zn atomlarının ve O boşluklarının sebep olduğu ileri sürülse de bu hala tartışma konusudur. Bizim ilgilendiğimiz p-tipi katkılama olduğu için n-tipi katkılamaya fazla değinmeyeceğiz.

2.1.9.b. P-tipi katkılama

UV bölgede çalışan optoelektronik devre elemanlarının yapılması için önemli konularından biri hem p-ZnO hem de n-ZnO materyal elde etmektir. III-V yarıiletkenleri (AlN ve GaN) gibi II-VI birçok bileşik yarıiletken olduğu gibi ZnO'da da katkılama asimetriği söz konusudur. II-VI bileşik yarıiletkenlerdeki bu asimetriklik Desnica tarafından incelenmiştir (Desnica 1998). P-tipi katkılama zorluğu birçok nedenden kaynaklanmaktadır. Katkı atomları, Zn_i ve V_O gibi tabii kusurlar ya da H safsızlıkları tarafından kompanse edilebilirler. Sığ akseptör seviyelerinin oluşumunu engelleyen derin safsızlık seviyeleri p-tipi katkılamaya problem kaynağı olarak

gösterilebilir. Zn'ce zengin olan durumlarda sıg donör olan Zn_i kolayca oluşabilir ve muhtemel telafi edici nokta kusurlar sadece O_i ve V_{Zn} kusurlarıdır. Ancak bunların oluşum enerjileri yüksek olduğundan oluşma ihtimaliyetleri düşüktür. Dolayısıyla hem oksijen hem de çinkoca zengin durumda V_O , Zn_i ya da ZnO donör atomlarında dolayı bazı donör seviyeleri sözkonusu olur ve bunlar O_i ve V_{Zn} akseptör atomlarını telafi edeceklerdir. Bu yüzden asal olarak p-ZnO elde etmek mümkün olmayacaktır. Bu sonuçlar, denge durumunda kristal büyütülmesi durumunda geçerlidir (Zhang 2001). Bu tartışmaların aksine asal olarak p-tipi ZnO'nun elde edildiği ile ilgili bazı çalışmalar mevcuttur (Xiong *et al.* 2001; Tan *et al.* 2005; Zeng *et al.* 2006; Dai *et al.* 2007; Hsu *et al.* 2008; Zheng 2009; Huang *et al.* 2011)

ZnO'da bilinen akseptörlere örnek olarak Li (Lu 2006), Na (Lee and Chang 2004), K, Cu (Xu *et al.* 2004), Ag atomları, Zn boşlukları ve Mg (Kim *et al.* 2008), N, P (Xiang *et al.* 2007, Cao *et al.* 2007), As (Yang *et al.* 2008), Sb gibi V. grup elementleri verilebilir. As ve P önemli derecede bağ uzunluğuna sahip olduğundan örgü etkisini azaltarak antisite (ters yerleşim) oluşturabilirler. Bu durumda Zn antisite atomları donör gibi davranırlar ve bu istenmeyen bir sonuçtur. P-tipi ZnO elde etmede en uygun adayın N olduğu ortaya çıkar. Çünkü N V.grup elementleri arasında en düşük iyonlaşma enerjisine sahip ve N_{Zn} antisite oluşturmaz. II-VI bileşik yarıiletkenlerde p-tipi kazandırmak için çeşitli azot kaynakları (N_2 , NO, N_2O , NH_3 ve Zn_3N_2) kullanılmaktadır.

P-tipi katkılamada N en iyi katkı atomu olarak düşünülmesine karşın ZnO içinde çözünürlüğü düşüktür. Bu yüzden bu çözünürlüğü artırmak için III-N çift katkılama yapılır (Lu *et al.* 2004).

2.1.10. ZnO ve alaşımları

Modern optoelektronik ve elektronik devre elemanları için yük taşıyıcılarını ve fotonları hapseden quantum yapıları oluşturmak gerekir. Taşıyıcıları saçılma merkezlerinden ayırmak için katkılama kavramı bant aralığının kontrolünü gerektirir. Yani yüksek band

aralıklı materyalden kaynaklanan engeller arasına bir kuantum kuyusu yerleştirilmelidir. I. Tip kuantum yapılarda elektron ve hollerin aynı anda aynı materyalde tuzaklanmaları gerekir. Bu, iletkenlik ve valans bandında süreksizlik anlamına gelir. ZnO tabanlı kuantum yapıları için bant aralığı kontrolü önemli bir konudur. ZnO ile alaşım oluşturan ikili bileşiklerinden bazılarının örgü parametreleri ve enerjileri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. ZnO ile alaşım oluşturan ikili bileşiklerden bazılarının örgü parametreleri ve bant aralığı enerjileri (Othomo *et al.* 1999; Makino *et al.* 2001; Ohtomo *et al.* 2005, Xu *et al.* 2008)

Bileşik	a (Å)	E _g (eV)
ZnO	3,249	3,37
BeO	2,698	10,58
MgO	4,207	7,83
CdO	4,696	2,22
Mg _{0,4} Zn _{0,6} O	3,27	4,3
Cd _{0,32} Zn _{0,68} O	3,559	2,52

Prensip olarak bant aralığı 10,68 eV’den 2,22 eV’ye değişebilir yani derin UV ile turuncu-kırmızı böge arasında kontrol edilebilir. Ancak hetero-yapılar için kristal yapı belli bir aralığa kadar korunabilmektedir

2.1.11. Bant aralığı modifikasyonu veya mühendisliği

Bant aralığını kontrol edebilme optoelektronik cihaz üretiminde oldukça önemlidir. Heteroyapıları ve kuantum kuyuları oluşturmak için ulaşılmaması gereken iki önemli hedef vardır. Birincisi; p-tipi ZnO yarıiletkenini elde etmek ki bu hala araştırma konusudur. İkincisi; bant aralığının kontrolüdür. Mg_xZn_{1-x}O gibi üçlü (ternary) bileşik yarıiletkenlerin geliştirilmesiyle bant aralığı kontrolü sağlanabilmektedir. Belirli x değerinde en uygun örgü uyumu ve bant aralığı elde edilebilir. MgO 7,7 eV yasak enerji aralığına sahip olup ZnO ile alaşım oluşturulduğunda bant aralığının genişletilmesi sağlanır.

2.1.12. Heteroyapılı cihazlar

Yüksek eksiton bağlanma enerjisine sahip olmasından dolayı ZnO UV bölgede ışık yayan LED yapıların oluşturulmasında önemli bir yarıiletkenidir. Yeniden üretilebilen ZnO ince filmleri henüz geliştirilemediği için p-n homoeklem tabanlı LED'lerin yapımı henüz mümkün olmamıştır. Bu nedenle ZnO yarıiletkeninin avantajlarını ortaya çıkarmak için diğer p-tipi malzemeler alternatif bir yol sunar. Bu konu son zamanlarda büyük ilgi toplamış ve değişik p-tipi malzemeler (Si, GaN, AlGaN, ZnTe, CdTe, SiC vb.) kullanılmıştır. P-N heteroeklemlerinin UV fotodedektör olarak kullanımları düşünüldü ve fotona karşı response (cevap) özellikleri incelendi. Mevcut saydam iletken oksitler (TCO) arasında ZnO, iyi elektriksel ve optik özelliklerine ilave olarak düşük maliyeti, zehirleyici olmayışı ve nispeten düşük sıcaklıklarda büyütülebilmesi sayesinde fotodedektörler için gelecek vadeden bir yarıiletkenidir. İlave olarak ZnO tabanlı fotodedektörlerin iyonlaştırıcı radyasyona ve yüksek enerjili parçacıklara önemli derecede direnç göstermesi beklenmektedir.

2.1.13. Kusurlar

Herhangi bir yarıiletkende nokta kusurları ZnO yarıiletkeninde olduğu gibi elektriksel ve optik özellikleri etkiler. Kohan *et al.* ve Van de Walle son zamanlarda tabii nokta kusurların oluşum enerjilerini ve ZnO içindeki H atomlarının oluşum enerjilerini first-principles metoduyla hesaplamışlardır (Kohan *et al.* 2000; Van de Walle 2001). Bu teoride kusur konsantrasyonu oluşum enerjisine E^f aşağıdaki gibi bağlıdır;

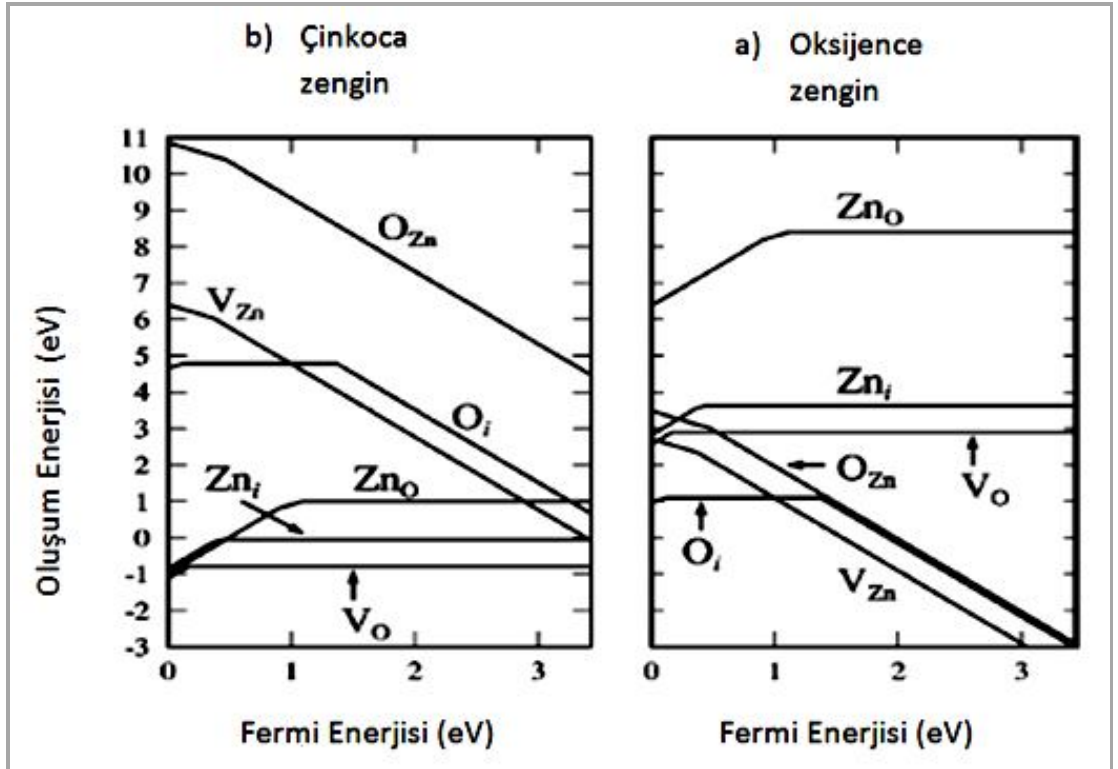
$$c = N_{sites} \exp(-E^f/k_B T)$$

Burada N_{sites} kusurların oluştuğu kristal içerisindeki nokta sayısıdır. Düşük oluşum enerjisi denge şartlarında yüksek kusur konsantrasyonunu; yüksek oluşum enerjisi ise kusur oluşumunun düşük ihtimaliyete sahip olduğunu gösterir. Bir nokta kusurun yüklü bir q durumunda oluşum enerjisi;

$$E^f(q) = E_{tot}(q) - n_{Zn}\mu_{Zn} - n_O\mu_O - qE_F$$

ile verilir. E^{tot} , n_{Zn} ve n_O tane atom ve sırasıyla μ_{Zn} , μ_O kimyasal potansiyellere sahip Zn ve O içeren sistemin toplam enerjisidir. E_F Fermi enerjisidir. Toplam Enerji, first-principles hesaplamalarından bulunabilir. Çinkoca zengin durum için $\mu_{Zn} = \mu_{Zn}(bulk)$, oksijence zengin durum için $\mu_O = \mu_{O_2}(bulk)$ yazılabilir. Ara değerlerde ise $\mu_O < \mu_{O_2}$ ve $\mu_{Zn} < \mu_{Zn}(bulk)$ olur. Bununla birlikte Zn ve O atomlarının kimyasal potansiyelleri bağımsız değildir. Çünkü her iki tür, ZnO ile dengededir ($\mu_{Zn} + \mu_O < \mu_{ZnO}$).

ZnO içinde oksijen ve çinko boşlukları, arayer atomları ve tersyerleşim (antisite) atomları için Fermi seviyesine bağlı olarak kusurların oluşum enerjileri a) çinkoca zengin durum için b) oksijence zengin durum Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Fermi seviyesine bağlı olarak hesaplanmış nokta kusurlarının oluşum enerjileri.*

* a) Çinkoca zengin durumlar b) Oksijence zengin durumlar (Lee *et al.* 2001)

Zn atomlarının kısmi basınçlarına bağlı olarak ZnO kristali içerisinde en çok karşılaşılan kusurun Zn ve O boşlukları olacağı sonucu çıkarılabilir. Özellikle oksijen boşlukları V_O , Zn_i arayer atomlarının oluşum enerjilerinden daha düşük enerjiye sahip olduğundan çinkoca zengin durumlarda daha fazla oluşur. Oksijence zengin durumlarda Zn boşlukları (V_{Zn}) daha baskındır. N-tipi yarıiletkende Zn boşluklarının -2 yüklü olması bekleniyor. Zn boşlukları valans bandı üzerinde $\approx 0,8$ eV değerinde akseptör seviyesi oluşturur. Dolayısıyla iletkenlik bandı ya da sığ donör seviyesi ile akseptör seviyesi arasında yaklaşık 2,6 eV enerji farkı vardır. Bu yüzden n-tipi numunelerde genellikle yeşil lüminesans meydana gelir.

Diğer yarıiletkenlerden farklı olarak (hidrojen amfoterik özellik gösterir. Yani n-tipinde pozitif yüklüken p-tipinde negatif yüklüdür). ZnO yarıiletkeninde H her zaman pozitifdir. Yani donör gibi davranır. Hidrojen ZnO kristalinde bir oksijen atomuna sıkıca bağlıdır ve O-H bağ uzunluğu 1 Å'dur. N-tipi ZnO yarıiletkeninde hidrojenin oluşum enerjisi 1,56 eV'dir.

Tüm adaylar içerisinde p-tipi katkılamada azotun en sığ akseptör olması beklenmektedir. Azot kaynağı olarak N_2 ve N_2O türlerinin p-tipi katkılamada etkili olmadığı bazı araştırmacılarca öne sürülmektedir. Çünkü N-N bağlarını koparmak için gerekli enerjisinin sağlanması gerekir. Bunun tersine NO ya da NO_2 molekülleri kolayca N_O akseptörleri oluşturabilirler (Özgür *et al.*).

2.2. Oksitler ve Yarıiletkenler

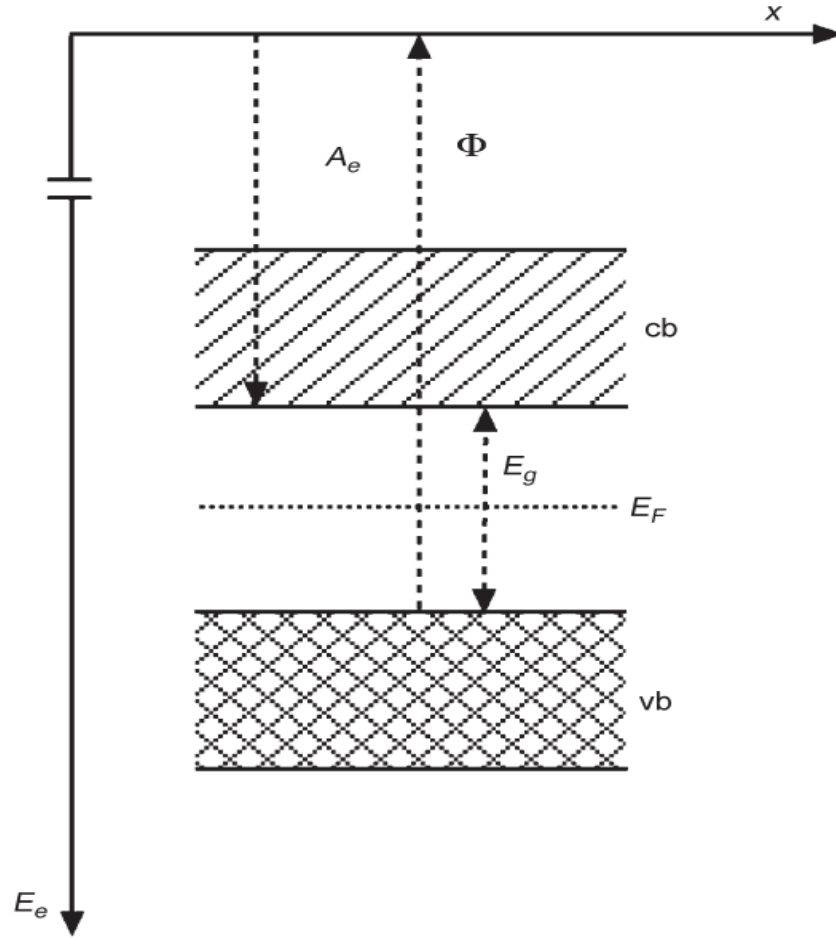
Bu kısımda kovalent bağlı materyallerin ve stokiometrik bileşimlerinin elektrokimyasal özellikleri tasvir edilecektir. Bu materyallerin çoğu yarıiletken malzemelerdir.

2.2.1. Bir yarıiletkenin elektrokimyasal özellikleri

2.2.1.a. Bir yarıiletkenin bant modeli

Yarıiletkenlerin karakteristik bir özelliği elektron enerji seviyelerinin ikiye ayrılmasıdır. Bunlardan biri dolu elektron seviyelerinden oluşan valans bandı diğeri boş elektron seviyelerinden oluşan iletkenlik bandıdır. Her iki bant bir enerji aralığıyla birbirinden ayrılmışlardır. Bu bant aralığı E_g asal iletkenliği belirler. Çünkü elektrik ya da akım sadece valans bandından iletkenlik bandına elektronlar uyarılırsa taşınabilir. Böylece iletkenlik bandındaki elektronlar ve valans bandındaki holler hareketli hale gelir. Valans bandındaki boşlukların mobilitesi μ_+ ve iletkenlik bandındaki elektronların mobilitesi μ_- yarıiletken için karakteristik değerlerdir. Oda sıcaklığında $E_g \approx 1$ eV için yeterli sayıda elektron uyarılırsa materyal asal bir yarıiletken olur. Örneğin; Si, $E_g = 1,1$ eV. Yüksek bant aralıklı enerjiler için örneğin (TiO_2 , $E_g = 3,2$ eV) asal iletkenlik ihmal edilebilir hale gelir.

Bir enerji seviyesinin enerjisi; sıfır kinetik enerjili bir elektron vakum seviyesinden bu enerji seviyesine geçtiğinde materyal tarafından salınan enerji olarak tanımlanır. Elektronun işgal edebileceği yüksüz bir materyalin ilk enerji seviyesi iletkenlik bandının alt kenarıdır (Şekil 2.5). Bu enerji bazen elektron alınganlığı olarak adlandırılır. Bu, yarıiletkenden bir elektronun salınması için gerekli olan enerjiyi belirlemekten daha kolaydır. Bir elektronun salınması için gerekli olan en düşük enerji valans bandının üst kenarının enerjisidir. Bir elektronu vakum seviyesinde sıfır kinetik enerjiye sahip olacak şekilde bu seviyeye çıkarmak için gerekli olan en düşük enerji iş fonksiyonu Φ olarak adlandırılır. Negatif iş fonksiyonu valans bandının üst kenarının enerjisine eşittir.



Şekil 2.5. Asal bir yarıiletkenin band modeli ve enerjilerin belirlenmesi*

* A_e elektron alınganlığı, Φ iş fonksiyonu ve E_g enerji aralığını belirtir.

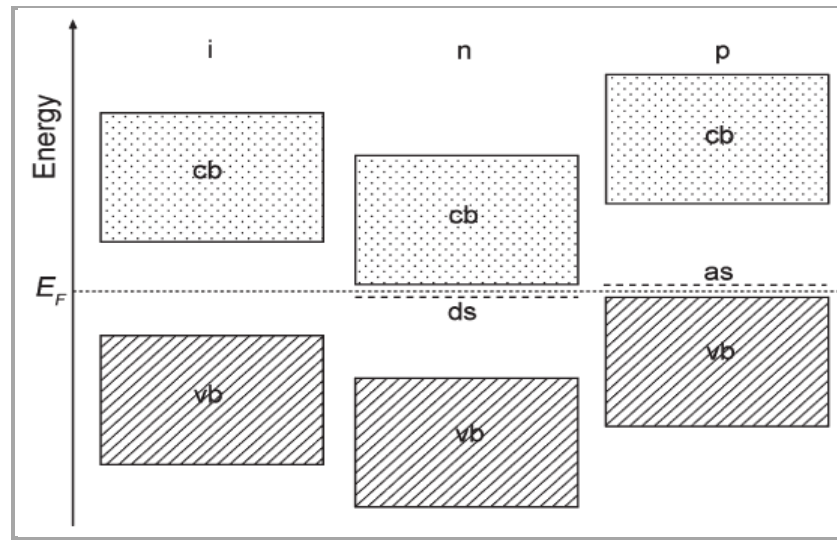
Metallerde Fermi enerji seviyesi $T=0$ K'de işgal edilmiş en yüksek enerji seviyesidir. Asal bir yarıiletkende Fermi seviyesi valans bandı ile iletkenlik bandı arasında ve ortadadır. Bu yüzden asal bir yarıiletken için Fermi seviyesi

$$E_F = -\Phi + \frac{1}{2}E_g \quad (2.2.1)$$

İletkenlik katkılama ile iyileştirilebilir. Elektronca zengin olan maddelerin eklenmesiyle iletkenlik bandındaki elektron sayısı artırılabilir (n-katkılama, n-yarıiletken). Katkılanan elektronca fakir olan maddeler valans bandındaki elektronları çekerek valans bandında boşluk (hol) oluşturur (p-katkılama, p-yarıiletken). Böylece bir yarıiletkenin özellikleri

iletkenlik bandındaki elektronlar ya da valans bandındaki holler olan yeni çoğunluk taşıyıcıları tarafından belirlenir.

Katkılama Fermi enerjisini değiştirir. n tipi bir yarıiletken için Fermi enerjisi iletkenlik bandının tabanına yakın bir konuma hareket eder. p-tipi bir yarıiletkende ise valans bandının üst kenarına yakın bir konuma kayar. Bu Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. i-(asal), n (n-katkılı), p (p-katkılı) yarıiletkenlerin bant taslağı

2.2.1.b. Yarıiletken-elektrolit kontak

Elektrokimyada yarıiletken (faz I) ve bir elektrolit (faz II) kontak haline getirilir. Denge durumunda her iki fazdaki elektronlar için elektrokimyasal potansiyel eşit olmalıdır.

$$\tilde{\mu}_e(I) = \tilde{\mu}_e(II) \quad (2.2.2)$$

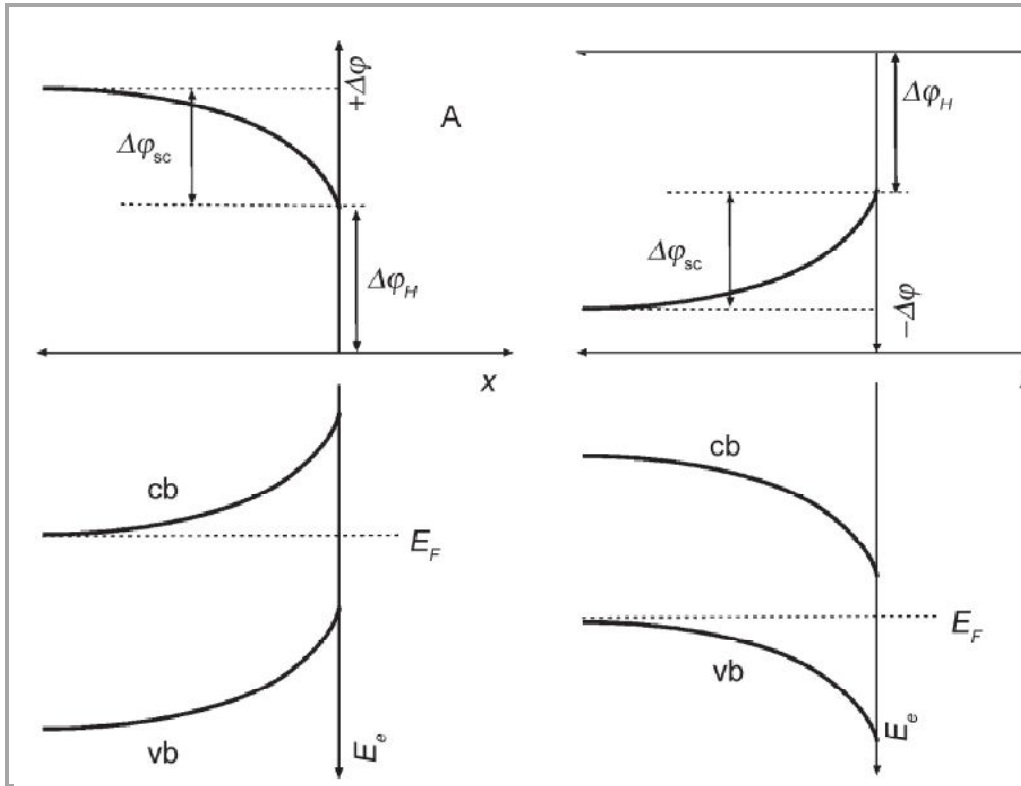
$$\tilde{\mu}_e(I) = E_F(I) \quad (2.2.3)$$

Her iki faz arasındaki yük geçişi denge durumunu oluşturur. Fazla elektronlara sahip n-tipi bir yarıiletkende elektronlar iletkenlik bandından elektrolite geçer ve yarıiletkenin

uzay yükü bölgesinde pozitif yük sayısı artar. Bu yarıiletken ile elektrolit arasında bir Galvani potansiyel farkının $\Delta\phi$ oluşmasına sebep olur (Şekil 2.7A).

Valans bandında fazla hollere sahip p-tipi bir yarıiletken için negatif yük yarıiletkenin uzay yükü bölgesinde toplanır. Bu yarıiletken ile elektrolit arasında negatif bir Galvani potansiyel farkının $\Delta\phi$ oluşmasına sebep olur (Şekil 2.7B). Uzay yükü bölgesindeki bu potansiyel değişimi elektron enerji seviyelerinde bir kaymaya neden olur. Bu bant bükülmesi olarak adlandırılır. n-tipi ve p-tipi yarıiletkenler için potansiyel değişimi ve bant bükülmeleri sırasıyla Şekil 2.7A ve 2.7B’de gösterilmiştir.

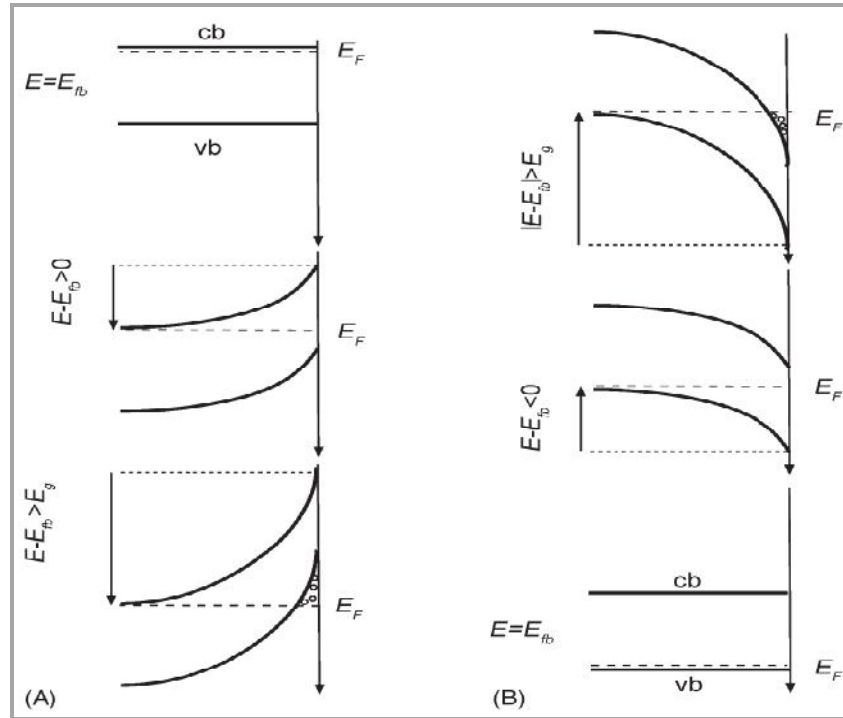
Harici bir potansiyelin uygulanması başlıca uzay yükü bölgesindeki potansiyeli değiştirirken, yüzeyde yüzey potansiyeli ve bant konumları hemen hemen sabit kalır. Bu bant sabitlenmesi olarak adlandırılır.



Şekil 2.7. Yarıiletken-elektrolit kontak çift tabakasında bant bükülmesi ve potansiyel değişim. (A) n-yarıiletken (B) p-yarıiletken

Yarıiletken-elektrolit arayüzeyleri için farklı polarizasyon durumları Şekil 2.8’de gösterilmiştir.

Telafi edildiği zaman bant bükülmesi için karakteristik olan potansiyel düz bant potansiyelidir. N-tipi bir yarıiletken için anodik doğrultuda düz bant potansiyelinden dolayı oluşan elektrot kutuplanması uzay yükü bölgesinin yüklerden arındırılmasına ya da depolasyon bölgesinin oluşmasına neden olur. Yüksek anodik potansiyellerde Fermi enerji seviyesi valans bandının üst kenarına ulaşır geçtiğinde holler dejenarasyon bölgesi olarak adlandırılan yüzey bölgesinde toplanırlar. Aksi halde potansiyel kutuplanmış ve bu yüzden düz bant potansiyelinden daha katodik ise elektronlar yüzeyde ya da toplanma bölgesinde toplanırlar ve elektrot metal gibi davranır.



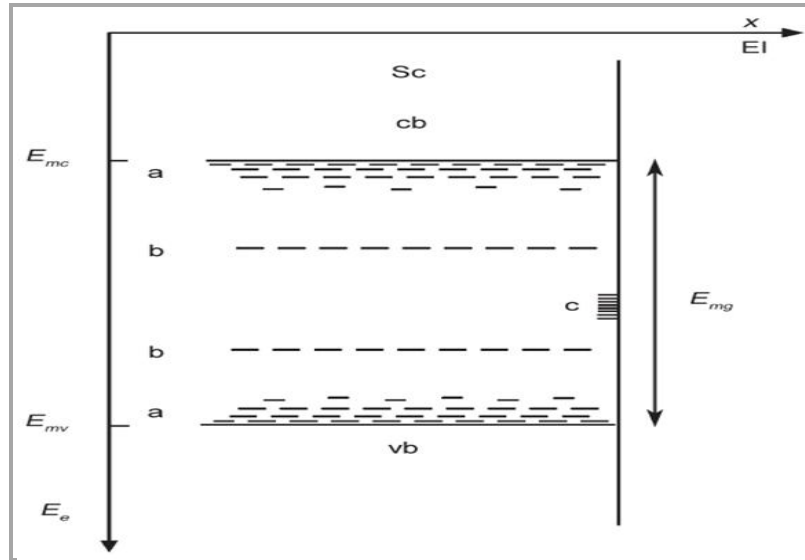
Şekil 2.8. Yarıiletken-elektrolit arayüzeyinin kutuplanması (A) n-yarıiletken (B) p-yarıiletken

p-tipi yarıiletken için benzer bir durum söz konusudur. Düz bant potansiyelinden başlayarak eğer elektrot katodik doğrultuda kutuplandırılırsa elektrot depolasyon bölgesine ulaştırılmış olur. Yani hollerden arındırılmış olur. Dejenarasyon bölgesine

ulaşıldığı yüksek katodik potansiyelerde Fermi enerji seviyesi iletkenlik bandının alt kenarını geçer ve yüzeyde elektronlar toplanır. Aksi halde düz bant potansiyelinden daha anodik olan yüzey bölgesinde holler toplanır.

2.2.1.c. Bant aralığı ve yüzey durumları

İdeal kristalografik şartlar en uygun şartlardır. Yüksek kusur konsantrasyonlarına sahip bir yarıiletken için hata amorf sistemler için daha gerçek bant diyagramları göz önüne alınmalıdır (Şekil 2.9'da gösterilmiştir). Bu bantlar yine de keskin sınırlara sahip değildir. Bunun yerine kesikli bant çizgileri hareket serbestliğine sahip taşıyıcı bölgesinden bant aralığına geçişi ifade eder. Bu bant aralığı, artık mobilite aralığı olarak adlandırılır. Taşıyıcı tuzakları olarak davranabilen enerji aralığında enerji seviyeleri oluşur. Bu tuzaklar elektrokimyasal işlemlerde özel bir öneme sahiptir. Çünkü bu tuzaklar rekombinasyon işlemlerini hızlandırır. Kristal yapıların kesilmesiyle bazı yüzey durumları oluşur. Diğer bazı seviyeler özel adsorbsiyonlar (yüzeye tutunan atomlar) tarafından oluşturulur. Yüksek yoğunluklu yüzey durumlarında Fermi seviyesi yüzeyde sabitlenir. Bu Fermi seviyesinin sabitlenmesi olarak adlandırılır.



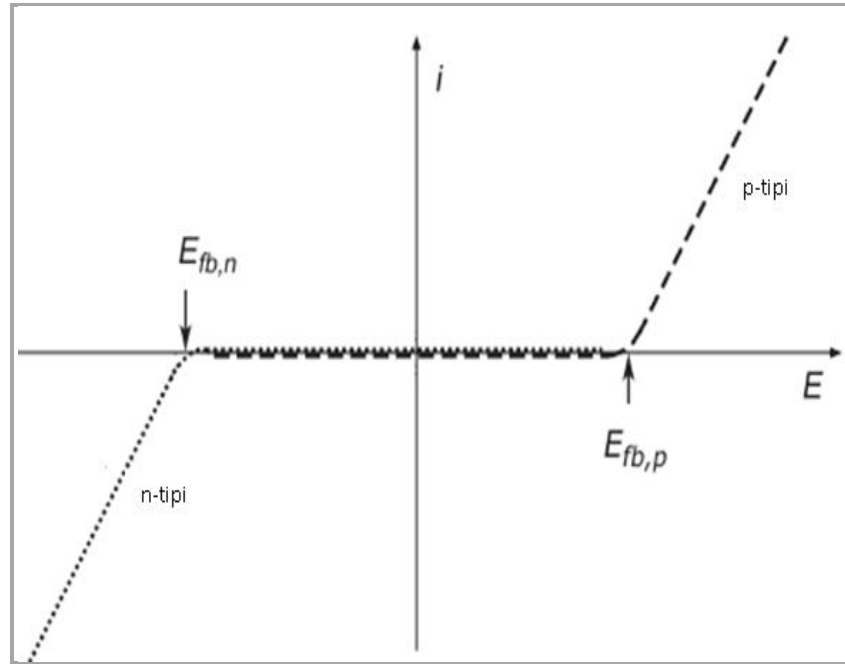
Şekil 2.9. Yüksek kusur konsantrasyonlarına sahip bir yarıiletkende (ya da amorf yarıiletkende) elektron enerji durumları ve yüzey durumları

* E_{mc} ; iletkenlik bandında serbest hareketliğinin enerji sınırı, E_{mv} ; valans bandında serbest hareketliğinin enerji sınırı

2.2.1.d. Akım-potansiyel eğrileri

Bir elektrolit içerisindeki yarıiletken elektrot ve karşıt elektrot arasında bir potansiyelin uygulanması bir akım akısına neden olur. Toplanma bölgesindeki n-tipi bir yarıiletken için elektronlar yüzeyde toplanır ve katodik bir akım akar. Akımın akmadığı deplasyon bölgesinde elektrot bir diyot gibi davranır.

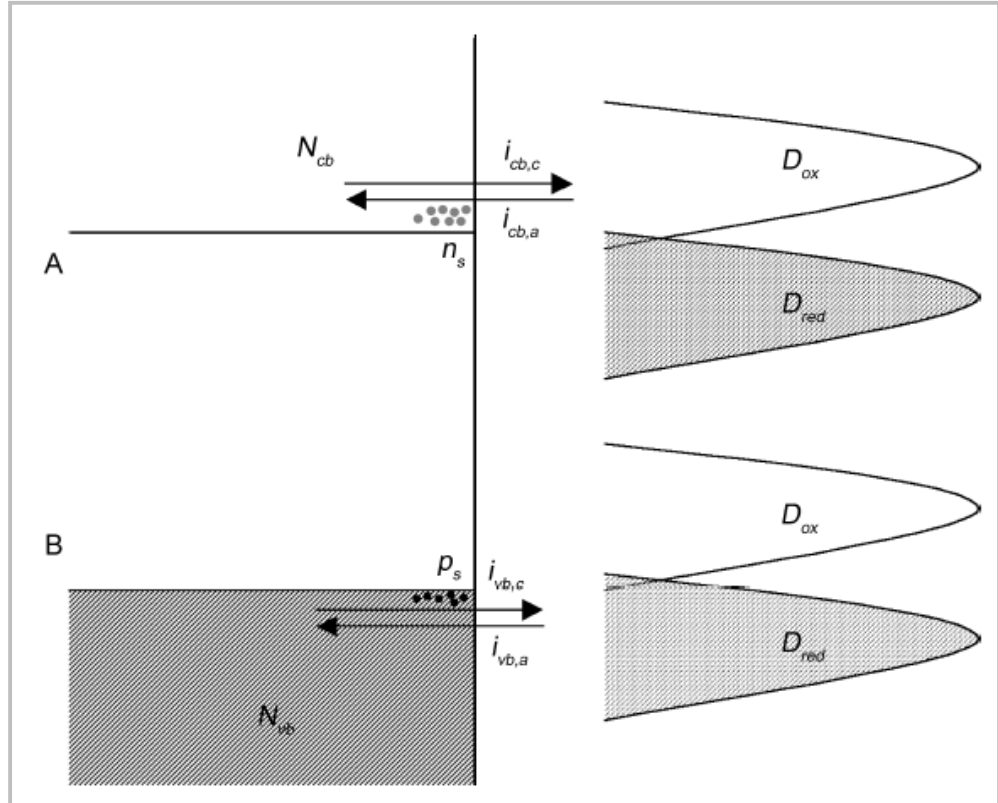
Yüksek anodik potansiyelerde holler yüzey bölgesinde toplanır ve bir anodik akım akar. p-tipi bir yarıiletken için toplanma bölgesinde anodik bir akım gözlenir. Deplasyon bölgesinden akım akamaz ve dejenerasyon bölgesinde katodik bir akım akar. Bu akım-potansiyel eğrisi şeması Şekil 2.10'da gösterilmiştir.



Şekil 2.10. n-tipi ve p-tipi bir yarıiletken için akım-potansiyel eğrisi

Metal bir elektrot üzerindeki yük transferi, elektrolit ve metal elektrot arasında işgal edilmiş ve boş enerji seviyelerinin üst üste gelmesine bağlıdır. Bu Fermi seviyesi civarında görülebilir. Şekil 2.11'de bir elektrolitin redoks sistemle olan kontağı ve yarıiletken bir elektrot (n-tipi yarıiletken için Şekil 2.11A, p-tipi bir yarıiletken için

Şekil 2.11B) gösterilmiştir. Redoks sisteme ve elektrot potansiyeline bağlı olarak redoks sistemi ile iletkenlik bandı ve redoks sistemi ile valans bandı arasında yük geçişi mümkündür. İlk durumda iletkenlik bant işlemleri; ikinci durumda valans bant işlemleri söz konusudur.



Şekil 2.11. Yarıiletken elektrot ile redoks sistem arasındaki yük aktarımı (A) iletkenlik bant işlemi (B) valans bant işlemi

Eğer yarıiletken yüzeyde iletkenlik bandındaki elektron yoğunluğu n_s ve elektrolit içindeki boş enerji seviyesi yoğunluğu D_{ox} ise iletkenlik bandında kısmi akım yoğunluğu;

$$i_{cb,c} = k_{cb,c} \int_{-\infty}^{+\infty} n_s D_{ox} dE \quad (2.2.4)$$

olur. Diğer yandan anodik iletkenlik bant akımı, elektrolitte işgal edilmiş D_{red} hal yoğunluğu ile iletkenlik bandındaki hal yoğunluğunun çarpımıyla doğru orantılı olur.

$$i_{cb,a} = k_{cb,a} \int_{-\infty}^{+\infty} D_{red} N_{cb} dE \quad (2.2.5)$$

Benzer şekilde valans bandındaki hollerin yüzey yoğunluğunu P_s ile göstererek anodik valans bant akımı için bir ifade yazabiliriz.

$$i_{vb,a} = k_{vb,a} \int_{-\infty}^{+\infty} D_{red} P_s dE \quad (2.2.6)$$

N_{vb} enerji seviye yoğunluğuna sahip katodik valans bant işlemi için aşağıdaki ifade elde edilir.

$$i_{vb,c} = k_{vb,c} \int_{-\infty}^{+\infty} D_{ox} N_{vb} dE \quad (2.2.7)$$

Birinci yaklaşımda D_{red} , D_{ox} , N_{cb} ve N_{vb} 'nin potansiyelden bağımsızdır. İletkenlik bandındaki elektronların yüzey yoğunluğu " N_s " ve valans bandındaki hollerin yüzey yoğunluğu " P_s " potansiyele eksponansiyel bir şekilde bağlıdır. Düz bant potansiyelindeki akım yoğunluğu referans nokta olarak kullanılabilir. Bu yaklaşımla aşağıdaki ifadeler elde edilir.

$$i_{cb,c} = k_{cb,0} \exp \left[-\frac{F}{RT} (E - E_{fb}) \right] \quad (2.2.8)$$

$$i_{cb,a} = \text{sabit}$$

$$i_{vb,a} = k_{vb,0} \exp \left[+\frac{F}{RT} (E - E_{fb}) \right] \quad (2.2.9)$$

$$i_{vb,c} = \text{sabit}$$

Bu durum Şekil 2.10'da gösterilmiştir. Toplanma bölgesinde akım artışının eğimi 2.2.8 ve 2.2.9 eşitlilerinden beklenen 59 mV değerinden farklıdır. Bunun yanında toplanma

bölgesinde yarıiletken elektrotlar metalik özelliklere ulaşır ve elektron transferine klasik teori uygulanabilir.

n-tipi ve p-tipi yarıiletkenlerin karanlık akım gerilim eğrilerinin karakteristik özelliği elektrotların diyot gibi davrandığı arınmış bölgesidir.

2.2.1.e. Uzay yükü sığası

Yarıiletken-elektrolit kontakların diğer bir elektrokimyasal karakteristiği çift tabaka sığasıdır. Uzay yükü bölgesinin sığası impedans ölçümleri yapılarak belirlenebilir. Eğer arınmış bölgeden hiçbir akım geçmiyorsa impedans uzay yükü sığasının tersiyle verilir. Diğer durumlarda sığa kompleks impedans ölçümlerinden hesaplanır. Sığa “ C_{sc} ” elektrot potansiyelinin “E” bir fonksiyonudur. Sığa ve potansiyel arasındaki ilişki Mott-Shottky eşitliği olarak adlandırılır.

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e_0 N_{cc}} \left(E - E_{fb} - \frac{k_B T}{e_0} \right) \quad (2.2.10)$$

Burada N_{cc} taşıyıcı (donor ya da akseptör) yük yoğunluğu, ϵ ve ϵ_0 nisbi ve boşluğun dielektrik sabitidir. e_0 elektron yükü ve k_B Boltzmann sabitidir. E’ye karşı $\frac{1}{C_{sc}^2}$ grafiği çizilirse doğrusal bir değişim beklenir. Bu doğrunun yatay eksenini kestiği nokta $E_{fb} - \frac{k_B T}{e_0}$ ’ye karşılık gelir. Genellikle $\frac{k_B T}{e_0}$ ihmal edilir.

$$E_{fb} - \frac{k_B T}{e_0} \approx E_{fb} \quad (2.2.11)$$

Eğer nisbi elektriksel geçirgenlik bilinirse Mott-Shottky doğrusunun eğiminden taşıyıcı yoğunluğu “ N_{cc} ” (donor ya da akseptör) hesaplanabilir.

2.3. Lüminesans

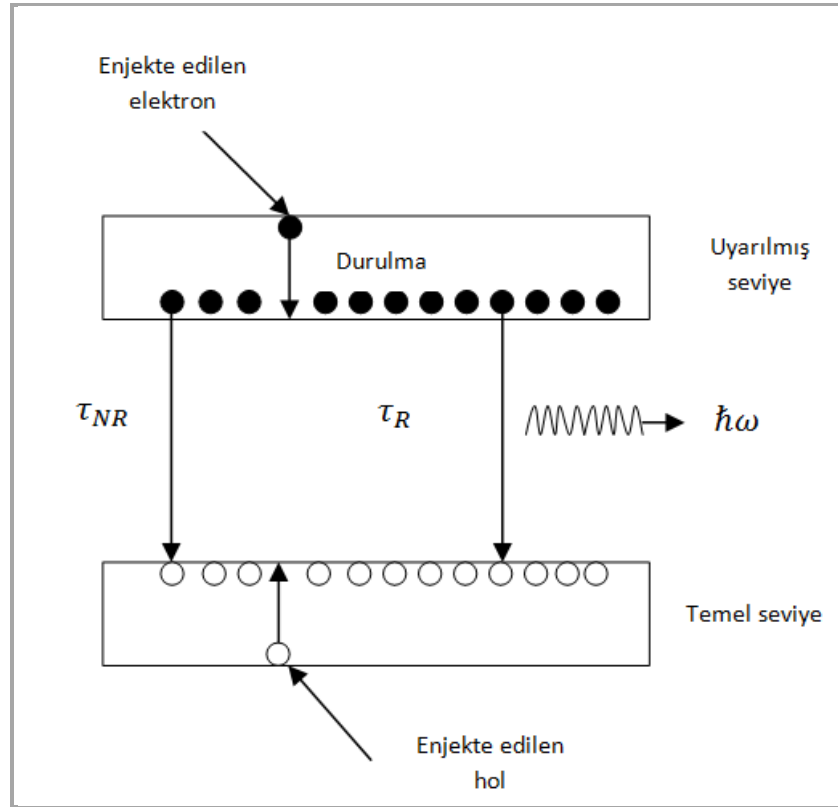
Uyarılmış seviyedeki elektronlar ışımali geçiş yaparak daha düşük bir enerji seviyesine geçtiklerinde, atomlar kendiliğinden ışıma ile ışık yayar. Katılarda meydana gelen ışımali emisyon lüminesans olarak adlandırılır. Lüminesans birçok farklı mekanizma ile meydana gelebilir. Bunlar arasında en çok bilinen lüminesans; foto-lüminesans ve elektro-lüminesans türleridir.

Foto-lüminesans: materyal tarafından yüksek enerjili bir foton soğrulduktan sonra ışığın yeniden yayınlanması olarak tanımlanır.

Elektro-lüminesans: materyalden bir elektriksel akımın geçmesi sonucu meydana gelen ışık emisyonu olarak ifade edilir.

Her iki lüminesans örneğinde söz konusu olan fiziksel mekanizmalar oldukça karmaşıktır. Bunun sebebi; lüminesans ile üretilen ışık üretiminin katılardaki durulma mekanizmasıyla yakından ilişkili olmasıdır. Bunun yanında emisyon spektrumu elektron ve hollerin termal dağılımlarından etkilenmektedir. Bu yüzden emisyon verimini ve lüminesans spektrumunu anlamaya başlamadan önce taşıyıcıların emisyon hızlarını ve termal dağılımlarını göz önüne almamız gerekir.

Bir katıdan ışık yayınladığında meydana gelen ana işlemler Şekil 2.12’de özetlenmiştir. Elektron uyarılmış seviyeden temel seviyedeki boş bir seviyeye geçtiğinde foton yayınlanır. Bunun meydana gelebilmesi için ilk olarak elektron enjeksiyonunu sağlamamız gerekir. Bu elektronlar emisyonun meydana geldiği yere doğru geçer. Bu yer iletkenlik bandının tabanı olabileceği gibi iletkenlik bandındaki ayrık bir seviye de olabilir. Geçişin olacağı seviye boş olmadıkça foton yayınlanmaz. Çünkü Pauli prensibine göre aynı seviyeye iki elektron geçemez. Boş seviye hollerin temel seviyeye enjeksiyonu ile oluşturulabilir. Bu, uyarılmış seviyeye elektronların enjeksiyonu ile tamamen benzerlik gösterir.



Şekil 2.12. Bir katıda meydana gelen lüminesansın genel şeması

Elektronlar uyarılmış enerji seviyesine enjekte edilir. Daha sonra elektronlar temel seviyedeki boş bir seviyeye foton yayınlarken geçmeden önce uyarılmış seviyedeki mevcut en düşük enerji seviyeden hollerin enjeksiyonu ile oluşturulan boş seviyelere geçerek foton yayınlırlar. Işımalı rekombinasyon ışmalı geçiş yaşam süresiyle τ_R , belirlenir. Işımalı rekombinasyonun, yaşam süresi τ_{NR} olan ışısız rekombinasyonuna baskın olması gerekir. Lüminesans verimi bu iki yaşam süresinin oranı ile belirlenir.

İki seviye arasında meydana gelen ışmalı geçiş için kendiliğinden emisyon hızı Einstein'ın A katsayısıyla belirlenir. Eğer üst seviye t anında N popülasyonuna sahipse ışmalı emisyon hızı aşağıdaki ifade ile verilir.

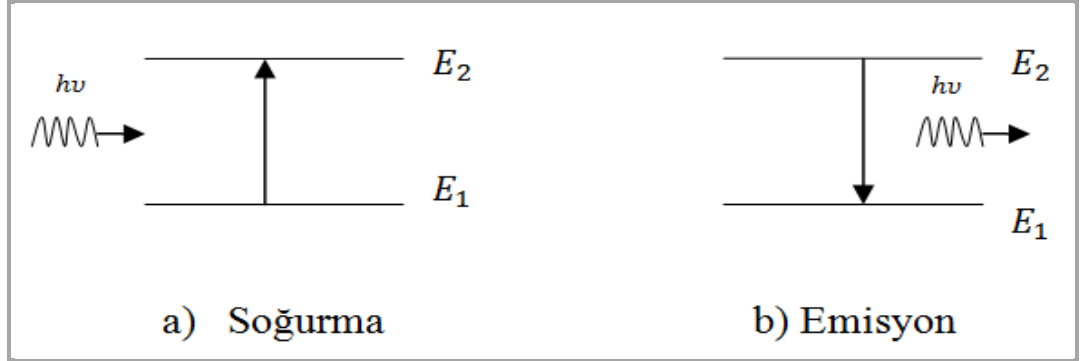
$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{ışmalı} = -AN \quad (2.3.1)$$

Bu ifade, belirli bir t anında yayınlanan foton sayısının hem A katsayısına hem de üst seviyedeki popülasyon “ N ” ile doğru orantılı olduğunu gösterir. Bu hız eşitliği çözümlerse aşağıdaki ifade elde edilir.

$$N(t) = N(0)\exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right) \quad (2.3.2)$$

Burada $\tau_R = A^{-1}$ olup ışımalı geçiş süresi olarak adlandırılır. Einstein katsayılarına baktığımızda A katsayısının B katsayısıyla orantılı olduğu görülür. Soğurma ve emisyon arasındaki ilişkiyi verme açısından önemli olan bu katsayıları anlamak için kısaca Einstein katsayılarında değinelim.

Işımanın kuantum teorisine göre bir atom iki kuantum seviyesi arasında geçiş yaparken ya bir foton yayınlanır ya da soğrulur. Bu iki işlem Şekil 2.13’de gösterilmiştir.



Şekil 2.13. Bir atomdaki optik geçişler a) soğurma b) emisyon

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (2.3.3)$$

Minimum enerji ilkesine göre üst seviyede bulunan atom enerji kaybederek alt seviyeye geçme eğilimi gösterir. Uyarılmış seviyedeki bir atomun emisyonu kendiliğinden olur. Bu yüzden bu tür emisyonla kendiliğinden emisyon denir. Bu işlem Şekil 2.13(a)’da gösterilmiştir. E_2 enerji seviyesindeki atomun elektronlarından biri bir foton yayınlarken E_1 enerji seviyesine düşer. Yayınlanan fotonun frekansının bu iki enerji

seviyesi arasındaki enerjiye bağılılığı 2.3.3 eşitliğiyle verilir. Bu yüzden her atom enerji seviyeleri ile belirlenen karakteristik emisyon spektrumuna sahiptir.

Soğurma işlemi Şekil 2.13(b)'de gösterilmiştir. Atom fotondan gerekli enerjiyi alarak uyarılmış seviyeye geçer. Bu, bir elektronun E_1 seviyesinden E_2 enerji seviyesine geçmesi demektir. Bu kendiliğinden olan bir işlem değildir. Foton tarafından uyarılmadan elektron uyarılmış bir seviyeye geçemez. Burada fazla detaya girmeden Einstein katsayılarıyla emisyon ve soğurma işlemlerini açıklamaya çalışacağız.

Kendiliğinden emisyon, Einstein'ın A katsayısı ile belirlenir. Bu katsayı birim zamanda E_2 seviyesindeki bir elektronun foton yayımlayarak E_1 enerji seviyesine düşme ihtimaliyetini verir. Bu yüzden foton emisyon hızı, uyarılmış seviyedeki atom sayısı ve A katsayısıyla doğru orantılıdır. Uyarılmış seviyedeki $N_2(t)$ sayıdaki atom için aşağıdaki hız eşitliğini yazabiliriz.

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2 \quad (2.3.4)$$

Bu eşitlik çözümlerse aşağıdaki ifade elde edilir.

$$N_2(t) = N_2(0)\exp(-A_{21}t) = N_2(0)\exp(-t/\tau) \quad (2.3.5)$$

Burada;

$$\tau = \frac{1}{A_{21}}$$

ile verilmektedir. τ uyarılmış seviyenin tabii ışımali yaşam süresidir. 2.3.5 eşitliği uyarılmış seviyedeki atom sayısının, kendiliğinden emisyon ile τ zaman sabitine bağlı olarak üstel bir şekilde azaldığını söyler. Herhangi bir geçiş için τ değeri 1 nanosaniyede birkaç milisaniye aralığında değişebilir.

E_1 ve E_2 seviyeleri arasındaki soğurma hızı, Einstein'ın B katsayısı ile belirlenir. Yukarıda belirtildiği gibi bu işlem gelen foton tarafından uyarılmalıdır. Yukarıdaki düşünceye benzer olarak soğurma için aşağıdaki ifadeyi yazabiliriz.

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{12}N_1u (V)$$

Burada $N_1(t)$; t anında E_1 seviyesinde bulunan atom sayısı ve $u (V)$; ν frekanslı bir elektromanyetik dalganın enerji yoğunluğudur. Termal dengede emisyon ve soğurma hızları eşit olduğundan Einstein'ın A katsayısı B katsayısı ile doğru orantılı olur. Bu şu anlama gelir; yüksek soğurma katsayısına sahip geçişler aynı zamanda yüksek emisyon ihtimaliyetine ve kısa ışımalı yaşam süresine sahiptir. Bununla birlikte soğurma ve emisyonun yakından ilişkili olması soğurma ve emisyon spektrumlarının aynı olacağını ifade etmez. Bunun sebebi 2.3.1 eşitliğinin popülasyon terimini içermesidir. Bir geçiş yüksek emisyon ihtimaliyetine sahip olabilir; ancak üst seviye işgal edilmemişse hiç foton yayınlanmaz.

Burada dikkat edilmesi gereken husus şudur; elektronlar uyarılmış seviye içerisinde çok kısa bir sürede uyarılmış seviyenin tabanına iner ve istatistik mekaniğiyle hesaplanabilen bir termal dağılıma sahip olurlar. Normal şartlarda elektronlar uyarılmış seviyenin tabanı ile tabandan $\sim k_B T$ kadar yukarısı arasında bir dağılım gösterirler. Holler de boş seviyelerde aynı dağılıma sahip olurlar. Işık emisyonu, termal olarak işgal edilmiş elektron ve hol seviyeleri arasındaki ışımalı geçişlerden ortaya çıkar. Bu yüzden uyarılmış seviyenin tabanından boş seviyenin tepesine geçişler meydana gelip çok dar bir aralıkta emisyon söz konusu olur. Bu açıdan soğurma işleminden farklıdır. Çünkü soğurma işleminde tabana olan uzaklıktan bağımsız olarak fotonlar soğrulabilir.

Tek mekanizma elektronların uyarılmış seviyeden temel seviyeye geçtiği uyarılmış seviyeler değildir. Aynı zamanda elektronlar ışımasız geçişler yaparak değişik yollar izleyebilir. Örneğin; elektron fonon yayımlayarak ısı şeklinde enerjisini kaybedebilir. Ya da enerjisini tuzak olarak adlandırılan kusur ve safsızlıklara aktarabilir. Eğer ışımasız

geçişler ışıklı geçişlerden daha hızlı ise çok az ışık yayınlanır. Lüminesans verimi “ η_R ”, ışımsız geçişlerin mümkün olduğu uyarılmış seviye yoğunluğunu içeren eşitlikler yazılarak hesaplanabilir.

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{toplam}} = -\frac{N}{\tau_R} - \frac{N}{\tau_{NR}} = -N\left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}\right) \quad (2.3.6)$$

2.3.6 eşitliğinin sağındaki her terim sırasıyla ışıklı ve ışımsız geçişlerin yaşam süreleridir. η_R ; ışıklı emisyon hızının toplam emisyon oranı olarak tanımlanır.

$$\eta_R = \frac{AN}{N\left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}\right)} = \frac{1}{1 + \frac{\tau_R}{\tau_{NR}}}$$

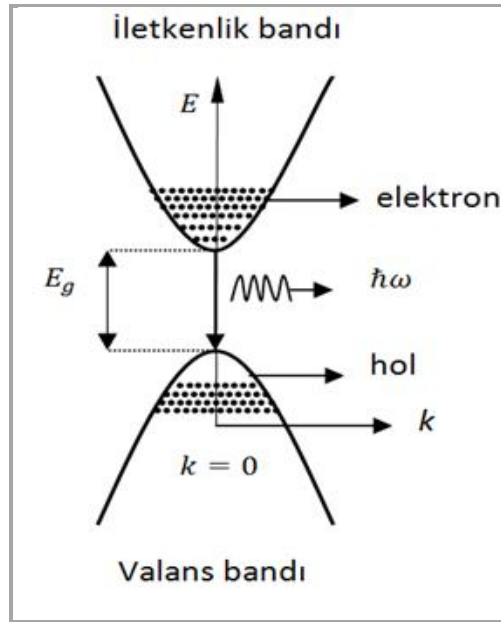
Burada $A = \tau_R^{-1}$ 'dir. Eğer $\tau_R \ll \tau_{NR}$ olursa, η_R 1'e yaklaşır ve mümkün olan en fazla ışık miktarı yayınlanır. Diğer yandan $\tau_R \gg \tau_{NR}$ olursa η_R çok küçük olup ışık emisyonu oldukça zayıf olur. Bu yüzden yeterli ışımının gözlenebilmesi için ışıklı geçiş süresinin ışımsız geçiş süresinden oldukça düşük olması gerekir.

2.3.1. Bantlar arası lüminesans

Yarıiletkenlerde bantlar arası lüminesans, iletkenlik seviyesine uyarılmış bir elektronun foton yayınlarken valans bandına düşmesi sonucu meydana gelir. Bu, aynı anda iletkenlik bandındaki elektron sayısında ve valans bandındaki hol sayısında bir azalmaya neden olur. Bantlar arası lüminesans bir elektron-hol çiftinin yok olmasına karşılık gelir ve ışıklı elektron-hol rekombinasyonu olarak adlandırılır. Bu açıdan soğurmadan farklıdır. Çünkü soğurma işlemi bir elektron-hol çifti oluşur. Bantların şekli, soğurma ve emisyon üzerinde çok etkili olduğu için direkt ve direkt olmayan bant yapılarına değinmek gerekir.

2.3.2. Direkt bant aralıklı yarıiletkenler

Şekil 2.14'te direkt bant yapılı bir yarıiletkende bantlar arası lüminesans işlemi gösterilmektedir. İletkenlik bandının tabanındaki elektronlar valans bandının tepesindeki hollerle birleştiğinde fotonlar yayınlanır. Elektronlar ve holler fonon yayımlayarak buldukları bandın minimum seviyesine inerler. Fotonların momentumu elektron ve hollerinkiyle karşılaştırıldığında çok küçük olduğu için birleşen elektron ve holler aynı k değerine sahip olmalıdır. Emisyon $k=0$ civarında meydana gelip bu da E_g enerjili bir fotona karşılık gelir. Uyardığımız elektronların ilk seviyelerinden bağımsız olarak emisyon enerjisi bant aralığına yakın olur.



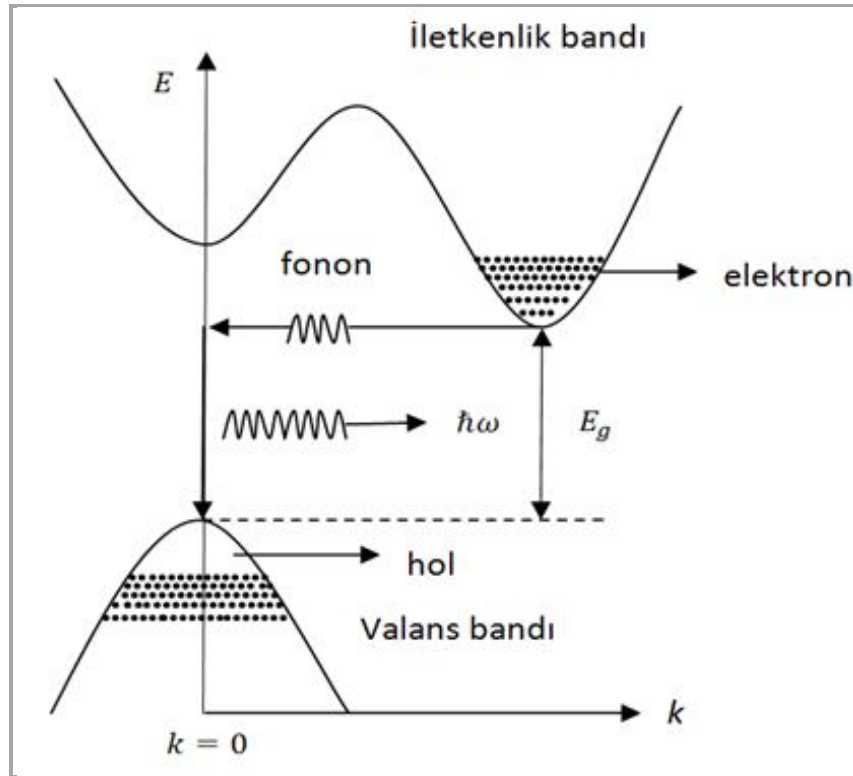
Şekil 2.14. Direkt bant yapılı bir yarıiletkende bantlar arası emisyon şeması*

*Noktalı yerler elektronlar tarafından işgal edilmiş seviyelere karşılık gelmektedir. İletkenlik bandının tabanındaki dolu seviyeler ve valans bandının tepesindeki boş seviyeler elektron ve hollerin enjeksiyonu ile sağlanır.

2.3.3. İndirekt bant aralıklı yarıiletkenler

Direkt bant yapılı olmayan bir yarıiletkende bantlar arası geçiş işlemi Şekil 2.15'te temsil edilmiştir. İndirekt bant yapılı yarıiletkenlerde iletkenlik bandının minimumu ve valans bandının maksimumu aynı k değerinde meydana gelmez. Momentumun

korunumu gereğince bantlar arası geçişlerde ya bir fononun soğrulması ya da yayınlanması gerekir. Geçiş sırasında hem fotonun hem de fononun yayınlanması gerekliliği bu işlemi ikinci mertebeden bir işlem yapar ve bu işlem nispeten düşük geçiş ihtimaliyetine sahip olur. Bu yüzden bu geçişte ışımalı yaşam süresi direkt geçişlerinkine göre oldukça uzundur. Bu emisyonun verimini düşürür. Bu yüzden indirekt bant yapılı materyallerin emisyonu kötüdür.



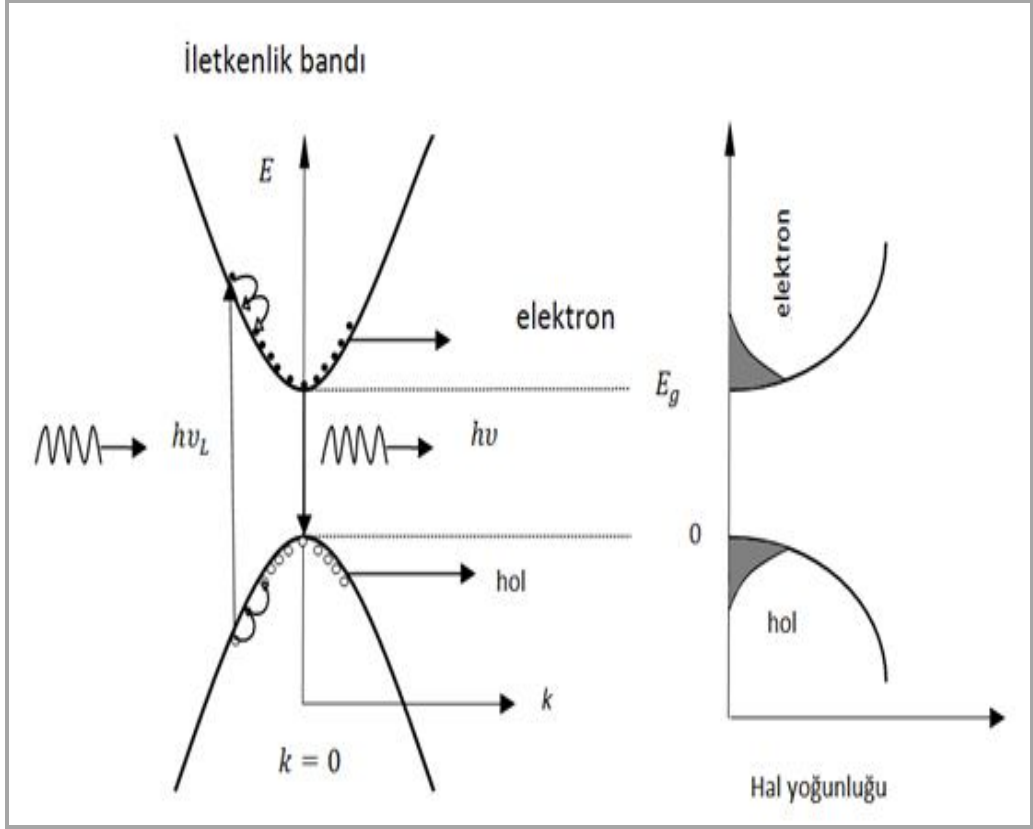
Şekil 2.15. Direkt bant yapılı olmayan bir yarıiletkenin bantlar arası emisyon şeması*

*Bantlar arası geçişte momentumun korunması için bir fononun soğrulması ya da fonon emisyonunun meydana gelmesi gerekir

2.3.4. Fotolüminesans

Burada direkt bant aralıklı bir yarıiletken, yasak bant aralığından daha yüksek enerjili bir fotonla uyarıldıktan sonra bantlar arası geçiş sonucu fotonun emisyonunu inceleyeceğiz. Direkt bant yapılı bir yarıiletkenin fotolüminesans işlemine karşılık gelen enerji bant diyagramı Şekil 2.16'da verilmiştir. Lazer ya da lambadan fotonların soğrulmasıyla

elektron ve holler sırasıyla iletkenlik ve valans bandına enjekte olur. Uyarma kaynağının enerjisi bant aralığından büyük ise bu durum meydana gelebilir.



Şekil 2.16. a) ν_L frekanslı bir uyarıdan sonra direkt bant yapılı bir yarıiletkende meydana gelen foto-lüminesans sırasında meydana gelen işlemlerin şeması

Taralı yerler mevcut seviyelerin doluluğunu ifade etmektedir. Bu doluluk faktörleri elektron ve hollere istatistik fiziğin uygulanmasıyla hesaplanabilir.

Optiksel olarak uyarılmış elektron ve hol dağılımları Fermi-Dirac istatistiği ile hesaplanabilir. Elektronların toplam " N_e " dağılımı uyarma kaynağının gücü ile belirlenebilir.

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

Burada $g_c(E)$ iletkenlik bandındaki seviye yoğunluğu ve $f_e(E)$ elektronlar için Fermi-Dirac dağılım fonksiyonudur. $g_c(E)$ aşağıdaki ifade ile verilir.

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

Benzer şekilde $f_e(E)$; T sıcaklığında Fermi-Dirac ifadesi ile verilir.

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

Yukarıdaki ifadede Fermi seviyesinde c üst indisini kullanmamızın sebebi sadece elektronlara uygulanabildiğini göstermek içindir. Çünkü farklı Fermi seviyelerinin olduğu quasi dengede olan sistem ile ilgileniyoruz. Elektron ve holler farklı Fermi seviyelerine sahiptir.

İletkenlik bandının tabanını referans alırsak aşağıdaki ifadeyi yazabiliriz.

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

Aynı şekilde holler için aşağıdaki ifadeyi elde edebiliriz.

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

Foto-uyarımli işlemde üretilen elektron ve hol sayısının eşit olduğuna dikkat etmek gerekir. Bu ifadeler kullanılarak belli bir taşıyıcı yoğunluğu için Fermi seviyeleri belirlenebilir.

2.3.5. Elektrolüminesans (EL)

Elektrolüminesans olayı bir opto-elektronik devre elemanından bir akım geçirilmesiyle lüminesansın oluşturulduğu olaydır. Lazer diyot ve ışık yayan diyotlar bu devre elemanları sınıfına girer.

Genellikle elektrolüminesans devre elemanı kalın bir taban malzeme üzerine büyütülen birkaç ince tabakadan meydana gelir. İnce tabakalar geniş aktif bölgeli bir p-n diyottan oluşur. Akım, düz beslem altındaki diyotun p bölgesinden n bölgesine doğru akar. n bölgesinden aktif bölgeye geçen elektronların p bölgesinden aktif bölgeye geçen hollerle birleşmesi sonucu lüminesans oluşur.

Lüminesans olayında meydana gelen mekanizma fotolüminesans olayındaki mekanizma ile aynıdır. Aralarındaki tek fark, taşıyıcıların elektriksel olarak enjekte edilmesidir. Direk bant yapılı olmayan materyallerin emisyon verimi düşük olduğundan genellikle direk bant yapılı materyaller kullanılmaktadır. Prensipinde herhangi direk bant yapılı bir materyal aktif bölge olarak kullanılabilir. Ancak uygulamada sadece çok az sayıda materyal yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu yüzden materyallerin seçimi, önemli olan birkaç parametreye bağlıdır.

- 1) Bant aralığının büyüklüğü
- 2) Örgü uyumuyla ilgili sınırlamalar
- 3) Katkılama kolaylığı

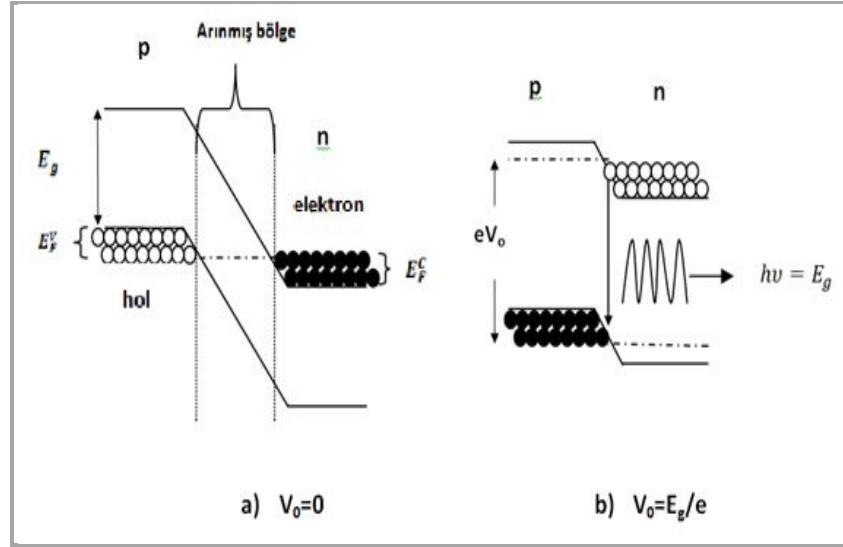
Birinci nokta oldukça açıktır. Çünkü bant aralığı emisyonun dalga boyunu belirlemektedir. İkinci ve üçüncü nokta fabrikasyon ile ilgili olup aşağıda tartışılacaktır.

Örgü uyumsuzluk terimi, ince tabakaların örgü parametrelerini ve taban malzemenin örgü parametreleri arasındaki ilişkiyle ilgilidir. Kalın taban malzeme üzerinde ince tabakalar oluşturulur. Yeterli saflıkta büyük ve yeterli derecede ışık yayan kristallerin üretimi oldukça zordur. Bu yüzden çeşitli tekniklerle zayıf optik özelliklere sahip taban

malzeme üzerinde yüksek saflıkta ince tabakalar büyütülür. Kristallerin büyüme şartları taban malzeme ile olan örgü uyumunu sınırlamaktadır. Bu şu anlama gelir; örgü uyumsuzluğundan dolayı ince tabakalar zorlanmalara maruz kalır. Eğer uygun şartlar sağlanmazsa kristalin optik kalitesini düşüren dislokasyonların oluşması muhtemeldir. Bunun için AlGaAs gibi üçlü ve AlGaInP gibi dördü bileşikler kullanılarak örgü uyumsuzluğu problemine çözüm olarak büyük bir adım atılmıştır. Ancak geniş bant aralıklı malzemelerde katkılama zorluğu hala bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Bunlara örnek olarak ZnO, ZnSe, GaN ve CdSe gibi geniş bant aralıklı yarıiletkenler verilebilir.

Şekil 2.17'deki bant diyagramı göz önüne alındığında ışık yayan bir diyotun temel çalışma prensibi anlaşılabilir. Hem p hem de n tarafı yoğun bir şekilde katkılandırılmıştır. Termal dengede Fermi seviyesi tüm devre elemanı için tek olmalıdır. Bu yüzden Şekil 2.17a)'da gösterildiği gibi bantlar bükülür. Eklem bölgesinde hiçbir taşıyıcının olmadığı bir arınmış bölge oluşur. Bu durumda herhangi bir ışık emisyonu gözlenmez çünkü devre elemanı içerisinde hiçbir noktada önemli derecede elektron ve hol yoktur.

Düz beslem altında durum farklılık gösterir. Bant aralığına yakın bir düz beslem uygulandığında Fermi seviyesi değişecektir. Deplasyon bölgesinin daralması n tarafındaki elektronların p tarafa; p tarafındaki hollerin n tipi bölgeye difüzyonunu sağlar. Bu durum hem elektron hem de hollerin bulunduğu bir bölge oluşturur.



Şekil 2.17. Işık yayan bir diyotun bant diyagramı*

*a) hiçbir beslem yok iken b) E_g/e kadarlık bir düz beslem uygulanması durumu. P tarafındaki holler ile n tarafındaki elektronlar birleştiğinde ışık yayılır.

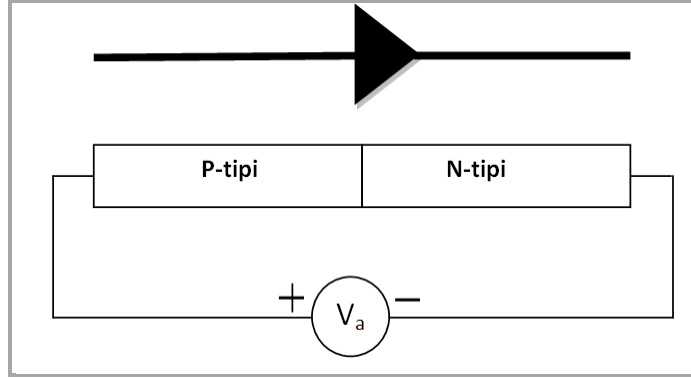
Elektron ve holler bant arası geçiş ile birleşip ışık emisyonuna neden olurlar. Bu fotonların enerjisi, bant aralığına karşılık gelir. Böylece uygun bant aralığına sahip yarıiletkenin seçimiyle istenilen renkte ışık yayan diyotların yapımı mümkün olmuştur. Ancak bant aralığı, yukarıda değinilen sebeplerden dolayı malzeme seçiminde tek başına yeterli değildir.

2.4. PN eklem diyot

Bir P-tipi ve N-tipi yarıiletken bir araya getirildiğinde PN eklemi oluşturur. Eğer N-tipi ve P-tipi bölgeler aynı yarıiletken materyalden yapılırsa (örneğin N-tipi silikon ve P-tipi silikon) bu bir homo-eklem olur. Eğer yarıiletken materyaller farklı ise (örneğin N-tipi silikon ve P-tipi germanyum) bu bir hetero-eklem olur.

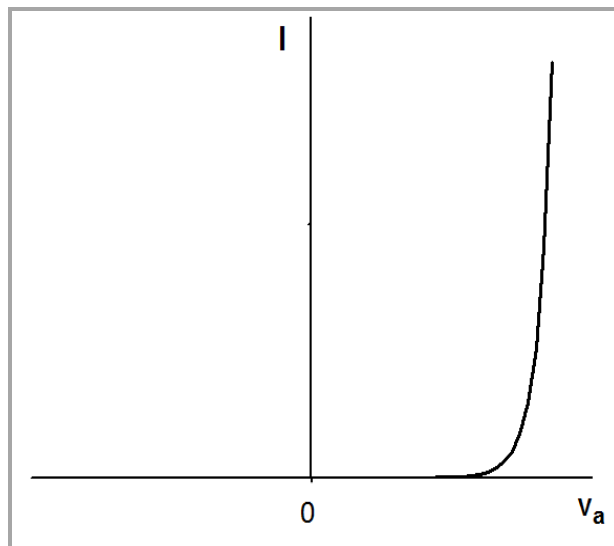
Bir diyot tek bir PN ekleminden oluşan bir yarıiletken devre elemanıdır (Şekil 2.18). Dirençten farklı olarak diyot, lineer olmayan akım-gerilim karakteristiğine sahiptir ve genellikle bir doğrultucu eleman olarak kullanılır. Bazı diyotlar ışık yayabilirken (ışık yayan diyot-LED), diğerleri lazer ışığı yayabilir (lazer diyot LD). İki PN eklemının

uygun bir şekilde bir araya getirilmesiyle elektrik sinyallerini yükselten bir transistor elde edilebilir.



Şekil 2.18. PN eklemi diyodu ve diyodu temsil eden simge

PN eklemi aşağıdaki özelliklere sahiptir. Bir beslemde akım akışına izin verirken, diğer beslemde akım akışına izin vermez. Bu yüzden akımı doğrultur. Eğer P-tipi tarafa uygulanan potansiyel N-tipi tarafa uygulanan potansiyelden daha büyükse uygulanan potansiyel " V_a " pozitif olur. Şekil 2.18'de gösterildiği gibi eğer V_a pozitif ise diyottan akım geçer; negatif ise akım geçmez. Eğer $V_a > 0$ ise diyodun düz beslemde olduğu, $V_a < 0$ ise ters beslemde olduğu söylenir.



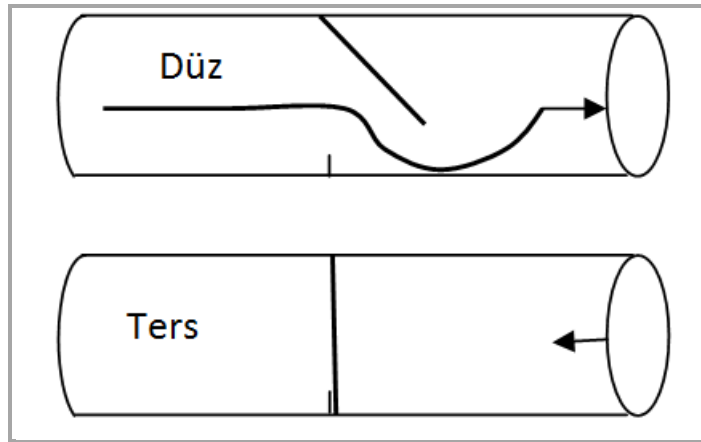
Şekil 2.19. Bir PN ekleminin akım-gerilim karakteristiği

Deneysel ölçümler PN eklemindeki I akımının aşağıdaki eşitliğe uyduğunu göstermiştir;

$$I = I_s \left[\exp\left(\frac{qV_a}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2.4.1)$$

Burada I_s bir sabit ve V_a diyoda uygulanan potansiyeldir.

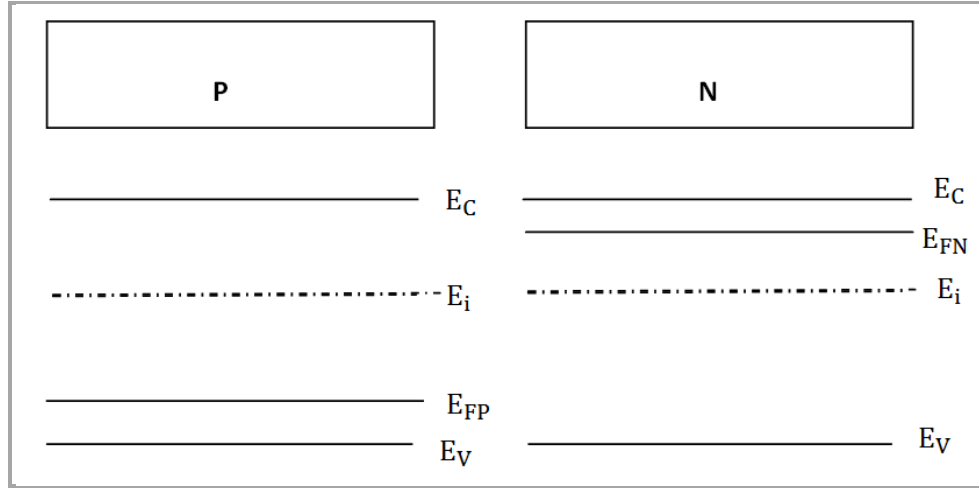
Diyot, sıvı akışını kontrol eden bir valfa benzetilebilir (Şekil 2.20). Düz yönde bir basınç değişimi uygulanırsa valf açılır ve sıvı akışına izin verir. Eğer ters yönde uygulanırsa valf kapanır. Valf kusurlu ise birkaç damla ve biraz sızıntı hariç hiçbir sıvı akışı olmaz.



Şekil 2.20. Bir PN ekleminin valf sıvı mekanikine göre çalışan valfa benzerliği

2.4.1. Beslenmemiş PN eklemi

Şimdi termodinamik dengedeki bir PN eklemini yani herhangi bir beslemin olmadığı ($V_a = 0$) durumu inceleyeceğiz. Yarıiletken materyalin iki ayrı parçasıymış gibi P ve N bölgelerine ayrı ayrı odaklanalım. Kolaylık olması açısından her iki kısımdaki katkı konsantrasyonlarının sabit ve N tipi bölgede N_d (cm^{-3})'ye ve P tipi bölgede N_a (cm^{-3})'ya eşit olsun. Yarıiletkenin her iki bölgesinin enerji bant diyagramları Şekil 2.21'de gösterilmektedir



Şekil 2.21. Ayrı ayrı ele alınmış N ve P-tipi bölgelerinde enerji bant diyagramlarının değişimi

$$E_F - E_i = kT \ln \left(\frac{N_d}{n_i} \right) \quad (2.4.2)$$

ve

$$E_i - E_F = kT \ln \left(\frac{N_a}{n_i} \right) \quad (2.4.3)$$

eşitliklerini kullanarak;

N -tipi bölgede

$$E_{FN} - E_i = kT \ln \left(\frac{N_d}{n_i} \right) \quad (2.4.4)$$

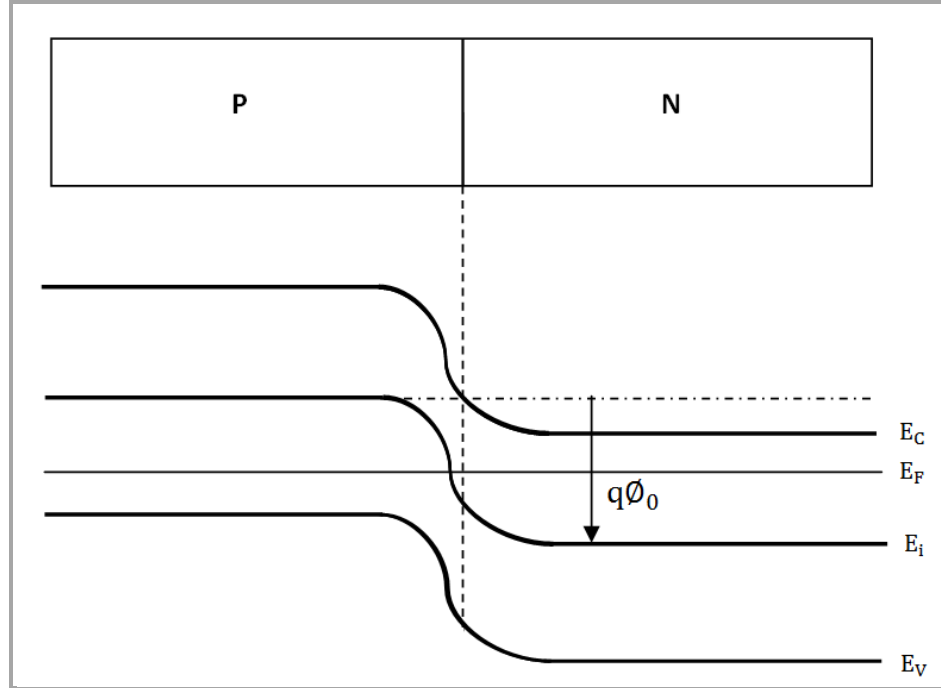
ve P-tipi bölgede

$$E_i - E_{FP} = kT \ln \left(\frac{N_a}{n_i} \right) \quad (2.4.5)$$

ifadesini yazabiliriz.

Şimdi N-tipi ve P-tipi bölgeyi kontak haline getirerek PN eklemi oluşturalım. Kontakın oluşturulduğu yüzey metalürjik eklem olarak adlandırılır. Katkı konsantrasyonunun aniden P-tipinden N-tipine değiştiği eklem ani eklem olarak adlandırılır. Bilindiği gibi Fermi seviyesi denge şartları altındaki (elektronların aniden elektronca zengin olan N-tipi bölgeden elektronca fakir P-tipi bölgeye ve holler P-tipi bölgeden N-tipi bölgeye difüze olurlar) bir yapıda tek ve sabittir. Yük yerdeğişimi sonucu eklem potansiyeli ϕ_0 olarak adlandırılan bir iç potansiyel Şekil 2.22’de gösterildiği gibi oluşur.

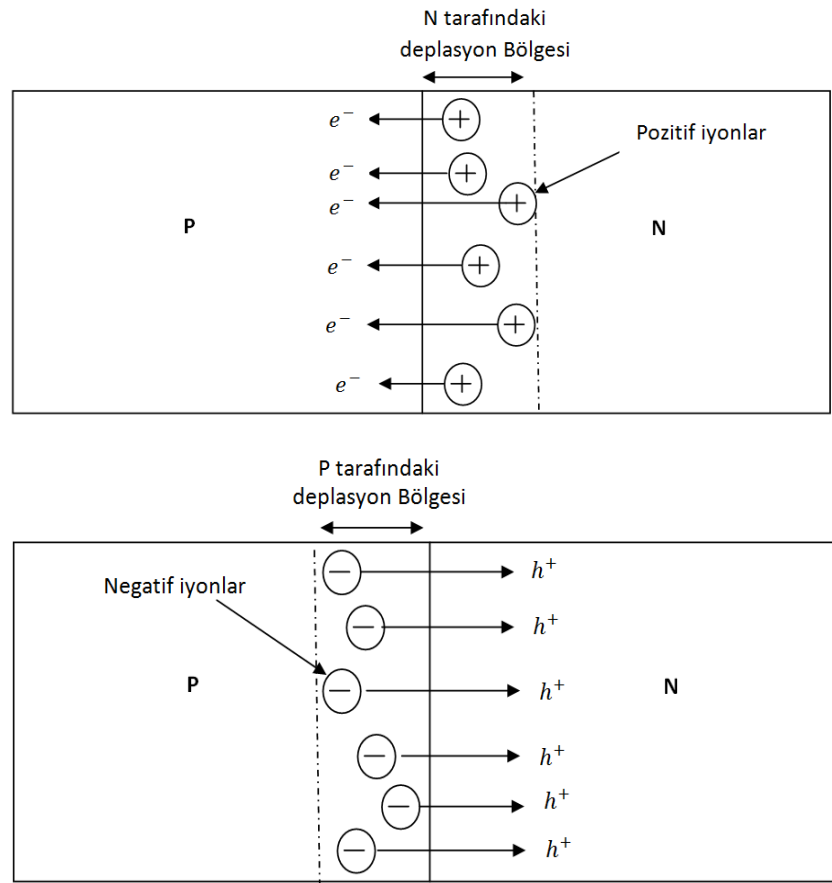
Bir eklem potansiyelinin $-q$ ile çarpımı enerji bantlarındaki bükülmeye eşit olur.



Şekil 2.22. PN eklemi ve bant diyagramı (Sze 1981)

N tipi bölgeden P tipi bölgeye difüze olan elektronlar geride iyonlaşmış donör atomları bırakırlar. Bu atomlar kristal örgü noktalarına yerleşir ve kristal içerisinde hareket etmezler. Bu pozitif yüklü iyonların buldukları yer deplasyon bölgesi olarak adlandırılan bir uzay yükü bölgesi oluşturur. Çünkü bu bölge elektronlardan arındırılmıştır (Şekil 2.23).

Deplasyon bölgesindeki bu pozitif yükler elektronları öyle çeker ki denge durumunda elektronları P-tipi bölgeye iten difüzyon kuvveti, elektronları N-tipi bölgeye geri çağıran iç elektrik alan kuvvetiyle tam olarak dengelenir. Benzer şekilde P-tipi bölgeden N-tipi bölgeye hollerin difüzyonu P-tipi materyalde bir deplasyon bölgesinin oluşmasına neden olur. Bu bölge hollerden arındırılmış ve negatif iyonlardan meydana gelir. Deplasyon bölgesi için birkaç isim mevcuttur. Deplasyon bölgesi, uzay yükü bölgesi ya da geçiş bölgesi olarak adlandırılabilir.



Şekil 2.23. Elektron ve hollerin difüzyonu sonucu deplasyon bölgesinin oluşumu

Uzay yükü bölgesindeki elektrik alan ve potansiyel değişimi Poisson eşitlikleri kullanılarak hesaplanabilir.

$$\nabla^2 \phi(x, y, z) = -\frac{\rho(x, y, z)}{\epsilon_s} = -\frac{q}{\epsilon_s} (p - n + N_d^+ - N_a^-) \quad (2.4.6)$$

Bir boyutlu eklem için problem aşağıdaki şekilde basitleşir.

$$\frac{d^2(x)}{dx^2} = -\frac{q}{\epsilon_s} (p - n + N_d^+ - N_a^-) \quad (2.4.7)$$

$$n(x) = n_0 \exp\left(\frac{q\phi_0(x)}{kT}\right) \quad (2.4.8)$$

$$p(x) = p_0 \exp\left(-\frac{q\phi_0(x)}{kT}\right) \quad (2.4.9)$$

Boltzmann eşitliklerini kullanarak;

$$\frac{d^2(x)}{dx^2} = -\frac{q}{\epsilon_s} \left\{ p_0 \exp\left(-\frac{q\phi_0(x)}{kT}\right) - n_0 \exp\left(\frac{q\phi_0(x)}{kT}\right) + N_d^+ - N_a^- \right\} \quad (2.4.10)$$

ifadesini elde ederiz. Burada $N_d^+ = N_d$ ve $N_a^- = N_a$ 'dır.

(2.4.10) denklemini analitik olarak çözülemeyiz ve potansiyel için bir çözüm bulunamaz. Bununla birlikte deplasyon yaklaşımı yapılarak basitleştirilebilir. Deplasyon yaklaşımı; uzay yükünün sadece safsızlık iyonlarından oluştuğunu ve serbest taşıyıcıların bunlara etkisinin ihmal edilebileceğini kabul eder. Dahası uzay yükü bölgesinin taşıyıcılardan tamamen arındırıldığı kabul edilir. Diğer bir ifadeyle N-tipi tarafında oluşan deplasyon bölgesinde hiçbir elektron ve P-tipi tarafındaki deplasyon bölgesinde hiçbir artı yüklü boşluk bulunmamaktadır. Sonuç olarak yük yoğunluğu N-tipi taraftaki deplasyon bölgesinde qN_d ve P-tipi tarafındaki ise $-qN_a$ 'dır. Metalürjik eklem orijini olarak alınırse deplasyon bölgesi N-tipi bölgede l_{no} kadar, P-tipi bölgede $-l_{po}$ kadar genişler (Şekil 2.24). Uygun sınır şartlarını kullanarak Poisson eşitliklerinden türetilen elektrik alan ve potansiyel de Şekil 2.25-26'da gösterilmiştir.

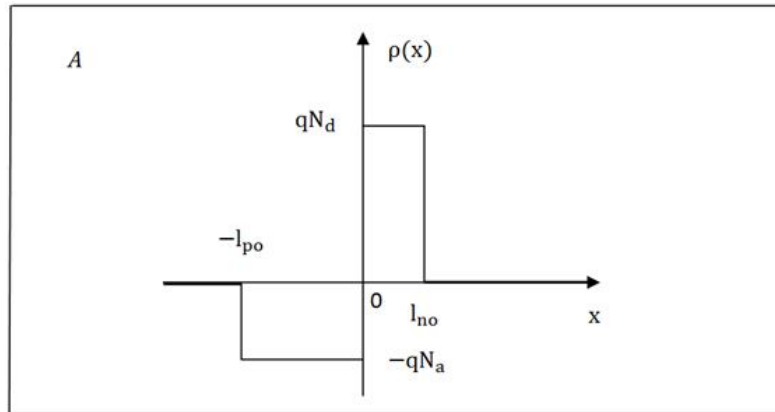
Deplasyon yaklaşımı ile Poisson ve Gauss kanunlarını kullanarak l_{po} ve l_{no} için olduğu gibi elektrik alan ve potansiyel için analitik bir ifade bulunabilir. Yük yoğunluğu değeri $\rho(x)$ aşağıda verildiği gibi dört farklı bölge için ifade edilebilir.

$$\rho(x) = 0 \quad -\infty < x < -l_{po} \text{ (yarı nötral bölge)}$$

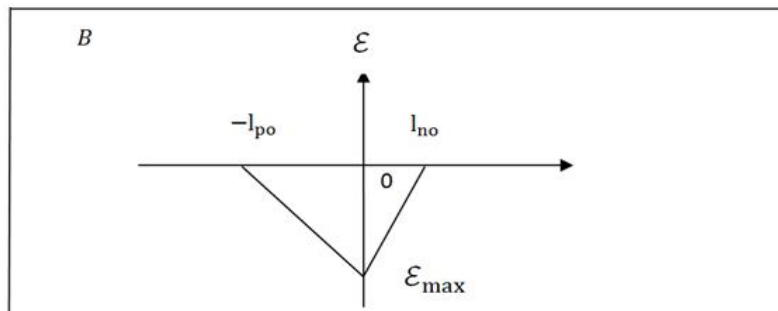
$$\rho(x) = -qN_a \quad -l_{po} < x < 0 \text{ (uzay yükü bölgesi)} \quad (2.4.11)$$

$$\rho(x) = qN_d \quad 0 < x < l_{no} \text{ (uzay yükü bölgesi)}$$

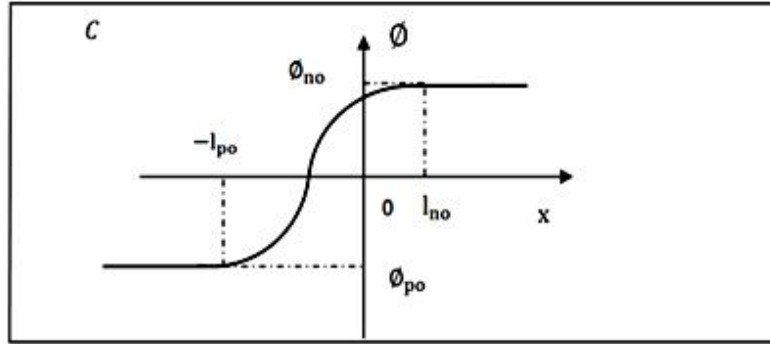
$$\rho(x) = 0 \quad l_{no} < x < \infty \text{ (yarı nötral bölge)}$$



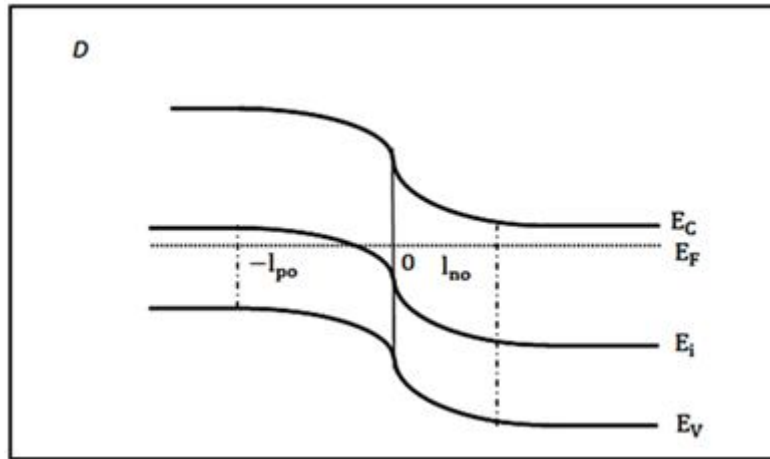
Şekil 2.24. Bir PN eklemde yükler (Grove 1967)



Şekil 2.25. Bir PN eklemde elektrik alan (Grove 1967)



Şekil 2.26. Bir PN eklemde potansiyel (Grove 1967)



Şekil 2.27. Bir PN eklemde enerji (Grove 1967)

Yarı nötral bölgelerin yükçe nötr olduğunu kabul edeceğiz. Bu yüzden bu bölgelerde elektrik alan sıfır olur. Yukarıdaki tüm kabulleri kullanarak elektrik alan için Poisson eşitliğinin integrali alınarak bir ifade elde edilebilir.

$$-\infty < x < -l_{po} \text{ için; } \mathcal{E}(x) = 0$$

$$-l_{po} < x < 0 \text{ için; } \frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = -\frac{d\mathcal{E}(x)}{dx} = \frac{q}{\epsilon_s} N_a \quad \mathcal{E}(-l_{po}) = 0$$

$$\mathcal{E}(x) = -\frac{q}{\epsilon_s} N_a (x + l_{po})$$

$$0 < x < l_{no} \text{ için; } \frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = -\frac{d\mathcal{E}(x)}{dx} = \frac{q}{\epsilon_s} N_d \quad \mathcal{E}(-l_{no}) = 0$$

$$\mathcal{E}(x) = -\frac{q}{\epsilon_s} N_a (x + l_{po})$$

$$l_{no} < x < \infty \text{ için; } \mathcal{E}(x) = 0$$

Elektrik alanı $x=0$ 'da süreklidir. Gauss kanunu kullanarak;

$$-\frac{qN_a}{\epsilon_s} l_{po} = -\frac{qN_d}{\epsilon_s} l_{no} \quad (2.4.12)$$

$$N_a l_{po} = N_d l_{no} \quad (2.4.13)$$

Bu eşitlik devre elemanında yük nötrallliğini ifade eder. Çünkü bu eşitlik, eklemnin N tarafındaki deplasyon bölgesindeki toplam negatif yükün P taraftaki deplasyon bölgesindeki toplam pozitif yük miktarına eşit olduğunu ifade eder. Potansiyel dağılım, Poisson eşitliğinin iki defa integralinin alınmasıyla elde edilir. P ve N tipi yarı nötral bölgelerde potansiyel sırasıyla ϕ_{po} ve ϕ_{no} 'dır. Bunları sınır şartı olarak kullanırsak;

$$-\infty < x < -l_{po} \text{ için; } \phi_o(x) = \phi_{po}$$

$$-l_{po} < x < 0 \text{ için; } -\mathcal{E}(x) = \frac{d\phi(x)}{dx} = \frac{qN_a}{\epsilon_s} (x + l_{po})$$

$$\phi_o(x) = \frac{qN_a}{2\epsilon_s} (x + l_{po})^2 + \phi_{po} \quad (2.4.14)$$

$$0 < x < l_{no}; \text{ için } -\mathcal{E}(x) = \frac{d\phi(x)}{dx} = \frac{qN_d}{\epsilon_s} (l_{no} - x)$$

$$\phi_o(x) = \phi_{no} - \frac{qN_d}{2\epsilon_s} (l_{no} - x)^2$$

$$l_{no} < x < \infty \quad \text{için}; \quad \phi_o(x) = \phi_{no}$$

ifadeleri elde edilir. Potansiyel $x=0$ 'da süreklidir. Bu durum eklem potansiyeli için alternatif bir ifade verir.

$$\frac{qN_a}{2\epsilon_s} l_{po}^2 + \phi_{po} = \phi_{no} - \frac{qN_d}{2\epsilon_s} l_{no}^2$$

Eklem potansiyeli:

$$\phi_o = \phi_{no} - \phi_{po} = \frac{qN_a}{2\epsilon_s} l_{po}^2 + \frac{qN_d}{2\epsilon_s} l_{no}^2 = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{N_a N_d}{n_i^2}\right) \quad (2.4.15)$$

$x = 0$ 'da elektrik alan tek bir maksimum değere sahiptir. Elektrik alan ifadesi (2.4.14) eşitlikleri kullanılarak elde edilebilir.

Maksimum elektrik alan:

$$\mathcal{E}_{\max} = -\frac{qN_a}{\epsilon_s} l_{po} = -\frac{qN_d}{\epsilon_s} l_{no} \quad (2.4.16)$$

(2.4.12) ve (2.4.16) eşitliklerini kullanarak deplasyon bölgelerinin genişlikleri " l_{po}, l_{no} " eklem potansiyelinin bir fonksiyonu olarak ifade edilebilir.

Deplasyon bölgelerinin genişlikleri:

$$l_{po} = \sqrt{\frac{2\epsilon_s}{q} \frac{\phi_o N_d}{N_a(N_a + N_d)}} \quad (2.4.17)$$

ve

$$I_{no} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s}{q} \frac{\phi_0 N_a}{N_d(N_a+N_d)}} \quad (2.4.18)$$

olarak bulunur. Toplam deplasyon bölgesi, donör ve akseptör safsızlık iyonlarını içeren geçiş bölgesi olarak adlandırılır. Geçiş bölgesinin genişliği;

$$I_{no} + I_{po} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s}{q} \frac{\phi_0(N_a+N_d)}{N_a N_d}} \quad (2.4.19)$$

ile verilir.

2.4.2. Beslemlenmiş PN eklemi

Eğer bir PN eklemine herhangi bir beslem uygulanmamışsa oluşan eklem potansiyeli daha önce gördüğümüz gibi ϕ_0 'dır. Bu potansiyel farkından oluşan sürüklenme akımı tam olarak taşıyıcı konsantrasyonu farkından dolayı oluşan difüzyon akımına eşit ve zıt yönlüdür. Bu yüzden net akım (sürüklenme akımı + difüzyon akımı=0) sıfır olur. Denge durumuna ulaşıldığında potansiyel değişim $\phi(x)$ daha fazla elektronun P-tipi bölgeye ve holün N-tipi bölgeye geçişini önler. Bu, potansiyelin bazen engel olarak adlandırılma nedenini açıklar.

Ekleme harici bir V_a potansiyelinin uygulandığı durumu düşünelim. Eğer P-tipi bölgenin potansiyeli N-tipi taraftakinden daha büyükse V_a pozitif olarak düşünülür. Devre elemanından akan akımın yarı nötral bölgeler boyunca potansiyel düşmesi ihmal edilebilecek kadar düşük olduğunu kabul edeceğiz. Sonuç olarak uygulanan harici potansiyel " V_a " tümüyle geçiş bölgesine uygulanmış olur ve iç potansiyel " ϕ " aşağıdaki ifadeye eşit olur.

$$\phi = \phi_n - \phi_p = \phi_0 - V_a$$

$-l_p$ ve l_n geçiş bölgesinin sınırlarıdır (Şekil 2.24). Bu yapıdaki yük dağılımı;

$$\rho(x) = 0 \quad -\infty < x < -l_p \text{ (yarı nötral bölge)}$$

$$\rho(x) = -qN_a \quad -l_p < x < 0 \text{ (uzay yükü bölgesi)}$$

$$\rho(x) = qN_d \quad 0 < x < l_n \text{ (uzay yükü bölgesi)}$$

$$\rho(x) = 0 \quad l_n < x < \infty \text{ (yarı nötral bölge)}$$

olur. Poisson eşitlikliği, daha önce olduğu gibi $-l_{po}$, l_{no} ve ϕ_0 yerine sırasıyla $-l_p$, l_n ve $\phi_0 - V_a$ yazılarak çözülebilir. Sonuç olarak;

$$l_p = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s (\phi_0 - V_a) N_d}{q N_a (N_a + N_d)}} \quad (2.4.20)$$

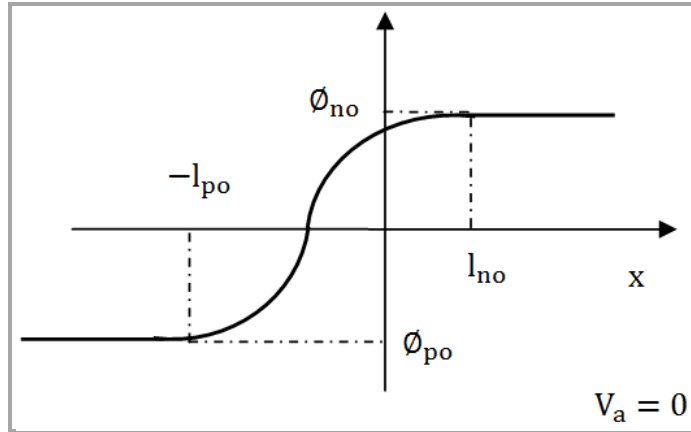
ve

$$l_{no} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s (\phi_0 - V_a) N_a}{q N_d (N_a + N_d)}} \quad (2.4.21)$$

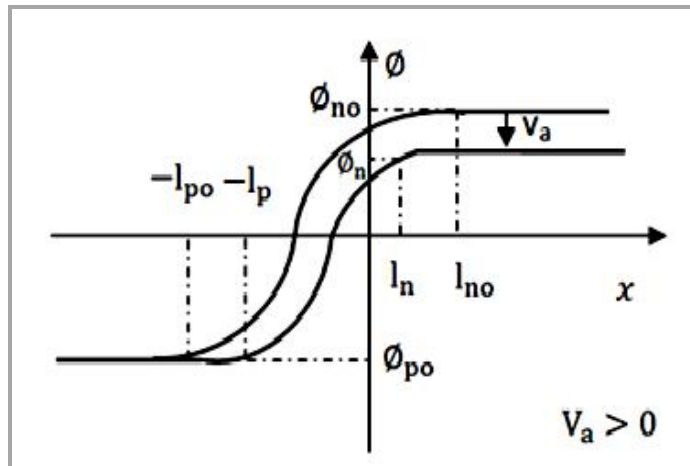
olur ve geçiş bölgesinin toplam genişliği;

$$l_{no} + l_{po} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s (\phi_0 - V_a) (N_a + N_d)}{q N_a N_d}} \quad (2.4.22)$$

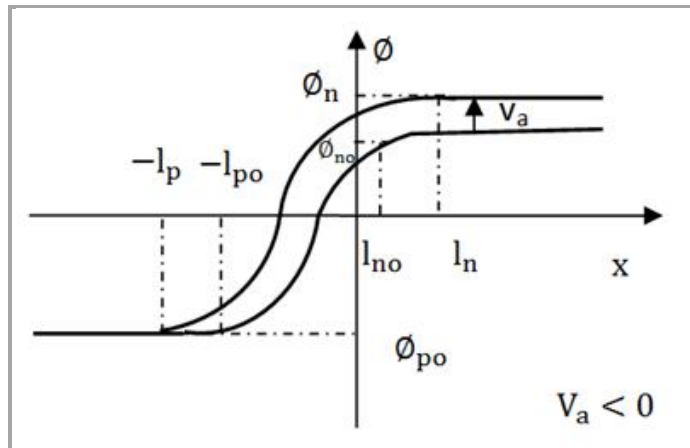
olur. Ters beslem durumunda $V_a < 0$) geçiş bölgesinin genişliği artar ve düz beslem durumunda azalır (Şekil 2.29-30).



Şekil 2.28. $V_a=0$ için PN eklemindeki potansiyel



Şekil 2.29. $V_a > 0$ için PN eklemindeki potansiyel

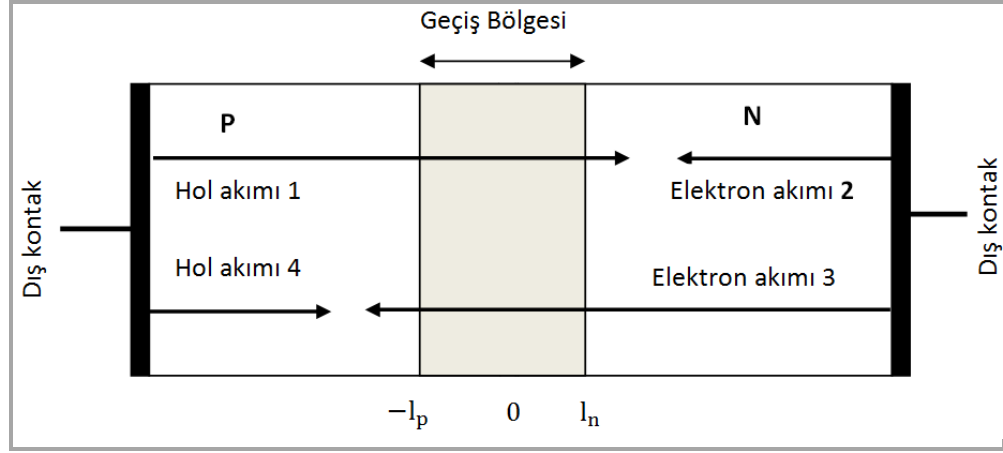


Şekil 2.30. $V_a < 0$ için PN eklemindeki potansiyel

2.4.3. Akım-gerilim karakteristiği

Difüze olan taşıyıcılar kısmen eklem potansiyelinden doğan kuvvetler tarafından telafi edilirler. Bu yüzden pozitif yüklü boşluklar P-tipi yarıiletken bölgeden N-tipi yarıiletken bölgeye akarken, elektronlar N-tipi yarıiletken bölgeden P-tipi yarıiletken bölgeye akabilirler. Net akımlar Şekil 2.31’de gösterilmiştir. N-tipi bölgeye enjekte edilen pozitif yüklü boşluklar ek azınlık taşıyıcılarıdır (Şekil 2.31 akım 1). Bu taşıyıcılar N-tipi yarı nötral bölgeye difüze olurlar ve çoğunluk taşıyıcılarla rekombinasyona uğramadan önce difüzyon uzunluğu olarak adlandırılan bir mesafe kat ederler. Her bir rekombinasyon olayı bir elektron tükettiği için harici kontak tarafından sürekli olarak elektronların sağlandığı N-tipi bölgesinde net bir elektron akımı meydana getirir (Şekil 2.31 akım 2). Benzer şekilde P-tipi bölgesine enjekte edilen elektronlar (Şekil 2.31 akım 3) P-tipi bölgesinde pozitif yüklü boşluklarla rekombinasyona uğrayan ek azınlık taşıyıcılarıdır. Her bir rekombinasyon olayı pozitif yüklü bir boşluk tükettiğinde P-tipi bölgede net bir pozitif yüklü boşluk akımı meydana gelir (Şekil 2.31 akım 4). Akım 1 ile akım 2 ve akım 3 ile akım 4’ün eşit olduğu açıktır.

Eğer eklem ters beslenirse ($V_a < 0$) potansiyel engelin yüksekliği denge durumu engeli (ϕ_0) göre yükselir. Pozitif yüklü boşlukların N-tipi bölgeye ve elektronların P-tipi bölgeye difüzyonu azalır. N-tipi bölgeden P-tipi bölgeye pozitif yüklü boşlukların ve P-tipi bölgeden elektronların N-tipi bölgeye sürüklenmesi sonucu oluşan net bir akım gözlenir. Bununla birlikte bu akımın büyüklüğü oldukça küçüktür. Çünkü bu sadece geçiş bölgesi civarındaki azınlık taşıyıcıları içerir.



Şekil 2.31. Düz beslem PN eklemi*

*1: P-tipinden N-tipine hol enjeksiyonu 2: elektronların N-tipi bölgesine enjekte edilen hollerle rekombinasyonu 3: N-tipi bölgeden P-tipi bölgeye enjekte olan elektronlar 4: hollerin N-tipi bölgesine enjekte edilen elektronlarla rekombinasyonu.

Çoğunluk taşıyıcılara bağlı olan PN eklemının akım-gerilim karakteristiğinin türetilmesi oldukça zordur. Bunlar Şekil 2.31’de sırasıyla 4 ve 2 olarak gösterilen P-tipi materyaldeki pozitif yüklü boşluk ve N-tipi materyaldeki elektron akımlarıdır. Bununla birlikte 2 akımının 1 akımına ve 4 akımının 3 akımına eşit olduğunu biliyoruz. 1 ve 3 akımları azınlık taşıyıcılarının enjeksiyonunun (N-tipi materyaldeki pozitif yüklü boşluk ve P-tipi materyaldeki elektronlar) bir sonucudur ve bu iki bileşenin toplamı devre elemanındaki toplam akıma eşittir. Bu yüzden PN eklemi için model eşitliklerin türetilmesi 1 ve 3 akımlarını içerir. PN eklemının akım-gerilim karakteristiği aşağıdaki ifade ile verilir.

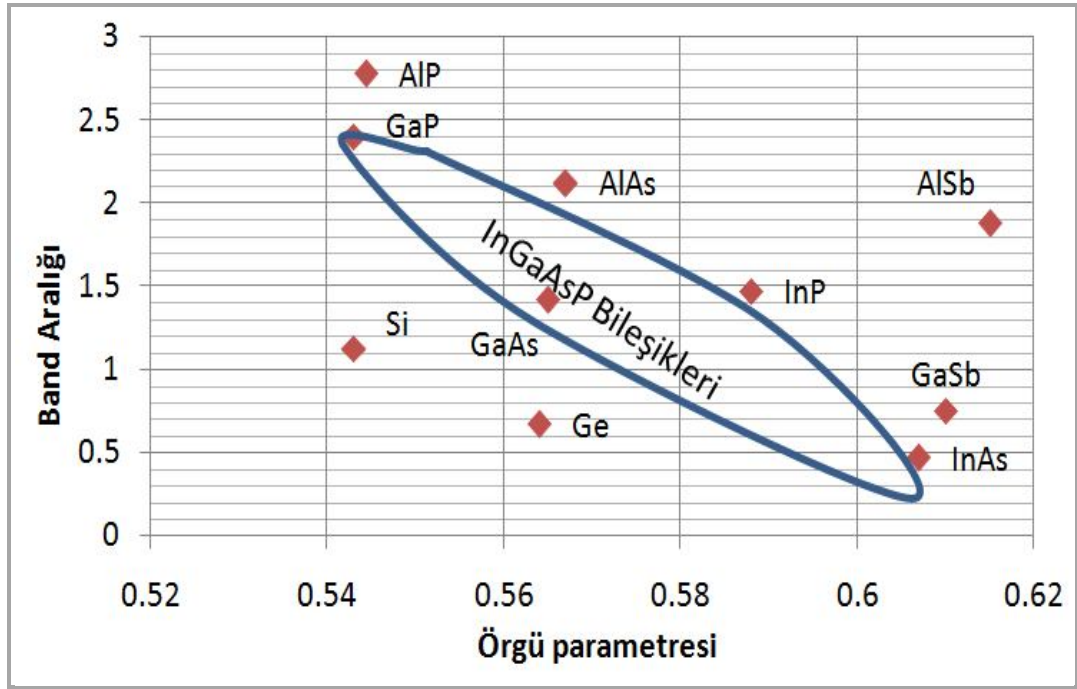
$$I = I_s \left[\exp\left(\frac{qV_a}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (2.4.23)$$

2.5. Heteroeklem Devre Elemanları

2.5.1. Heteroeklem kavramı

Elektronik endüstrisinde kullanılan tek yarıiletken, silikon değildir. Periyodik tablonun IV. grup elementlerinin ve bileşiklerinin (Si, Ge, C, SiC ve SiGe) yanı sıra GaAs, InP,

$Ga_xAl_{1-x}As$ ve benzeri gibi yarıiletkenler, III. ve V. grup elementler kullanılarak sentezlenebilir. Bunun yanında periyodik tablonun diğer grup elementleri kullanılarak CdS ve HgCdTe gibi yarıiletkenlerin fabrikasyonu mümkündür.



Şekil 2.32. Si, Ge ve III-V bileşik yarıiletkenlerin enerji bant aralığı (Sze 1981)

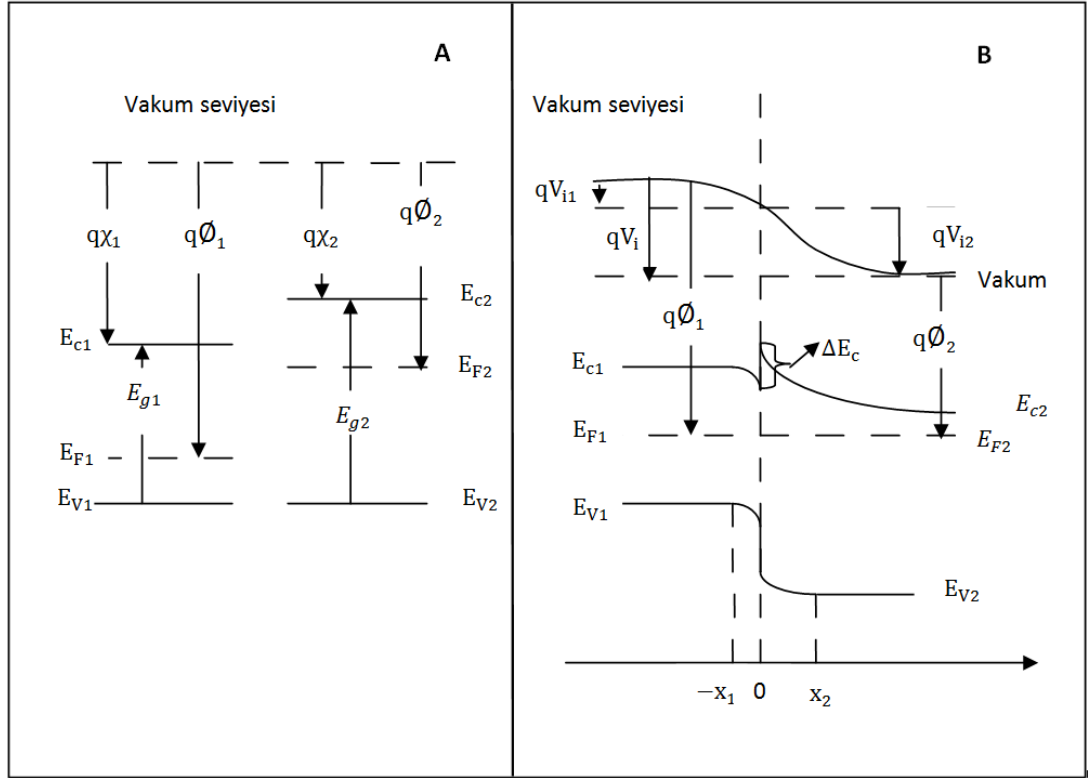
Bu materyallerin elektriksel özelliklerini karakterize eden ana parametre bant aralığı genişliğidir. Şekil 2.32, Si, Ge ve farklı III-V yarıiletkenlerin bant aralığını göstermektedir. İstenilen enerji bant aralığı değerleri $Ga_xAl_{1-x}As$ ve $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ gibi üçlü (ternary) ve dördü (quaternary) bileşikler kullanılarak elde edilebilir. Fabrikasyon sırasında uygun x ve y katsayılarının seçilmesiyle istenilen bant aralığına ulaşılabilir.

İki farklı yarıiletkeni içeren bir PN eklemi heteroeklem olarak adlandırılır. Böyle eklemlerin en belirgin özelliği P ve N bölgelerinin farklı enerji bant aralıklarına sahip olmasıdır. Klasik silikon PN eklemi gibi sadece bir yarıiletken içeren eklemler homoecklem olarak adlandırılır.

2.5.2. Enerji bant diyagramı

Heteroeklemlerle karşılaştırıldığında farklı bant aralıklı iki materyalin varlığı heteroeklemlerin enerji bant diyagramında ilave zorluklara neden olur. Özelliklerine ulaşmak için, tek devre elemanında farklı iki yarıiletken materyalin bir araya getirilmesi ve enerji bant diyagram şekillerinin incelenmesi bant aralığı mühendisliği (bandgap engineering) olarak adlandırılır.

Bir heteroeklemin enerji bant diyagramlarının nasıl çizildiğini gösteren Şekil 2.33 örneğini göz önüne alalım. Farklı iki yarıiletken bir araya getirilmiştir. Birinci yarıiletkenin p-tipi olduğunu ve E_{g1} enerji bant aralığına, $q\phi_1$ iş fonksiyonuna ve $q\chi_1$ elektron alınganlığına sahip olduğunu kabul edelim. İş fonksiyonu Fermi seviyesi ile vakum seviyesi arasındaki enerji farkı olup E_F enerjisine sahip bir elektronu yarıiletkenden koparmak için gereken enerjiyi temsil eder. Elektron alınganlığı bir elektronun iletkenlik bandından vakum seviyesine çıkarılması için gereken enerjidir. Benzer şekilde ikinci yarıiletkenin n-tipi olduğunu ve E_{g2} enerji bant aralığına, $q\phi_2$ iş fonksiyonuna ve $q\chi_2$ elektron alınganlığına sahip olduğunu varsayacağız.



Şekil 2.33. A) Ayrık olarak verilmiş iki yarıiletkenin enerji bant diyagramı*

*B) bir araya getirilerek heteroeklem oluşturmuş materyallerin enerji bant diyagramı (Sze 1981 and Shur 1987)

Enerji bant diyagramlarının çizilme aşamaları sırasıyla aşağıda verilmiştir;

- 1- Denge şartları altında her iki yarıiletkenin Fermi seviyeleri eşit ve sabittir. Eklem bölgesinden yeterince uzakta yarıiletkenler nötrdür ve enerji bant diyagramları, yarıiletkenler ayrı iken sahip olduğu enerji bant diyagramıyla aynıdır.
- 2- Nötr bölge sınırları içerisinde iş fonksiyonları değişmez. Bu eklem bölgesinde uzak kısımlarda vakum seviyesini çizmemizi sağlar.
- 3- Her iki yarıiletkenin vakum seviyesi düz bir çizgi ile birleştirilir. Gerçek şekli şu an bilinmemekle beraber daha sonra incelenecektir. Bununla birlikte bunun, homoeklemin geçiş bölgesindeki banda benzer bir şekle sahip olacağını kabul etmek iyi bir fikirdir. Vakum seviyesi sadece geçiş bölgesinde yani $-x_1$ ve x_2 aralığında bükülür.
- 4- Eklem oluşumu sırasında $q\phi_1 > q\phi_2$ olduğu için elektronlar n-tipi yarıiletkenden p-tipi yarıiletkene ve pozitif yüklü boşluklar zıt doğrultuda p-tipi yarıiletkenden n-tipi

yarıiletkene difüze olacaklardır. Sonuç yük dağılımı boşaltılmış bir bölgeye (deplasyon bölgesi) iç eklem potansiyeline ve bu yüzden enerji bantlarının bükülmesine sebep olur. Bu bükülme vakum seviyesindeki bükülmeye paraleldir. Elektron alınganlıklarının $q\chi_1$, $q\chi_2$ geçiş bölgesinde sabit kaldığını bilmek geçiş bölgesinde E_{V1} , E_{V2} , E_{C1} ve E_{C2} seviyelerini çizmemize izin verir.

5- Son olarak valans bantları (E_{V1}, E_{V2}) ve iletkenlik bantları (E_{C1}, E_{C2}) eklem bölgesinde $x=0$ 'da dik çizgi parçaları kullanılarak birleştirilir. Bu özellik bant süreksizliği olarak adlandırılan şeyi oluşturur.

V_i eklem potansiyeli;

$$V_i = V_{i1} + V_{i2} = \phi_1 - \phi_2 \quad (2.5.1)$$

ile verilir. qV_{i1} ve qV_{i2} sırasıyla birinci ve ikinci yarıiletkendeki bant bükülmesine karşılık gelir.

E_{C1} ve E_{C2} vakum seviyesine paralel oldukları için eklem bölgesinde bir enerji bant süreksizliği meydana gelecektir. Bu süreksizlik;

$$\Delta E_c = q(\chi_1 - \chi_2) \quad (2.5.2)$$

ve

$$\Delta E_v = (E_{g2} - E_{g1}) - q(\chi_1 - \chi_2) \quad (2.5.3)$$

ile verilir. Toplam bant süreksizliği iki yarıiletkenin bant aralıkları arasındaki farka eşittir;

$$\Delta E_c + \Delta E_v = E_{g2} - E_{g1} \quad (2.5.4)$$

Geçiş bölgesindeki enerji bantlarındaki gerçek bükülme, deplasyon yaklaşımı kullanılarak, her iki yarıiletkende Poisson denklemi çözülerek elde edilebilir.

1. Yarıiletken	2. Yarıiletken
p-tipi	n-tipi
katkı konsantrasyonu, N_a	katkı konsantrasyonu, N_d
dielektrik sabiti, ϵ_1	dielektrik sabiti, ϵ_2
deplasyon bölgesi genişliği, x_1	deplasyon bölgesi genişliği, x_2
Elektrik alanı hesaplamak için Poisson eşitliğinin integrali alınır.	Elektrik alanı hesaplamak için Poisson eşitliğinin integrali alınır.
$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_1} = \frac{qN_a}{\epsilon_1}$ $E_1 = -\frac{d\phi}{dx} = -\frac{qN_a}{\epsilon_1}(x + x_1)$	$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_2} = \frac{qN_d}{\epsilon_2}$ $E_1 = -\frac{d\phi}{dx} = -\frac{qN_d}{\epsilon_1}(x_2 - x)$
Eklem bölgesinde ($x=0$) Gauss teoremini kullanılmasıyla;	
$E_1\epsilon_1 = E_2\epsilon_2 \Rightarrow N_a x_1 = N_d x_2$ (2.5.5)	
Bu eşitlik eklem bölgesinde yük nötrallliğini ifade eder ($-x_1 \leq 0 \leq x_2$).	
Poisson eşitliğinin iki defa integralinin alınmasıyla potansiyel ifadesi elde edilir.	
$\phi = A + \frac{qN_a}{2\epsilon_1}(x + x_1)^2$	$\phi = B - \frac{qN_d}{2\epsilon_2}(x_2 - x)^2$
ve bant bükülmesi;	
$\phi(x=0) - \phi(-x_1) = \frac{qN_a}{2\epsilon_1}x_1^2$	$\phi(-x_2) - \phi(x=0) = \frac{qN_d}{2\epsilon_2}x_2^2$
Son iki eşitliğin toplamı; V_i eklem potansiyeline eşittir.	

$$\phi(-x_2) - \phi(-x_1) = \frac{qN_a}{2\epsilon_1}x_1^2 + \frac{qN_d}{2\epsilon_2}x_2^2 = V_i = V_{i1} + V_{i2} = \phi_1 - \phi_2 \quad (2.5.6)$$

(2.5.5) ve (2.5.6) eşitliklerinde x_2 yok edilerek heteroeklemdeki built-in (iç) potansiyelini elde edilebiliriz.

$$\frac{qN_a}{2\varepsilon_1}x_1^2 + \frac{qN_d}{2\varepsilon_2} \frac{N_a^2}{N_d^2}x_1^2 = V_i \quad (2.5.7.)$$

Buradan birinci yarıiletken içindeki deplasyon bölgesi genişliği çekilebilir;

$$x_1 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_1\varepsilon_2N_dV_i}{qN_a(\varepsilon_2N_d + \varepsilon_1N_a)}} \quad (2.5.8a)$$

(2.5.5) ve (2.5.8a) kullanılarak ikinci yarıiletken içindeki deplasyon bölgesi genişliğini buluruz.

$$x_1 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_1\varepsilon_2N_dV_i}{qN_a(\varepsilon_2N_d + \varepsilon_1N_a)}} \quad (2.5.8b)$$

x_1, x_2 ve $\phi(x)$ bilindiği için bant eğrileri doğru bir şekilde çizilebilir.

Harici bir V_a belsemi uygulandığında, enjekte edilen elektron ve hol akım yoğunlukları sırasıyla p-tipinde ($x = -x_1$ 'de) ve n-tipinde ($x = x_2$ 'de) aşağıdaki eşitliklerle verilir.

$$j_n(-x_1) = \frac{qD_n n_{i1}^2}{N_a L_n} \left[\exp\left(\frac{eV_a}{kT}\right) - 1 \right]$$

ve

$$j_p(x_2) = \frac{qD_p n_{i1}^2}{N_d L_p} \left[\exp\left(\frac{eV_a}{kT}\right) - 1 \right]$$

Burada n_{i1}^2 ve n_{i2}^2 sırasıyla birinci ve ikinci yarıiletkendeki asal taşıyıcı yoğunluklarıdır. Heteroeklemin difüzyon akımları üzerindeki etkisi deplasyon bölgesi kenarında J_n/J_p oranının göz önüne alınmasıyla en iyi şekilde gösterilebilir.

$$\begin{aligned} \frac{J_n}{J_p} &= \frac{D_n L_p N_a n_{i1}^2}{D_p L_n N_d n_{i1}^2} = \frac{D_n L_p N_d N_{v1} N_{c1} \exp(-E_{g1}/kT)}{D_p L_n N_a N_{v2} N_{c2} \exp(-E_{g2}/kT)} \\ &= \frac{D_n L_p N_d (m_{n1}^* m_{p1}^*)^{3/2}}{D_p L_n N_a (m_{n1}^* m_{p1}^*)^{3/2}} \exp\left(\frac{E_{g2} - E_{g1}}{kT}\right) \end{aligned} \quad (2.5.9)$$

Burada N_{v1} , N_{c1} , m_{n1}^* , m_{p1}^* , N_{v2} , N_{c2} , m_{n2}^* , m_{p2}^* sırasıyla birinci ve ikinci yarıiletken için valans bandı ve iletkenlik bandı etkin hal yoğunluğu, etkin elektron ve pozitif yüklü boşluk kütleleridir. (2.5.9) eşitliğinden önemli bir sonuç çıkarılabilir; PN heteroekleminde elektron akımının pozitif yüklü boşluk akımına oranı yarıiletkenler arasındaki bant aralığı enerjisi farkına eksponansiyel bir orantılılık gösterir.

3. MATERYAL ve YÖNTEMLER

3.1. Çevrimsel Voltametri (Cyclic Voltammetry)

Çevrimsel voltametri elektro-aktif türlerin araştırılması için çok fonksiyonlu olup redoks sistemlerinin araştırılmasında en çok kullanılan elektro-analitik tekniklerden biridir. CV tekniğinin detaylarına girmeden önce bazı kavramların anlaşılmasında yarar vardır (Andrienko 2008).

3.1.1. Elektronegatiflik

Elektronegatiflik elektron alma yatkınlığıdır. Değişik element atomlarının elektron alma eğilimleri farklıdır. Etkileşen iki atomun birbirilerine göre elektronegatiflikleri, aralarında oluşacak bağ tipini belirler. Örneğin Na ve Cl'nin elektronegatiflikleri sırasıyla 0,93 ve 3,16'dır. Elektronegatiflikleri arasında büyük bir fark vardır. Bu yüzden Cl atomu Na atomundan bir elektron alarak negatif iyon (Cl^-) olarak yüklenirken Na pozitif iyon (Na^+) olarak yüklenir. Bu zıt yükleri sayesinde oluşan iyonik bağla bir arada tutulurlar. Her bir atom iyonu diğer türden 6 iyonla bir arada tutulur. Sonuç olarak bildiğimiz sofraya tuzu ($NaCl$) oluşur.

C ve O oksijen atomlarının elektronegatiflikleri arasındaki fark küçüktür (2,55 ve 3,44). Bu yüzden iki atom elektronları paylaşır ve kovalent bağ bu paylaşılan elektronlarla meydana getirilir.

H ve O atomları arasındaki elektronegatiflik farkı ise ortalama bir değerdedir (2,2 ve 3,44). Oksijen atomu hidrojen atomunun elektronunu kendine daha fazla çeker. Bu yüzden kısmi kutuplanma meydana gelir ve bu da polar kovalent bağları oluşturur. Oksijen bu iki hidrojen atomuyla bağ yaparak su molekülünü oluşturur.

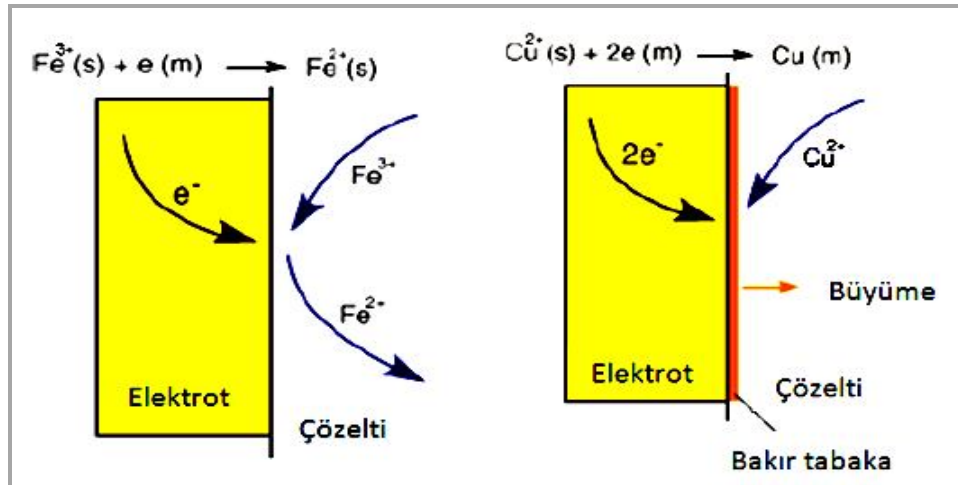
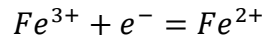
Su gibi polar kovalent bağılı moleküllerin kendisi de polardır. Yani molekülde kısmi bir yük dağılımı vardır. Diğer bir ifadeyle negatif ve pozitif yük merkezleri çakışmaz.

3.1.2. Elektrot reaksiyonları

Tipik bir elektrot reaksiyonunda elektrot ile çözeltildeki türler arasında yük akışı vardır. Elektrot reaksiyonları genellikle ardışık bir seri olayla oluşan elektrolize atfedilir.

1. Reaktant (O) arayüze doğru hareket eder. Bu kütle taşınması olarak adlandırılır.
2. Elektron transferi, elektrot ve elektroda yakın reaktant arasında kuantum tünelleme ile meydana gelebilir.
3. Ürün (R) yüzeyde reaktanlara izin vermek için yüzeyden uzaklaşır.

En basit elektrot reaksiyon örneği tek bir elektron transferinin olduğu reaksiyondur.



Şekil 2.34. Tek elektron transfer reaksiyonu (solda)*

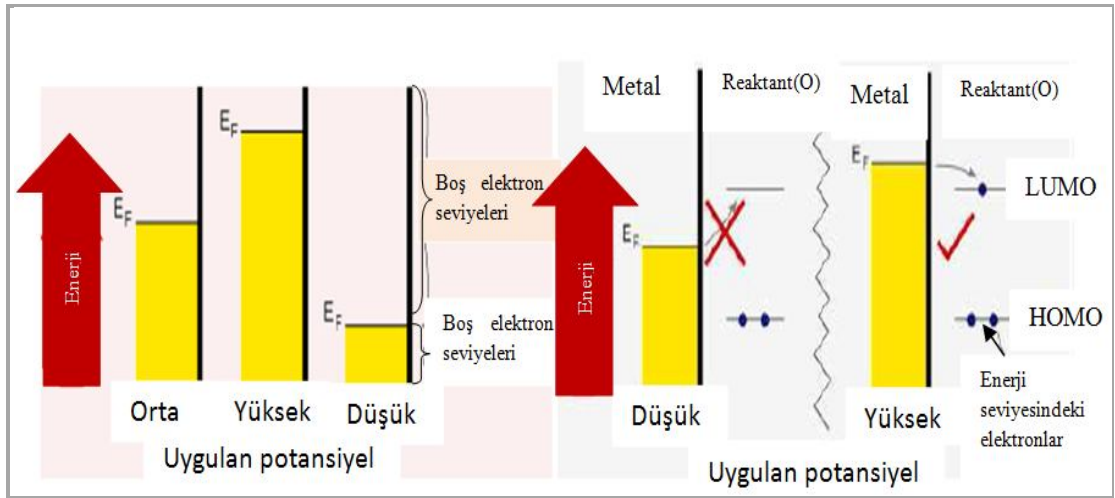
*Burada reaktant Fe^{3+} arayüze doğru hareket eder ve bir Fe^{2+} 'yi oluşturmak için elektron indirgenmesi yapar. Elektron elektrot tarafından sağlanır. Her bir Fe^{3+} indirgenmesi için bir elektron akışı olmalıdır. Elektron sayısını ölçerek (yani akım) tam olarak kaç tane Fe^{3+} iyonun indirgenmiş olduğunu söylemek mümkündür. Sağda bakırın, bakır elektrot üzerinde birikmesi verilmiştir. Bu durumda elektrot reaksiyonu yüzey üzerinde ince film oluşumu ile sonuçlanır. Uygun çözeltilerden akım geçirerek çok tabakalı ince metal film büyötmek mümkündür.

3.1.3. Elektron transferi ve enerji seviyeleri

Bir elektrot reaksiyonu oluşturmamanın yolu bir potansiyelin uygulanmasıdır. Eğer voltun birimini göz önüne alırsak;

$$V=Joule/Coulomb$$

Basitçe voltun yükün hareket etmesi için gereken enerji olduğunu görebiliriz. Bu yüzden bir elektrota potansiyelin uygulanması elektriksel enerji sağlar. Elektronlar yüklü olduğu için uygulanan potansiyel metal elektrot içindeki elektronların enerjisini değiştirebilir. Metaldeki elektronların davranışı Fermi seviyesinin göz önüne alınmasıyla kısmen anlaşılabilir. Fermi seviyesi üst elektronların sahip olduğu enerjiye karşılık kalır.



Şekil 2.35. Uygulanan üç farklı potansiyelde bir metaldeki Fermi seviyesinin gösterimi. O türünün indirgenmesinin şekilsel gösterimi (sağda)

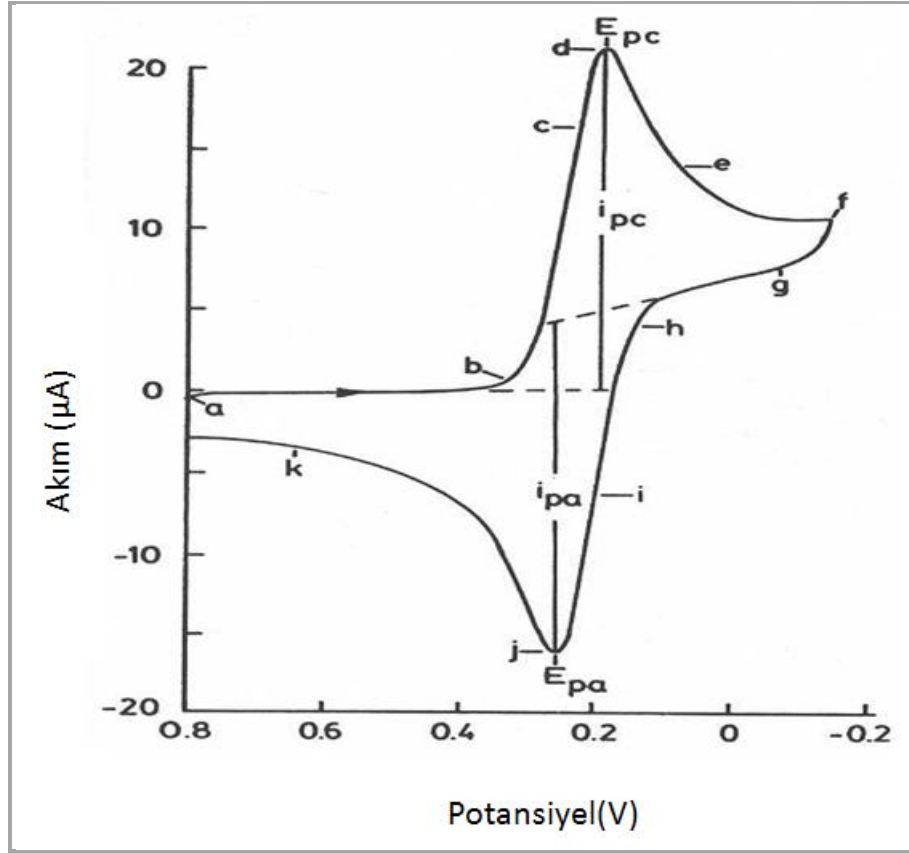
Fermi seviyesi sabit olmayıp uygulanan elektriksel enerji ile kaydırılabilir. Bu yüzden elektrota bir potansiyel uygulayarak Fermi seviyesi kontrol edilebilir.

Şekil 2.35, çözeltilerde bulunan bir O molekülünün orbital enerjileri (HOMO-Highest Occupied Molecular Orbital-işgal edilmiş en yüksek molekül orbitali ve LUMO-Lowest Unoccupied Molecular Orbital-işgal edilmemiş en düşük molekül orbitali) boyunca metaldeki Fermi seviyesini göstermektedir. Solda Fermi seviyesi LUMO'dan daha düşük değerdedir. Bu yüzden termodinamiksel olarak elektronun elektrottan moleküle atılması uygun değildir. Bununla birlikte sağ tarafta Fermi seviyesi LUMO'nun üstündedir. Bu yüzden termodinamiksel olarak elektron transferinin olması gerekir. Yani O indirgenir.

3.1.4. Çevrimsel voltametri (CV)'nin temelleri

CV çalışma elektrotuna sabit bir potansiyel uygulanmasıyla tarama sırasında meydana gelen reaksiyonların oluşturduğu akım ölçümlerine dayanır. Tarama hiçbir elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşmediği bir potansiyel değerinden başlatılır. Dalganın ya da akım pikinin büyüklüğü, işareti, yeri ve şekli elektrokimyasal reaksiyonlar hakkında bilgi sağlar (Kemell 2003). CV karıştırılmayan çözeltilere batırılan bir elektrot potansiyeli çevriminden ve oluşan akım ölçümünden oluşur. Bu çalışma elektrotunun potansiyeli doygun kalomel elektrot (SCE) ya da Ag/AgCl gibi referans elektrota göre kontrol edilir. Bu iki elektrot boyunca uygulanan kontrollü bir uyarıcı sinyal olarak düşünülebilir. CV için uyarıcı sinyali Şekil 2.36'da gösterildiği gibi üçgen şeklinde bir dalgaya sahip lineer potansiyel taramasıdır. Bu üçgen şekilli uyarıcı sinyali bazen anahtarlama potansiyelleri olarak adlandırılan iki değer arasında elektrotun potansiyelini tarar. Şekil 2.36'daki uyarıcı sinyal ilk olarak potansiyelin SCE'ye göre +0,8 V'den -0,2 V'ye negatif olarak taranmasına ve tarama yönünün tersine döndüğü noktada pozitif bir taramayla başlangıç değerine +0,8 V'ye geri dönmesine sebep olur. Tarama hızı Şekil 2.36'daki doğrunun eğiminden görüldüğü gibi 50 mV/s'dir. İkinci döngü tirelerle gösterilmiştir. Tek ya da çoklu çevrimler kullanılabilir.

Bir çevrim voltamogramı, potansiyel taraması sırasında akım ölçülerek elde edilebilir. Akım, uyarıcı potansiyel sinyaline cevap sinyali olarak düşünülebilir. Voltamogram potansiyele bağlı akımın davranışını gösterir. Potansiyel zamana bağlı olarak lineer



Şekil 2.37. 1 M KNO₃ içinde 6 mM K₃Fe(CN)₆ için çevrim voltamogramı

Şimdi elektrot Fe^{III}(CN)₆³⁻ün indirgemesi için yeterince güçlü bir indirgeyicidir. Bir akım piki (d) oluşturan elektron yüzeyinde Fe^{III}(CN)₆³⁻ konsantrasyonu önemli derecede azaldığında katodik akım hızlı bir şekilde artar (b→d). Elektrot çevresindeki çözelti Fe^{II}(CN)₆⁴⁻ ya elektrolitik dönüşümünden dolayı Fe^{III}(CN)₆³⁻ yönünden boşaltılırsa o zaman akım düşer (d → g). Ters tarama için tarama yönü -0,15 V (f) de pozitifte döndürülür. Potansiyel hala Fe^{III}(CN)₆³⁻ü indirgemek için yeterince negatiftir. Elektrot yeterince güçlü yükseltgeyici olduğunda elektrot civarında toplanan Fe^{II}(CN)₆⁴⁻ aşağıdaki elektrot işlemi ile yükseltgenir.



Bu anodik akıma ($i \rightarrow k$) neden olur. $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ yüzey konsantrasyonu düşünceye kadar anodik akım bir akım piki oluşturarak (j) hızlı bir şekilde artar. Daha sonra elektrot çevresi $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ den boşalırken akım azalır ($j \rightarrow k$). Potansiyel 0,8 V'ye ulaştığında birinci çevrim tamamlanır. Çevrim voltametrisi elde edildiğine göre potansiyel uygulandığına +0,4 V'den daha pozitif bir değer için $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ 'nin indirgenmesinin başlamadığı başlangıç potansiyeli için uygun olduğu açıktır. Bu işlem başlangıç potansiyelinden meydana gelecek istenmeyen elektrolizi önler.

Basitçe ifade edilebilir doğru taramada $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$, katodik akımla gösterilen elektrokimyasal olarak $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ 'den türer. Ters taramada $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ tekrar $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ 'ye yükseltgenir bu da anodik akımla gösterilmiştir. Bu yüzden CV doğru tarama durumunda hızlı bir şekilde yeni yükseltgenme piki oluşturmaya daha sonra ters taramada etkisini yok etmeye elverişlidir.

Daha detaylı bir anlaşılması Nerst eşitliğini ve elektroliz sırasında elektrot yakınında meydana gelen konsantrasyon değişimlerini göz önüne alarak elde edilebilir. Tersinir bir sistem için uyarıcı potansiyel sinyali Nerst eşitliğiyle ifade edilen $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ oranını kontrol eder.

$$E = E_{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}, \text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}}^{0'} + 0.05921 \log \frac{[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}]} \quad (3.3)$$

Burada E uygulanan potansiyel $E^{0'}$ çiftin indirgenme potansiyelidir. $E^{0'}$ in yeterince pozitif değeri olan E nin başlangıç değeri, $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ 'ün oldukça baskın olduğu bir oran sağlar. Bu yüzden +0,8V'lik başlangıç potansiyelinin uygulanması ihmal edilebilir bir akıma sebep olur. Bununla birlikte E negatif yönde taranırken Nerst eşitliğinin uyumu için indirgenme ile $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ 'nin $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ 'e dönüşümü baskın olur. E ile $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}]/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}]$ arasındaki logaritmik ilişki $E = E^{0'}$ olduğu bölge {yani $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}]/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}]=1$ } ani bir değişim hızıyla gösterilmiştir. Bu doğru tarama sırasında katodik akımda ($b \rightarrow d$) hızlı bir artışa neden olur.

Potansiyel tarama sırasında Şekil 2.37’de seçilen potansiyeller elektrot yakınındaki çözeltinin fiziksel durumu konsantrasyon-mesafe değişimleri Şekil 2.38’de gösterilmiştir. Çözelti hacmi içerisinde $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ konsantrasyonu ile karşılaştırıldığında elektrot yüzeyindeki konsantrasyonun ölçülebilir bir şekilde değişmediğine dikkat etmek gerekir. Negatif yönde potansiyel taranırken herhangi bir mesafede uygulanan potansiyelde Nerst eşitliğine uyan $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ oranı elde etmek için elektrot yüzeyinde $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ ’ün konsantrasyonu azalır. Bu c ve e profilinde gösterilmiştir. Elektrot yüzeyinde $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ konsantrasyonunun tam olarak $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ konsantrasyonuna eşit olduğu, çiftin elektrot potansiyeline(SCE’ye göre) eşit olan bir E’ye karşılık gelen bu profile (c) dikkat etmek gerekir.

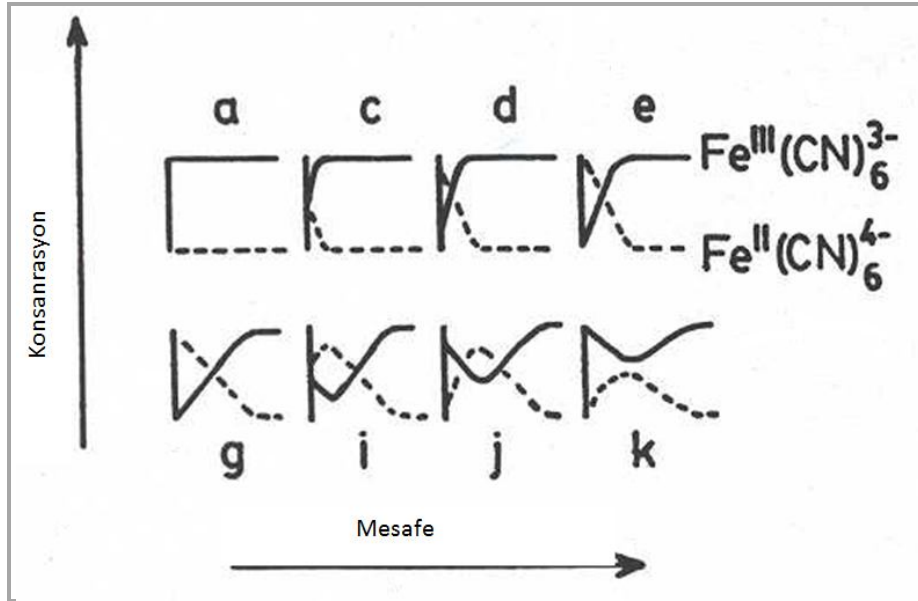
(e,g) profilleri elektrot yüzeyinde $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ konsantrasyonunun sıfır olduğu yeterince negatif elektrot potansiyeline karşılık gelir. Potansiyel sıfır reaktant yüzey konsantrasyonu için yeterli bir değere ulaştığında potansiyel ve onun değişim hızı difüzyon kontrolü akım için önemsiz hale gelir. Diğer bir deyişle tarama (e)’de durdurulmalıdır. Tarama devam ediyormuş gibi aynı zaman aralığında akım akmayı sürdürecektir.

Potansiyel tarama sırasında akım davranışı Şekil 2.38’te C-x profillerini dikkatli bir şekilde incelemekle anlaşılabilir. Akım elektrot yüzeyinde C-x profilinin eğimiyle aşağıda ifade edildiği gibi orantılıdır.

$$i = nFAD \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = K \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (3.4)$$

Burada i akım, n iyon başına transfer edilen elektron sayısı (eşdeğerlik/mol), A elektrot alanı, D difüzyon katsayısı (cm^2/s), C konsantrasyon (mol/cm^3) ve x elektrota olan uzaklıktır (cm). Böylece Şekil 2.37’deki voltamogram için herhangi bir potansiyelde gözlenen akım Şekil 2.38’de C-x profilinin eğimi ile açıklanabilir. (a) profilinin eğimi sıfırdır ve bu potansiyelde akım ihmal edilebilir. Daha sonra potansiyel negatif yönde taranırken $(\partial C/\partial x)_{x=0}$ (c-d) profili için artar ve (d) profiline ulaşıldığında $(\partial C/\partial x)_{x=0}$, (e)

ve (g) profillerinde gösterildiği gibi elektrot civarı $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ den boşaltıldığı için azalır. Buna uygun olarak akım azalır. Böylece bu voltamogram için gözlenen akım davranışı elektrot yakınında elektroaktif türlerin boşalmasından dolayı akımın azaldığı bir noktada akım pikine olan bir artıştır.



Şekil 2.38. Şekil 2.37’teki voltamogram için C-x (konsantrasyon-mesafe) profilleri

$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ ’ün $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ ’ye indirgendiği negatif tarama sırasında elektrot civarının $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ ’ten boşalmasına $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ ’ün toplanması eşlik eder. $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ için bu durum C-x profillerinden görülebilir. Potansiyel tarama yönü $-0,15 \text{ V}$ ’de pozitif taramaya anahtarlandıktan sonra uygulanan potansiyel biriken $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ iyonlarını yükseltmeyecek kadar pozitif olana kadar indirgenme devam eder (katodik akım ve C-x profillerinde belirgin olduğu gibi). $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ yükselgenmesine anodik akımının ortaya çıkmasıyla işaret edilir. Tekrar potansiyel hızlı bir şekilde pozitif olarak değişirken elektrota $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ boşalımı tamamlanıncaya kadar akım artar. Bu noktada akım bir pik yapar ve sonra düşmeye başlar. Böylece indirgenme çevrimi sırasında akım pikine sebep olan fiziksel olgu aynı zamanda yükseltgenme çevrimi sırasında yükseltgenme pikine sebep olur. Bu iki taramalı için elde edilen C-x profillerinden görülebilir.

Bir çevrim voltametrisin önemli parametreleri anodik akım piki (i_{pa}), katodik akım piki büyüklüğü (i_{pc}), anodik potansiyel piki (E_{pa}) ve katodik potansiyel (E_{pc}) büyüklükleridir. Bu parametreler Şekil 2.37'de simge olarak verilmiştir. i_p 'yi ölçmenin bir metodu şekilde gösterildiği gibi standart bir akım çizgisinin belirlenmesini gerektirir. Pik akımlarının doğru ölçümleri için doğru standart akım çizgisinin belirlenmesi gerekir. Bu her zaman kolay değildir (özellikle karmaşık sistemler için).

Her iki türün elektrotla elektron alış verişini yaptığı redoks çifti, elektrokimyasal tersinir olarak ifade edilir. Tersinir bir çift için indirgenme potansiyeli ($E^{0'}$) E_{pa} ve E_{pc} arasında yer alır.

$$E^{0'} = (E_{pa} + E_{pc})/2 \quad (3.5)$$

Elektrot reaksiyonunda tersinir bir çift için transfer olan elektron sayısı (n) pik potansiyelleri arasındaki farktan hesaplanabilir.

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \cong 0.059/n \quad (3.6)$$

Bu yüzden $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ 'ün $Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ 'e indirgenmesi gibi tek elektronlu bir işlem 0,059 V'lik bir ΔE_p gösterir. Elektrot yüzeyinde yavaş elektron transferi (tersinmezlik) pikler arasındaki farkın artmasına sebep olur.

Tersinir bir sistem için ilk düz taramada pik akımı Randles-Sevcik eşitliği ile ifade edilir.

$$i_p = (2.69)n^{3/2}AD^{1/2}Cv^{1/2} \quad (3.7)$$

Burada i_p pik akımı, n elektron stokiyometrisi, A elektrot alanı (cm^2), D difüzyon katsayısı (cm^2/s), C konsantrasyon (mol/cm^3) ve v tarama hızıdır (V/s). Buna göre i_p akımı $v^{1/2}$ ile artar ve konsantrasyonla doğru orantılıdır. Konsantrasyon ilişkisi

özellikle analitik uygulamalarda ve elektrot mekanizmalarının araştırılmasında önemlidir. Tersinir bir çift için i_{pa} ve i_{pc} aynı olmalıdır.

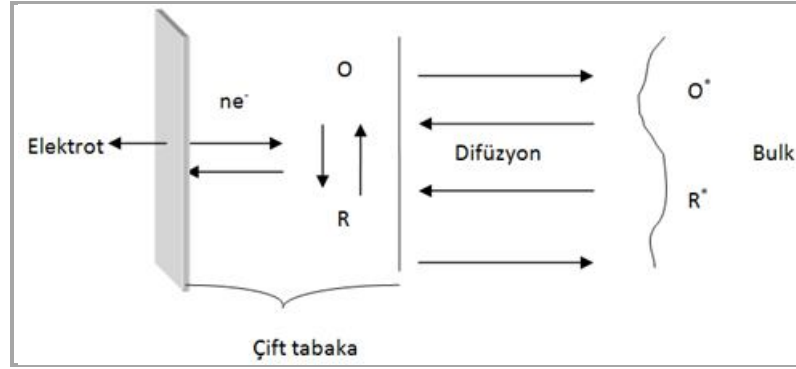
$$i_{pa}/i_{pc} = 1 \quad (3.8)$$

Bununla birlikte akım pikleri oranı aşağıda tartışıldığı gibi elektrot işlemindeki kimyasal reaksiyonlardan etkilenebilir.

Elektrokimyasal tersinmezlik redok türleri ile çalışma elektrodu arasındaki yavaş elektron alış verişinden kaynaklanır. Bu durumda (3.5), (3.6), (3.7) ve (3.8) eşitlikleri uygulanamaz. Elektrokimyasal tersinmezlik (3.6) eşitliğiyle belirlenen büyüklükten daha büyük pik potansiyelleri arasındaki farkla karakterize edilir.

3.1.5. Çift kimyasal reaksiyonların etkisi

Kovalent bağ yapmaksızın ya da bu bağları koparmadan elektron transfer reaksiyonlarında olan inorganik, metal kompleksler ve birkaç organik bileşik vardır. Elektrokimyasal reaksiyonların büyük bir çoğunluğu tek çift kimyasal reaksiyon olarak adlandırılan reaksiyon yoluyla ortam bileşenleri ile hızlı bir şekilde reaksiyona giren türlere sebep olan bir elektron transferi vardır. CV'nin en önemli yönlerinden biri elektrot yüzey reaksiyonlarında yer alan homojen kimyasal reaksiyonlarının kalitatif teşhisindeki uygulamalarıdır. CV düz taramada bir tür üretme olanağı sağlarken daha sonra ters taramada ve daha sonraki adımlarda onun yok oluşunu saniye ya da daha az sürede aralıklarında incelenmesini sağlar. Buna ilave olarak çeşitli reaksiyonların bazı hız değerlerini veren tarama hızı değiştirilerek, zaman birkaç merteye büyüklüğünde kontrol edilebilir.



Şekil 2.39. Elektron transferi sistemi ve çift tabaka

İndirgenme durumunda O türü elektrottan elektron alır ve yüzeyden uzaklaşır yüzeyde meydana gelen akım elektrottan redoks türlerine elektronun transferiyle meydana gelir. Çözelti içerisinde akım iyonların hareketiyle taşınır. Herhangi bir redoks reaksiyonu olmazsa elektrot potansiyelinin değişiminden dolayı iyonlar elektrot yüzeyine doğru hareket eder ve şekilde gösterildiği gibi çift tabaka oluşturur ve bu da paralel plakalı kapasitör gibi davranır. Bu yüzden redoks çifti yokluğunda elektrot davranışını paralel plakalı kapasitör modeliyle açıklayabiliriz.

Basit bir paralel plakalı kapasitör için kapasitördeki Q yükü, kapasitörde meydana gelen E potansiyel düşmesi ile orantılıdır.

$$Q=CE \quad (3.9)$$

Orantı katsayısı C ortamın kapasitansdır. En basit elektrokimyasal kapasitansın tanımı Helmholtz modeliyle verilir.

$$C/A=\epsilon\epsilon_0/l \quad (3.10)$$

Burada ϵ paralel plakaları ayıran ortamındaki maddenin dielektrik sabitidir, ϵ_0 serbest uzay geçirgenliği, l plakalar arası mesafe ve A elektrot alanıdır. Bu model her

elektrokimyasal yüzey için yeterli değildir. Çünkü kapasite hem potansiyele hem de destekleyici elektrolite bağlıdır. Yine bu model başlangıç için yararlıdır.

Kapasite elektrokimyasal deneylerde önemli bir faktördür. Çünkü yükleme sırasında akımın artmasını sağlar. Bu akımın büyüklüğünü hesaplamak için (3.9) eşitliğinin t'ye göre diferansiyelini alacağız ve kapasitenin sabit olduğunu kabul edeceğiz.

$$dQ/dt = C dE/dt \quad (3.11)$$

dQ/dt ifadesi bir akım ve dE/dt ifadesi ise potansiyel tarama hızına v karşılık gelir. Böylece aşağıdaki ifadeyi elde ederiz.

$$i = Cv \quad (3.12)$$

Bu basit türetmeden kararlı durumda değişen bir potansiyel uygulandığında yükleme akımı için bir ifade elde etmiş bulunmaktayız. Böylece verilen bir tarama hızında yük akımını ölçmekle sistemin kapasitansını ölçebiliriz.

3.2. Elektrokimyasal büyütme

Elektrokimya elektriksel ve kimyasal etkiler arasındaki ilişkiyle ilgilenen bir kimya dalıdır. Bu alanın büyük bir kısmı elektrik akımı geçişiyle meydana gelen kimyasal değişimler ile kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan elektriksel enerji ile ilgilidir (Bard and Faulkner 2001).

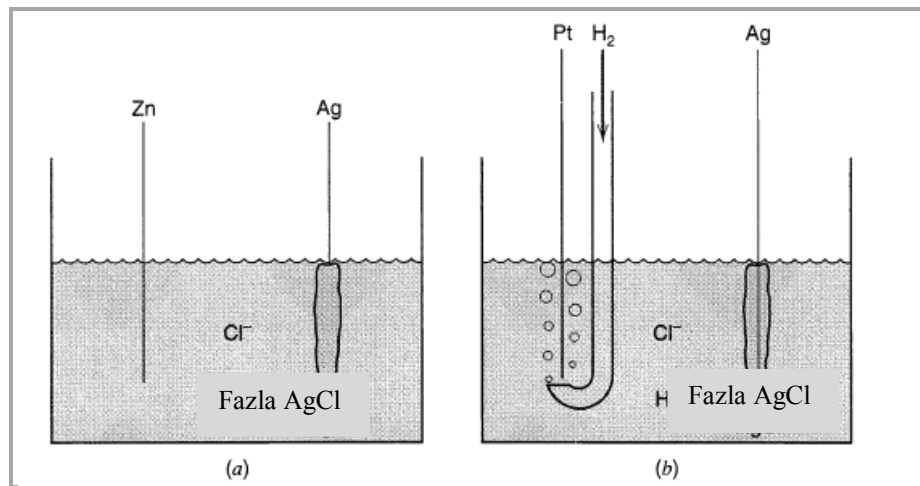
3.2.1. Elektrokimyasal hücreler ve reaksiyonlar

Elektrokimyasal sistemlerde elektronik iletken (elektrot) ile iyonik iletken (elektrolit) gibi fazlar arasında yük taşınım mekanizmalarını etkileyen süreç ve faktörler üzerinde durulur. Akım geçişi sırasında veya bir gerilim uygulandığında, elektrot/elektrolit ara

yüzeyinde meydana gelen olaylar elektrokimyanın önemli bir kısmını oluşturur. Elektron ve hollerin hareketiyle elektrota doğru yük geçişi meydana gelir. Tipik elektrot malzemeleri katı metaller (Pt, Au gibi), sıvı metaller (Hg, amalgams gibi), karbon (grafit) ve yarıiletkenlerden (indiyum kalay oksit -ITO-, Si gibi) oluşturulabilirler. Elektrolit fazında yük transferi iyonların hareketiyle meydana gelir. En fazla kullanılan elektrolitler H^+ , Na^+ , Cl^- gibi iyonik türler içeren sıvı çözeltilerdir.

Yalnız bir ara yüzeyde meydana gelen olayları düşünmek doğaldır. Ancak deneysel olarak böyle izole edilmiş bir yüzey incelenemez. Bunun yerine elektrokimyasal hücre olarak adlandırılan böyle bir yüzeyden meydana gelmiş arayüzey setlerinin özellikleri incelenebilir. Böyle sistemler genellikle en az bir elektrolit fazıyla ayrılmış iki elektrot içerir.

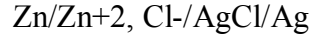
Genelde elektriksel potansiyel fark hücre içerisindeki iki elektrot arasında ölçülebilir. Elektrotlar arasındaki potansiyel yüklere etki eden kuvveti, dolayısıyla hareketlerini, enerjilerini, transfer hızlarını, doğrultularını belirlediğinden potansiyel kontrolü, deneysel elektrokimyanın en önemli parçasını oluşturur. İşlemlerin nasıl gerçekleştiğine geçmeden önce hücre yapılarının gösterimlerine bakalım.



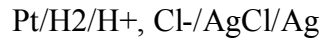
Şekil 2.40. Tipik elektrokimyasal hücreler*

* (a) Zn metali ve AgCl kaplı Ag teli ZnCl₂ çözeltisine batırılmıştır. (b) HCl çözeltisinde H₂ gaz akışında Pt teli ve AgCl kaplı Ag telini göstermektedir (Bard and Faulkner 2001)

Şekil 2.40 (a)'daki hücre



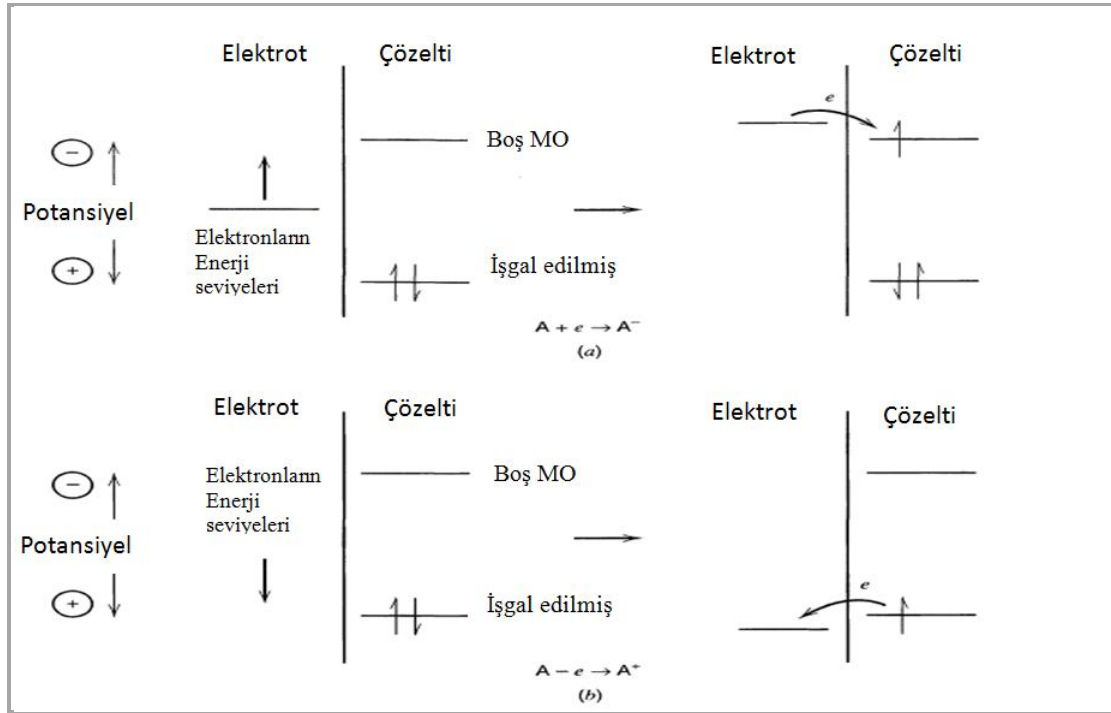
ile gösterilir. Bu gösterimde slash faz sınırını, virgül aynı fazdaki iki bileşeni ayırmak için kullanılır. Benzer şekilde (b) hücresi için



ile gösterilir.

Kimyasal hücrede meydana gelen tüm kimyasal reaksiyonlar birbirinden bağımsız iki yarım reaksiyondan oluşur. Her bir yarı tepkime arayüzey potansiyel farkına bağlı olarak ilgili elektrota meydana gelir. Çoğu zaman sadece bu tepkimelerle ilgilenilir. Reaksiyonun olduğu elektrota çalışma elektrotu denir. Bu tür elektrotlar referans elektrotlar göz önüne alınarak standart hale getirilebilirler.

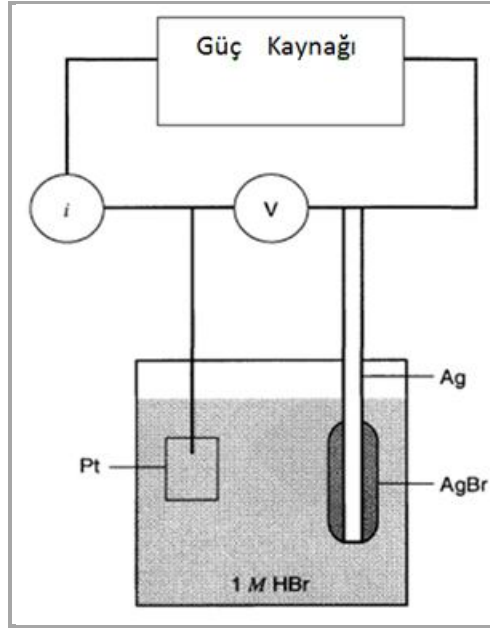
Çalışma elektrotuna negatif bir potansiyel uygulandığında elektronların enerjisi yükselir. Enerjileri yükselen bu elektronlar belli bir değerden sonra elektrolit içindeki boş elektronik seviyelere geçerler. Bu durumda elektrottan çözeltiliye bir elektron akışı meydana gelir. Bu akıma indirgenme akımı (reduction current veya cathodic current) denir (Şekil 2.41a). Benzer şekilde daha pozitif bir gerilim uygulandığında elektronların enerjileri azalacak ve elektrolit içindeki bazı türlerin elektronları daha uygun enerjilere (daha düşük enerji) geçmek isteyeceklerinden elektrota doğru hareket ederler (Şekil 2.41b). Bu durumda meydana gelen akıma yükseltgenme akımı (oxidation current) denir. Bu olaylar sistemdeki maddelere has olan kritik standart potansiyellerine bağlıdır.



Şekil 2.41. Çözeltideki A türünün (a) indirgenme (b) yükseltgenme işlemi*

*A türlerinin en yüksek işgal edilmiş ve en düşük boş molekül orbitalleri (MO) gösterilmiştir (Bard and Faulkner 2001)

Şekil 2.42'de çalışma elektrotu ve referans elektrotu bir çözeltiliye batırılmış olup elektrotlar arasında potansiyel fark harici bir güç kaynağı yardımıyla kontrol edilmektedir. Bu potansiyel farktan dolayı dış devreden bir akım geçer. Çünkü potansiyelden dolayı reaksiyonlar meydana gelecek ve oluşan elektronlar akım oluşturacaktır. Bu akım girenler ve ürünlere bağlılık gösterir. Bu durumda devreden geçen toplam yük Q ile gösterilir. Yük Coulomb biriminde olup $1 \text{ C} = 6.24 \times 10^{18}$ elektrona eşittir. Ürün miktarı ile yük arasındaki ilişki Faraday ifadesiyle verilir. 96485,4 C değerinde yük geçişi eşdeğer bir reaksiyonun (bir elektronlu reaksiyonlarda girenlerin bir mol tüketimi ya da 1 mol ürün oluşumu) meydana gelmesine neden olur. 1A akımı 1 C/s ye eşdeğerdir. Potansiyele bağlı olarak çizilen akım-potansiyel eğrileri çözelti, elektrotlar ve arayüzeyde meydana gelen reaksiyonlar hakkında bilgi verir.



Şekil 2.42. Akım-voltaj eğrilerini elde etmek için kullanılan bir elektrokimyasal hücre

3.2.2. Bir elektrokimyasal hücredeki değişkenler

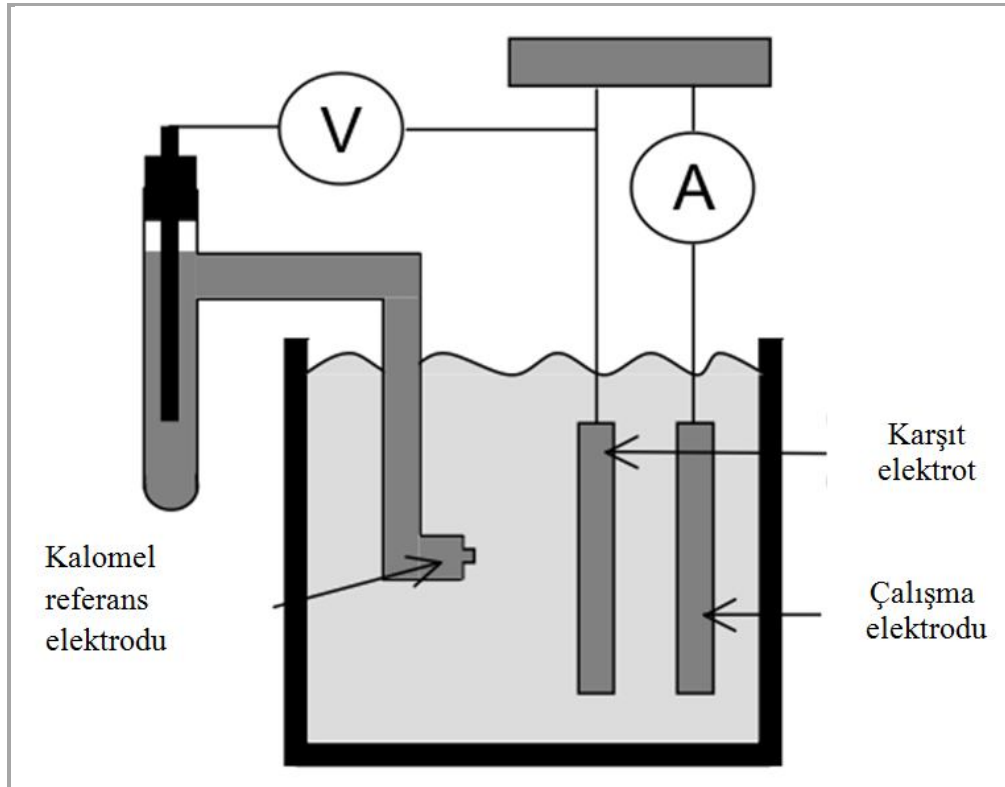
- a) Elektrot değişkenleri; 1) Yüzey alanı 2) Yüzey Geometrisi 3) Yüzey durumu
- b) Kütle transfer değişkenleri; 1) Difüzyon ve konveksiyon gibi yayılım şekli 2) Yüzey konsantrasyonu 3) Kütle tutunması
- c) Çözelti değişkenleri; 1) Elektriksel olarak aktif türlerin bulk konsantrasyonu 2) Diğer türlerin konsantrasyonu 3) Çözücü
- d) Elektriksel değişkenler; 1) Potansiyel 3) Akım 4) Yük miktarı
- e) Dış değişkenler; 1) Sıcaklık 2) Basınç 3) Zaman

Elektrokimyasal büyütme tekniğinde, diğer eriyikten büyütme ve buhar fazı büyütme tekniklerinde gereken yüksek sıcaklıklara çıkma şartı söz konusu değildir. Ayrıca maliyetinin düşük olması (Lincot 2008) ve dışarıdan kullanıcının müdahalesine açık olması bu tekniğin avantajları arasında yer alır. Elektrokimyasal büyütme tekniğinde;

- a) Film kalınlığı ve morfolojisi kimyasal parametrelerle kontrol edilebilir.

- b) Diğer tekniklere göre kompleks yüzeyli altlıkların üzerine daha homojen büyüme sağlanabilir.
- c) Yüksek indirgenme hızları kolayca elde edilebilir.
- d) Yüksek vakum ve yüksek reaksiyon sıcaklıkları gerekmediğinden maliyeti yüksek değildir (Lee *et al.* 2000).

Bu teknikte büyütülmesi istenen türler ya da bileşikleri bir çözücünün bulunduğu hücreye konur ve türlerin ayrışacağı sıcaklıklara kadar ısıtılır. Daha sonra üç elektrotlu sisteme yerleştirilip referans elektrodu ve karşıt elektrot arasında bir gerilim uygulanır. Uygulanacak gerilimin (indirgenme ya da yükseltgenme gerilimi) CV grafiklerinden saptanabilir. Karşıt elektrot ve çalışma elektrodu arasındaki akım ölçülür. Aşağıda basitçe üç elektrotlu bir hücre temsil edilmiştir.

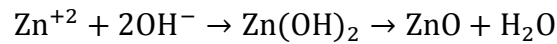
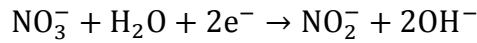


Şekil 2.43. Basit bir elektrokimya hücre gösterimi

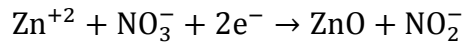
3.2.3. ZnO'nun Elektrokimyasal büyüme tekniğiyle elde edilmesi

Basitçe böyle bir hücrede ZnO değişik çözeltiler kullanılarak aşağıdaki şekilde indirgenir. $Zn(NO_3)_2$ kullanılarak hazırlanan sulu çözeltide aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelir.

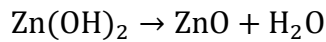
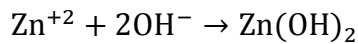
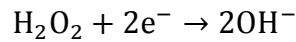
Nitrat iyonlarının nitrit iyonlarına indirgenmesi katotta hidroksit iyonları oluşturur (Yoshida *et al.* 2004; Wheng *et al.* 2005; Zhang *et al.* 2005).



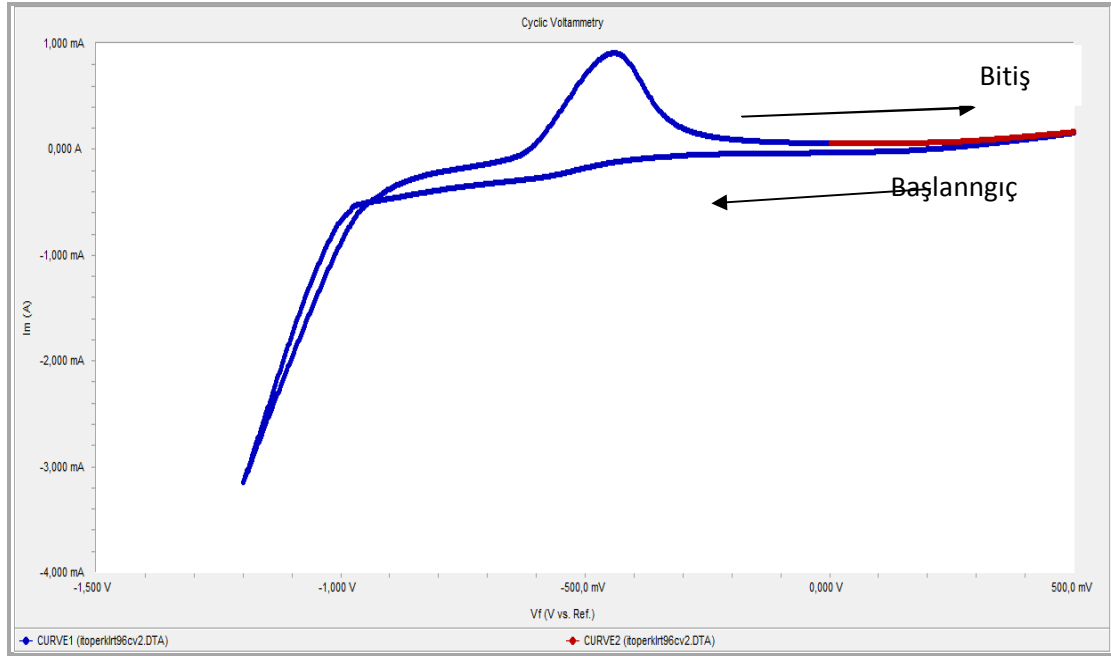
Bu yüzden net reaksiyonu aşağıdaki gibi olur.



$Zn(ClO_4)_2$ ve H_2O_2 bileşiklerden hazırlanmış çözeltide aşağıdaki reaksiyonlar sonucu ZnO elde edilir (Gao *et al.* 2006).



Çalışma elektrotu olarak p-Si, karşıt elektrot olarak çinko ve referans elektrotu olarak Ag/AgCl'nin kullanılmış olup hazırlanan çözelti 0,1 M $Zn(ClO_4)_2$ içeren 20 mL DMSO'dan oluşmaktadır. Aşağıda buna ait CV grafiği verilmiştir.



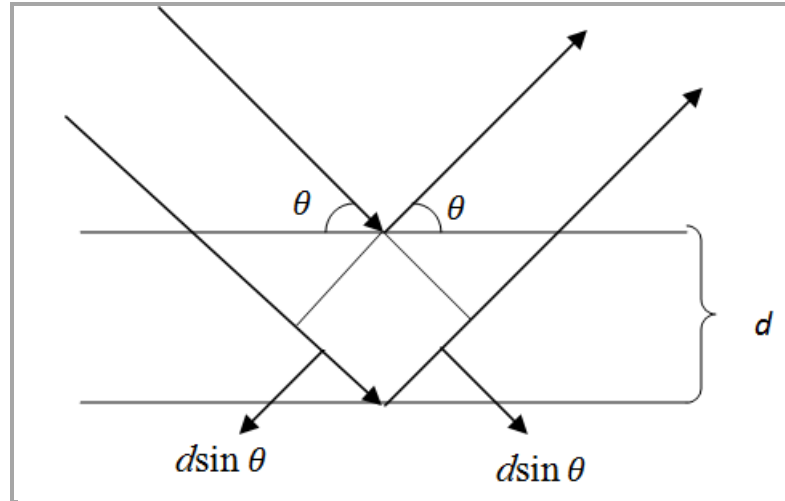
Şekil 2.44. Büyütme öncesi CV grafiği

Şekilden görüldüğü gibi başlangıç tarama potansiyeli 0,5 V ve son potansiyel değeri 1,2 V'dir. Yaklaşık olarak 0,1 V'ye kadar herhangi bir indirgenme söz konusu değildir. Bu yüzden akım hemen hemen sabit kalmıştır. Daha sonra akımda negatif yönde hızlı bir artış meydana gelmektedir. Bun değişimin nedeni elektrotta yakın Zn^{2+} iyonlarının hızlı bir şekilde indirgenmeye başlamasıdır. Gittikçe elektrot yakınında indirgenecek türün konsantrasyonu azalacağından akım değeri belli bir maksimum yaparak azalmaya başlar. Bu noktada indirgenmiş tür yükseltgenmeye başlar ve bir maksimumdan geçerek başlangıç değerine geri döner. Bu CV'den indirgenme potansiyeli iki maksimumun ortası olarak alınabilir. Bu da yaklaşık -0,85 V'ye karşılık gelir.

3.3. X-Işını Kırınım Spektroskopisi

XRD kristal yapısını ve simetrisini ortaya çıkarmada kullanılan bir tekniktir. X-ışınları atomik mesafe mertebesinde dalga boyuna (0,1-10 Å) sahip olduğunda atomik yapıların ortaya çıkarılmasında kullanılmasına izin vermektedir. X-ışınları örgüdeki atomların düzenlenişine bağlı olarak farklı numunelerde farklı bir şekilde kırınımına uğrar. Vakum

altındaki kapalı tüpte bulunan filaman, akımın uygulanmasıyla ısıtılır. Akım ne kadar yüksekse filamandan yayılan elektron sayısı da o kadar yüksek olur. Daha sonra yüksek bir potansiyel (15-60 kilovolt) hedef (genelde bakır) ile filaman arasına uygulanır. Bu potansiyel sayesinde elektronların kinetik enerjileri artar ve hedefe doğru hızlanırlar. Bu elektronlar hedefe çarptıklarında X-ışınları üretilir. Bu X-ışınları hedef malzemenin bir karakteristiğidir ve bunların toplanması sağlanarak numune üzerine gönderilir. X-ışını bir atoma çarptığında, atom etrafındaki elektronlar gelen ışınla aynı frekansta titreşmeye başlar. Hemen hemen her doğrultuda yıkıcı bir girişim söz konusudur. Yani bir araya gelen dalgalar farklı fazdadırlar. Bununla birlikte bir kristaldeki atomlar düzenli bir şekilde yerleşmiş olduklarından çok az doğrultularda yapıcı girişim meydana gelir. Bu yüzden kırınıma uğramış bir ışın birbirini güçlendiren çok sayıda dalganın bir karışımıdır. Kırınıma uğrayan bu ışınlar sensör sayesinde dedekte edilir. Bunlar genelde dönüştürücü devreler kullanılarak sayım hızı sinyallerine dönüştürülürler. X-ışını numuneye çarpıp kırınıma uğradığı zaman Bragg kanunu uygulayarak numuneyi meydana getiren atomların yüzeyleri arasındaki mesafeyi ölçebiliriz. Şekilde görüldüğü gibi iki ışın arasındaki faz farkı ya da yol farkı $2d\sin(\theta)$ 'dir.



Şekil 2.45. Işının kristal yüzeyinde yansımaları ve paralel ışın demetleri arasındaki yol farkının gösterimi

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.1)$$

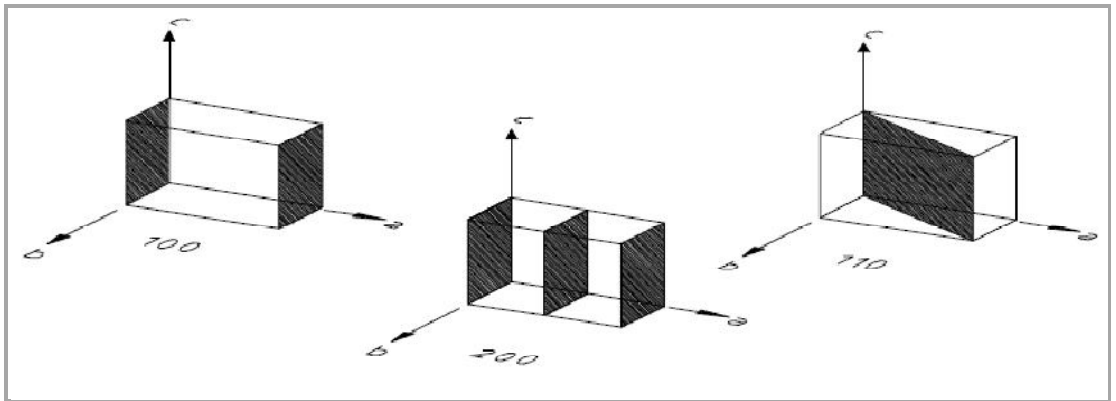
Burada n tamsayı, λ gelen X-ışının dalga boyunu, d ardışık atom yüzeyleri arasındaki mesafeyi ve θ X-ışının yüzeye gelme açısını gösterir. λ dalga boyunu bildiğimiz ve θ açısını ölçebildiğimiz için d mesafesini hesaplayabiliriz. d mesafeleri takımı parmak izi gibi numunede bulunan türlerin kimliğini verir. Ayrıca XRD grafiklerinden kristal büyüklüğü hesaplanabilir. Scherrer formülüne göre tanecik büyüklüğü;

$$D = 0.94\lambda/\beta\cos\theta \quad (4.2)$$

İle hesaplanır. λ X-ışını dalgaboyu, θ Bragg açısını ve β ise kırınım pikinin FWHM (Full-Width at Half Maximum) değeridir (Dalchiele *et al.* 2001).

Standart ölçüm ve referanslarla karşılaştırılarak uygun bir şekilde yorumlandığında maddenin tanımlanmasına izin verir (Flohr 1997).

Hemen hemen her çalışmada yönelim ve kristal içindeki yüzeyler arasındaki mesafeden bahsederiz. Bunlar h,k,l indisleri ile verilir. Verilen h,k,l takımı birim hücrenin a,b,c eksenlerini sırasıyla h,k,l kesitlerinde kesmek anlamına gelir. Sıfır ise yüzeyin o eksene paralel olduğunu gösterir. Örneğin 220 yüzeyi a ve b eksenlerini yarısında ve c eksenine paralel olacak şekilde olur (www.scintag.com).



Şekil 2.46. Farklı kristal yüzeylerinin gösterimi

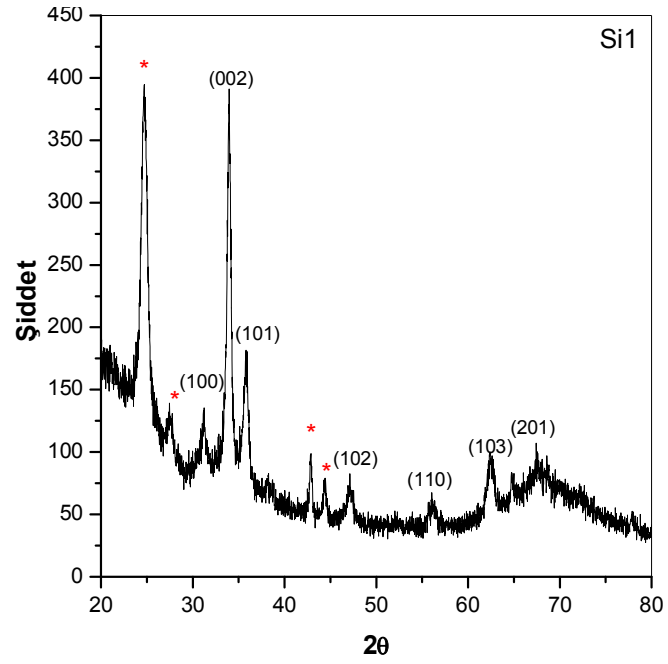
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Elektrokimyasal büyütme tekniğiyle oluşturulan heteroeklemlerin büyütme parametreleri ve karakteristikleri aşağıda verilmiştir. Büyütme işlemlerinde 0,1 V artışla -0,7V ile -1,2 V arasında potansiyeller uygulanmış olup elde edilen en uygun büyütme sıcaklığı 130°C olarak tespit edilmiştir. Ayrıca çözeltinin bileşenleri ve bileşenlerinin oranları değiştirilerek çeşitli büyütme işlemleri denenmiştir. En uygun şartlarda elde edilen filmler ve karakteristikleri aşağıda verilmiştir.

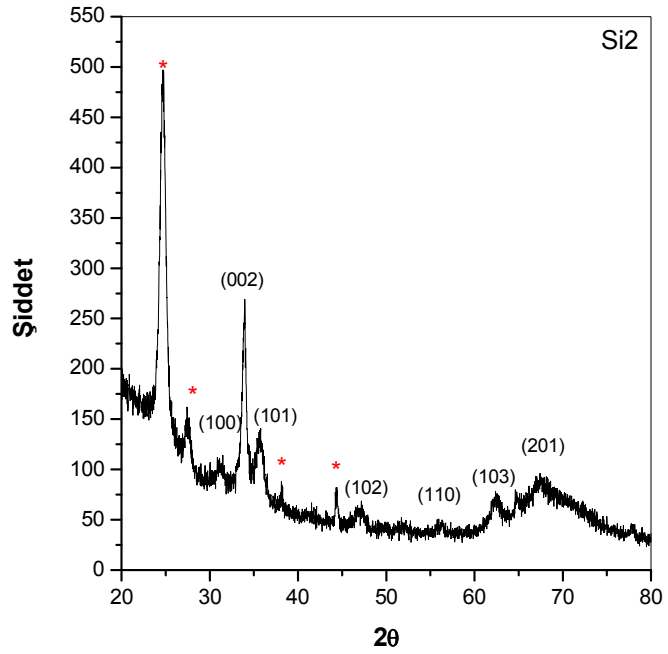
4.1. Düşük Potansiyel Değişiminin ZnO İnce Filmlerinin Büyümesine Etkisi

Çizelge 4.1. Düşük potansiyel değişimleri altında p-Si üzerine büyütülen n-ZnO ince filmlerin büyütme parametreleri

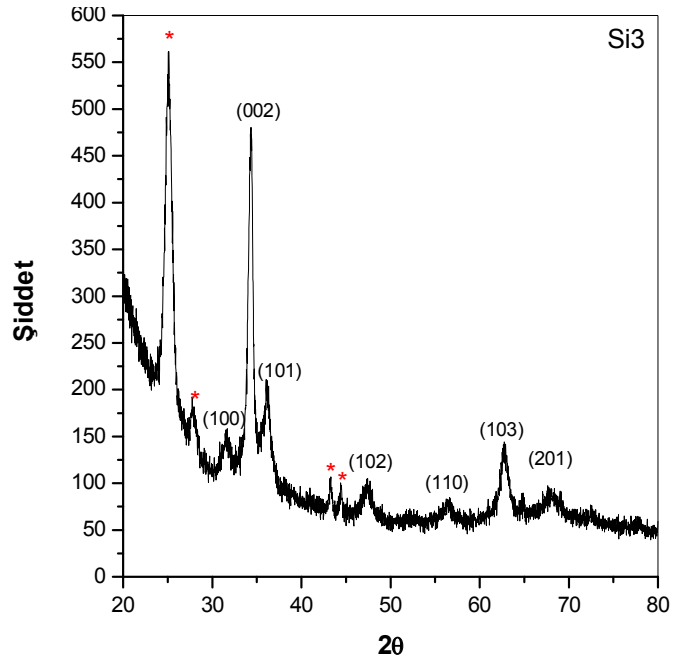
Altık (p-si)	Çözelti	Sıcaklık (°C)	pH	Süre (s)	Potansiyel (V)
Si1	0,1 M LiClO ₄ 0,05 M Zn(ClO ₄) ₂	130	6-7	3600	-0,75
Si2	0,1 M LiClO ₄ 0,05 M Zn(ClO ₄) ₂	130	6-7	3600	-0,755
Si3	0,1 M LiClO ₄ 0,05 M Zn(ClO ₄) ₂	130	6-7	3600	-0,76
Si4	0,1 M LiClO ₄ 0,05 M Zn(ClO ₄) ₂	130	6-7	3600	0,765
Si5	0,1 M LiClO ₄ 0,05 M Zn(ClO ₄) ₂	130	6-7	3600	-0,77
Si6	0,1 M LiClO ₄ 0,05 M Zn(ClO ₄) ₂	130	6-7	3600	-0,775
Si7	0,1 M LiClO ₄ 0,05 M Zn(ClO ₄) ₂	130	6-7	3600	-0,78



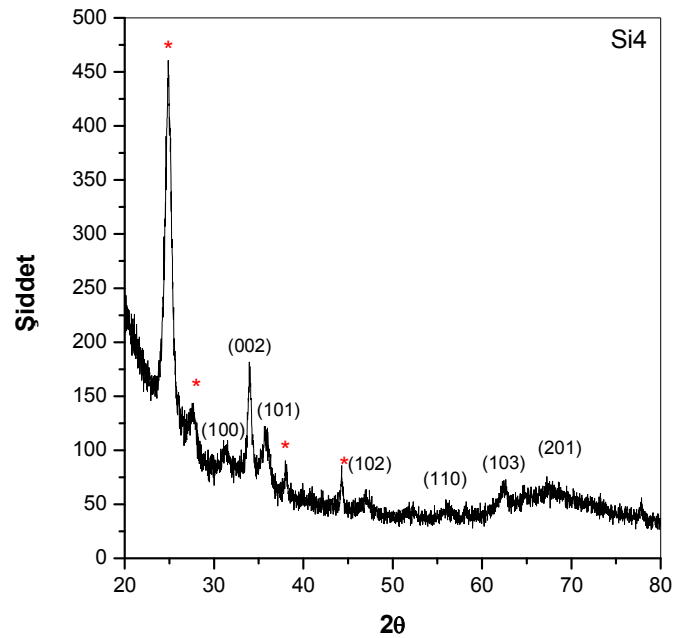
Şekil 4.1. Çizelge 4.1’de büyütme şartları verilen Si1 adlı numunenin XRD grafiği



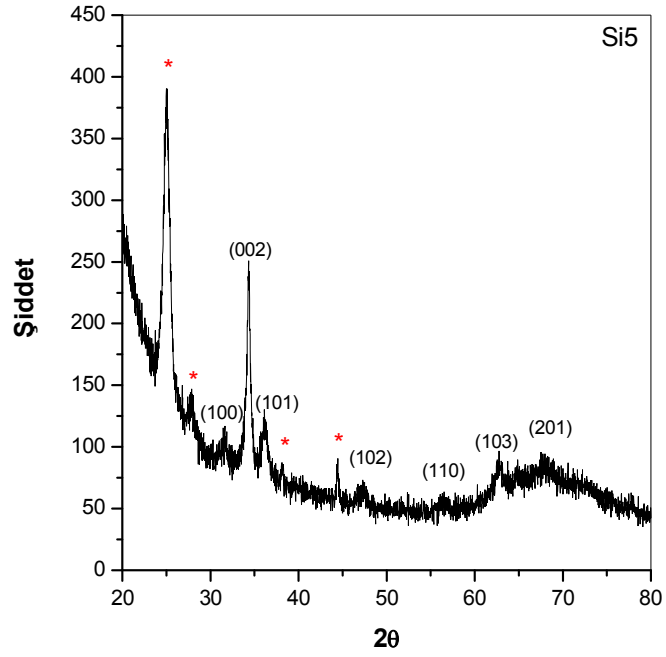
Şekil 4.2. Çizelge 4.1’de büyütme şartları verilen Si2 adlı numunenin XRD grafiği



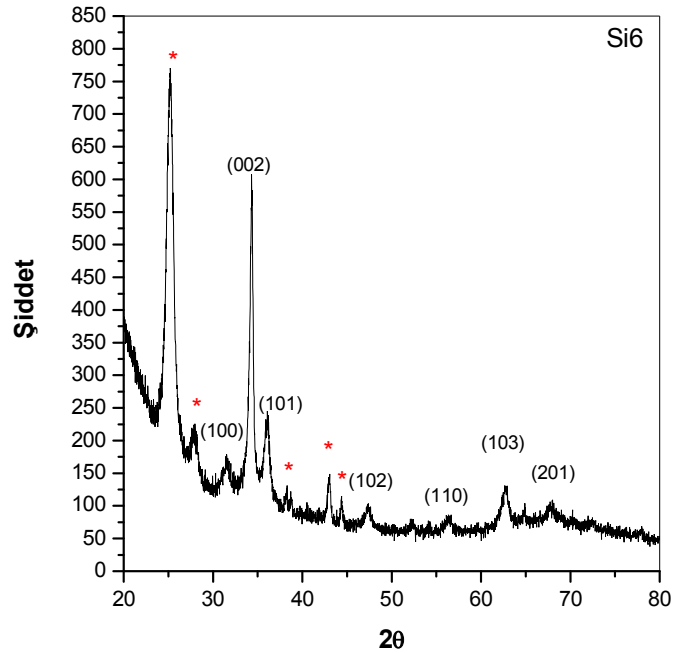
Şekil 4.3. Çizelge 4.1’de büyütme şartları verilen Si3 adlı numunenin XRD grafiği



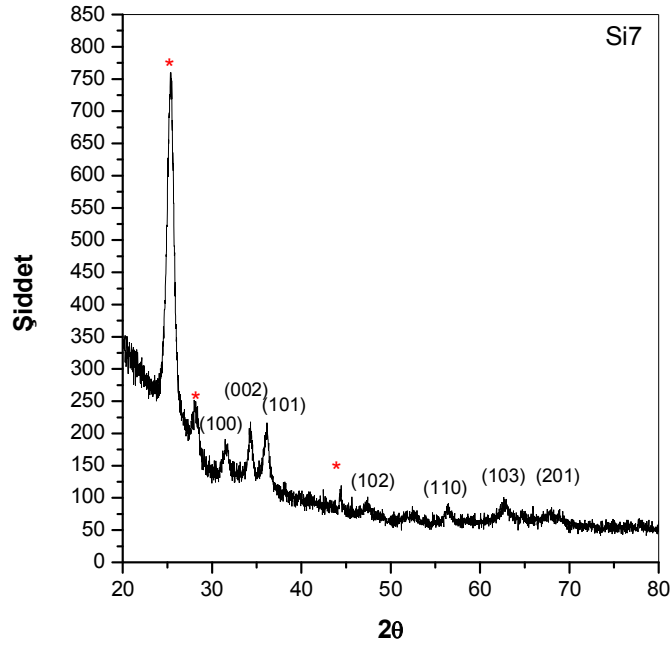
Şekil 4.4. Çizelge 4.1’de büyütme şartları verilen Si4 adlı numunenin XRD grafiği



Şekil 4.5. Çizelge 4.1’de büyütme şartları verilen Si5 adlı numunenin XRD grafiği



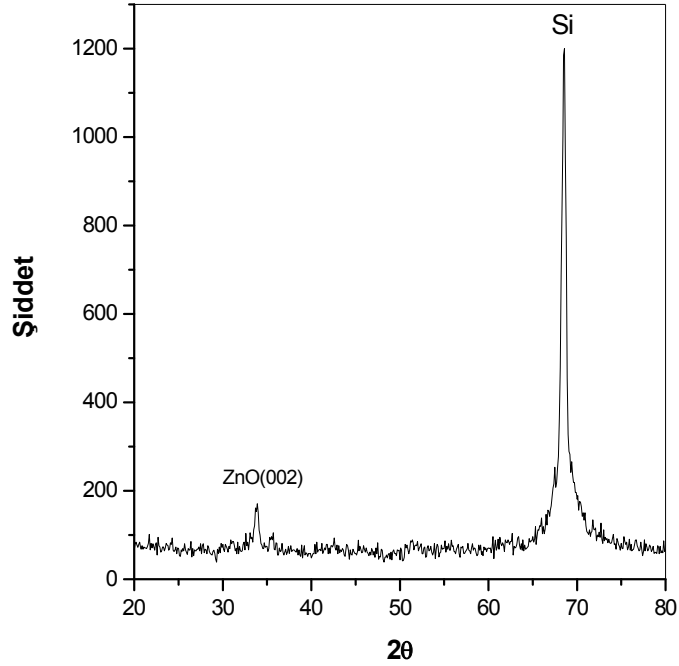
Şekil 4.6. Çizelge 4.1’de büyütme şartları verilen Si6 adlı numunenin XRD grafiği



Şekil 4.7. Çizelge 4.1’de büyütme şartları verilen Si7 adlı numunenin XRD grafiği

Şekil 4.1-4.7 XRD grafikleri, Çizelge 4.1’de büyütme şartları altında p-Si taban malzemesi üzerine büyütülen ZnO XRD grafiklerini göstermektedir. Hemen hemen tüm büyütme potansiyellerinde büyütülen n-ZnO ince filmlerinin (002) tercihli yönelime sahip olduğu görülmektedir. Potansiyel arttıkça genel anlamda ZnO ince filmlerinin yapısal özelliklerinde bir bozulma olduğu görülür. Yaklaşık $2\theta=25^\circ$ görülmekte olan ve Zn(OH)_2 atfedilen (Xie *et al.* 2009) pik şiddetinin değeri yüksek potansiyellerde daha yüksek değerlere ulaşmıştır. Bu durumda Zn(OH)_2 ürünün taban malzeme yüzeyinde büyümesinin, ZnO ince filminin tek kristal şeklinde büyümesi engellediğini ve film kalitesini olumsuz bir şekilde etkilediğini söyleyebiliriz.

Aşağıda p-Si üzerine büyütülmüş ZnO tek kristalinin XRD grafiği verilmiştir. Çalışma elektrotu olarak p-Si, karşıt elektrot olarak çinko ve referans elektrotu olarak Ag/AgCl’nin kullanılmış olup hazırlanan çözelti 0,1 M $\text{Zn(ClO}_4)_2$ içeren 20mL DMSO’dan oluşmaktadır. Uygulanan potansiyel -0,975 V’dır.

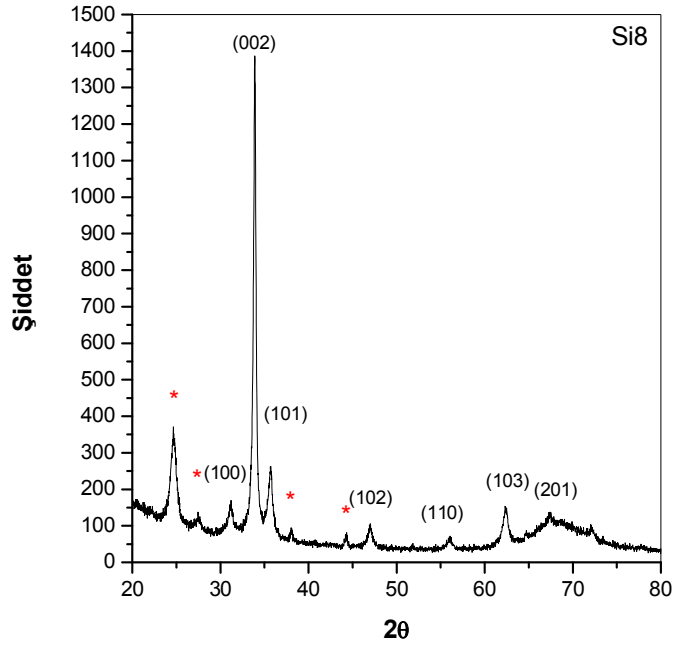


Şekil 4.8. Elektrokimyasal yolla p-Si üzerine büyütülmüş ZnO tek kristalinin XRD grafiği

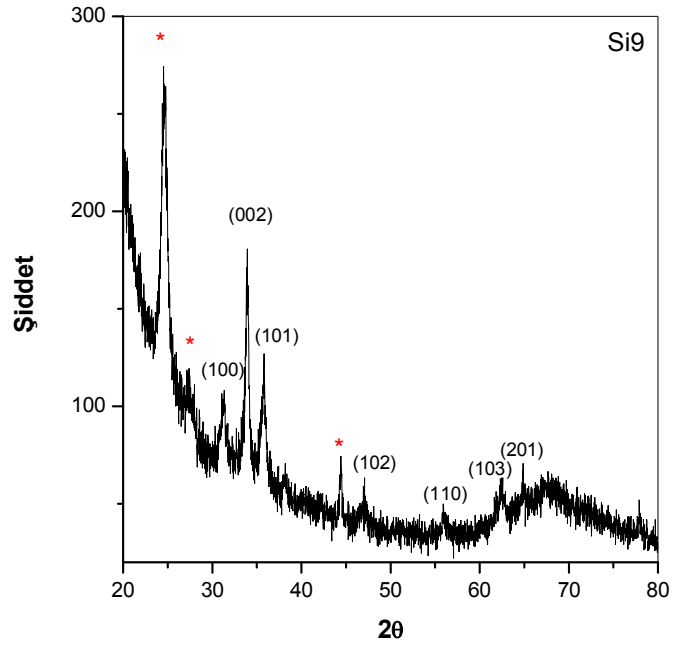
Grafikten görüldüğü gibi ZnO (002) yöneliminde büyümüştür. Şiddetinin düşük olması Si üzerinde oluşan oksit tabakasından kaynaklanmaktadır. Si'nin oksitlenmesi büyümeyi engellemektedir. Çünkü yüzeyde yalıtkan tabaka, akım iletimini engelleyip indirgenmeyi olumsuz yönde etkilemektedir. n ve p-Si altlık malzemeler üzerine büyütülen n-ZnO ince filmlerin büyütme parametreleri Çizelge 4.2 verilmiştir.

Çizelge 4.2. n/p-Si taban malzeme üzerine büyütülen n-ZnO ince filmlerin büyütme parametreleri

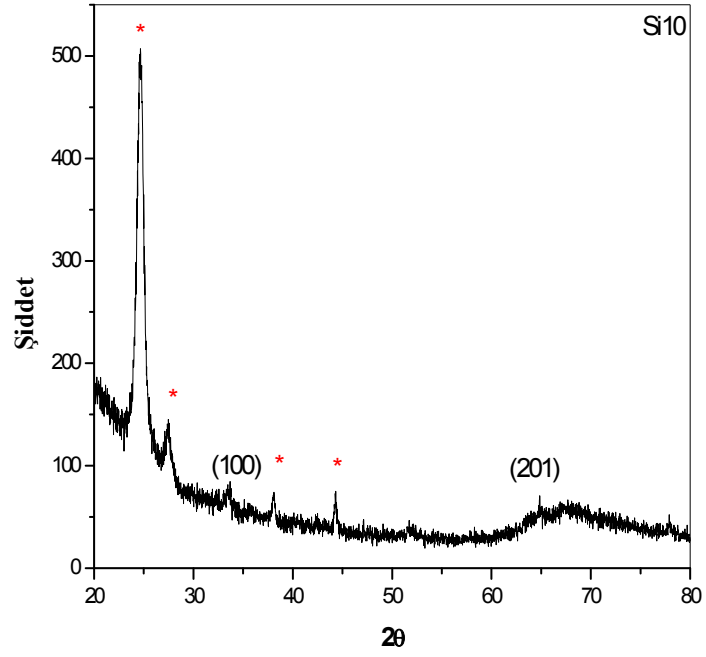
Altık	Çözelti Bileşenleri	Sıcaklık (°C)	pH	Süre (s)	Potansiyel (V)
n-Si (Si8)	0,1 M LiClO ₄ 0,05 M Zn(ClO ₄) ₂	130	6-7	3600	-1,1
p-Si (Si9)	0,1 M LiClO ₄ 0,05 M Zn(ClO ₄) ₂	130	6-7	3600	-0,9
p-Si (Si10)	0,1 M LiClO ₄ 0,05 M Zn(ClO ₄) ₂	130	6-7	3600	-1
p-Si (Si11)	0,1 M LiClO ₄ 0,05 M Zn(ClO ₄) ₂	130	6-7	3600	-1,1



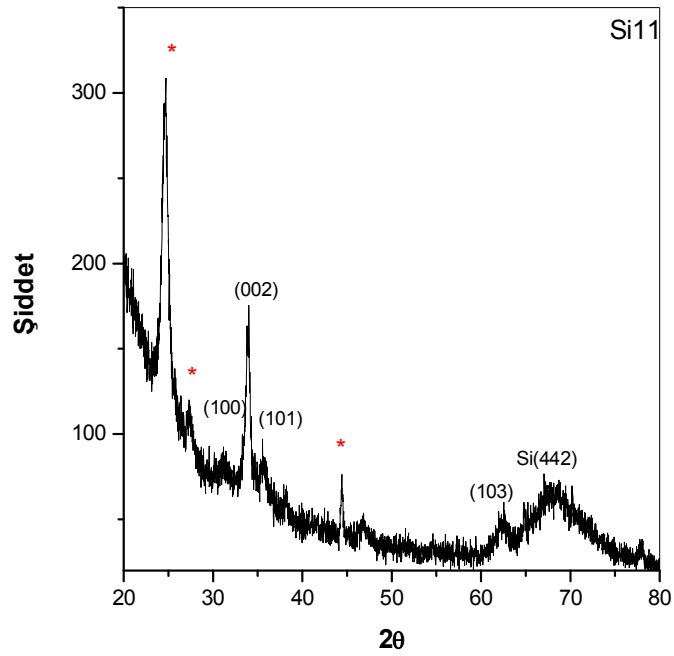
Şekil 4.9. Çizelge 4.2’de büyütme şartları verilen Si8 adlı numunenin XRD grafiği



Şekil 4.10. Çizelge 4.2’de büyütme şartları verilen Si9 adlı numunenin XRD grafiği



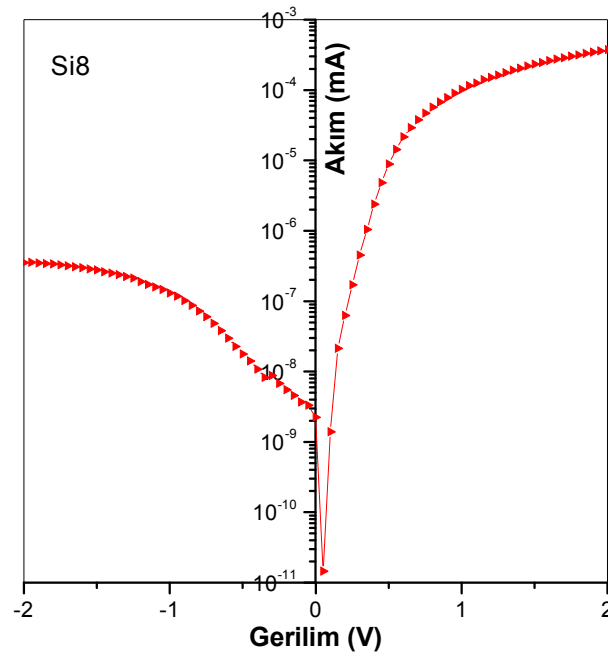
Şekil 4.11. Çizelge 4.2’de büyütme şartları verilen Si10 adlı numunenin XRD grafiği



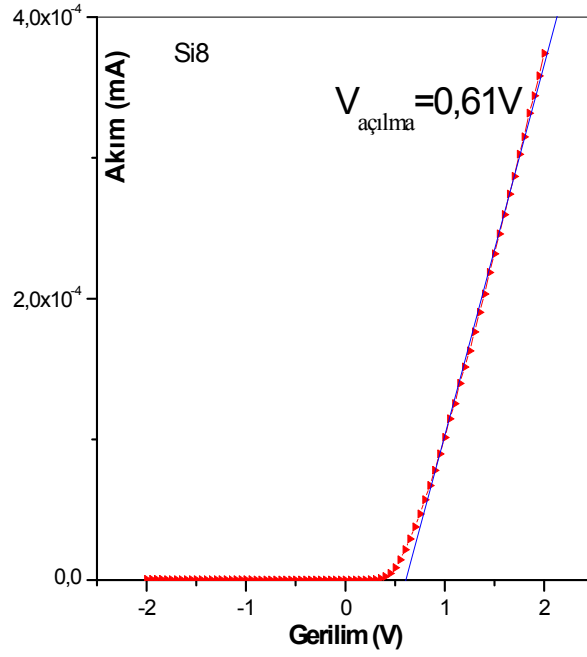
Şekil 4.12. Çizelge 4.2’de büyütme şartları verilen Si11 adlı numunenin XRD grafiği

Şekil 4.9.4-12’de farklı potansiyellerde büyütülen ZnO ince filmlere ait XRD grafiklerine dikkat edildiğinde potansiyel arttıkça ZnO ince filmlerinde bir iyileşme olduğu görülür. Potansiyel arttıkça (002) yönelimi daha belirgin hale gelmektedir. Aynı potansiyelde (-1,1 V) n-Si ve p-Si numuneleri üzerine büyütülen ZnO ince filmlerine ait XRD karakteristikleri göz önüne alındığında n-Si üzerine büyütülen ZnO ince filminin çok daha iyi kalitede büyüdüğü söylenebilir. Bunun nedeni n-Si malzemenin elektriksel olarak daha aktif olması yani daha iletken olmasıdır. n-Si malzemedede çağunluk taşıyıcılar elektronlar olduğu için mobilite daha yüksek olur. Bu da iletkenliğin yüksek olması anlamına gelir.

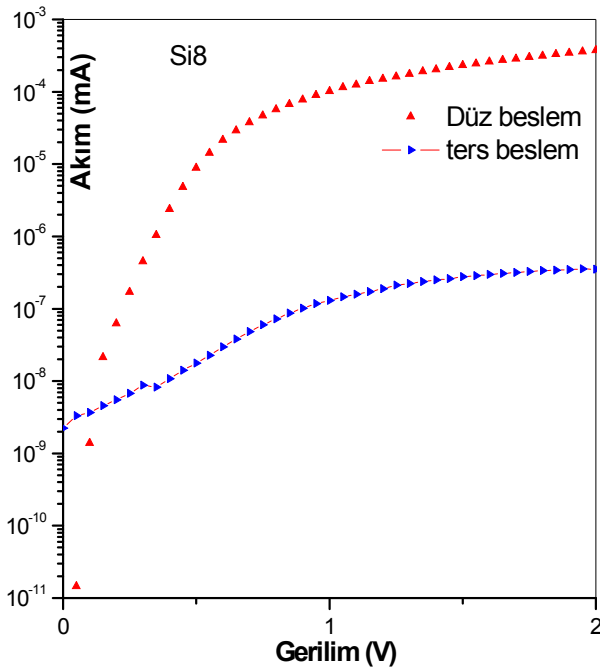
4.2. n-ZnO/n-Si Heteroeklemi



Şekil 4.13. Çizelge 4.2’de büyütme şartları verilen Si8 adlı numunenin yarı-logaritmik I-V grafiği



Şekil 4.14. Çizelge 4.2’de büyütme şartları verilen Si8 adlı numunenin liner I-V grafiği



Şekil 4.15. Çizelge 4.2’de şartları verilen Si8 adlı numunenin yarı-logaritmik ters ve düz beslem akımlarının gösterimi

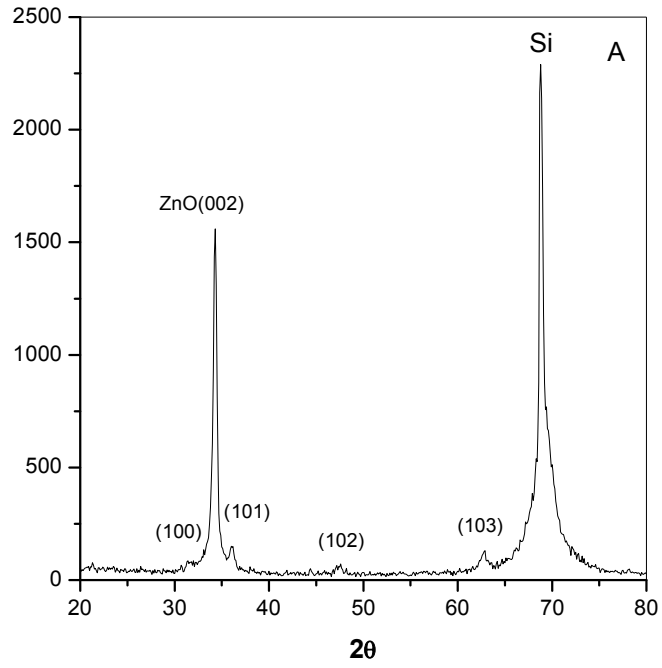
Şekil 4.9’da n-Si taban malzeme üzerine büyütülen n-ZnO ince filmine ait XRD karakteristiği ve Şekil 4.13-4.15’te n-ZnO/n-Si heteroeklemine ait I-V karakteristikleri verilmiştir. XRD grafiğinden ZnO ince filminin (002) tercihli yönelimde büyümesinin yanı sıra düşük şiddetli farklı yönelimler de karşımıza çıkmaktadır. Daha önce bu yönelimlerin sebepleri anlatılmıştı. Log-lin I-V grafiğinden idealite faktörü 3,88; lin-lin I-V karakteristiğinde turn-on potansiyeli 0,61 V olarak hesaplanmıştır. Açılma potansiyelinin düşük olması güç elektroniği açısından oldukça önemlidir. Düz ve ters beslem akımları arasında yaklaşık 4 merteye fark vardır. Bu da kabul edilebilir bir doğrultmanın olduğu anlamına gelir. Sızıntı akımı 340 nA civarındadır.

4.3. n-ZnO/p-Si Heteroeklemi

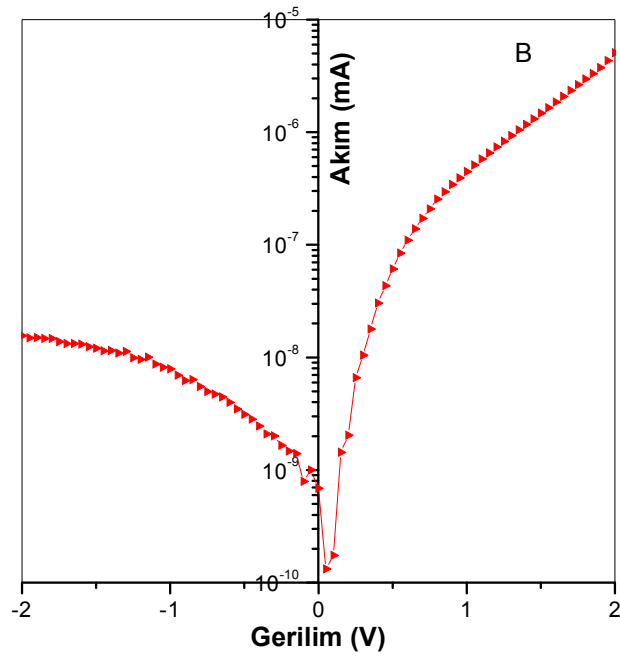
Aşağıda p-Si/n-ZnO heteroeklemine ait bazı parametreler ile optik ve elektriksel karakteristikeler verilmiştir.

Çizelge 4.3. ZnO ince film büyütme parametreleri

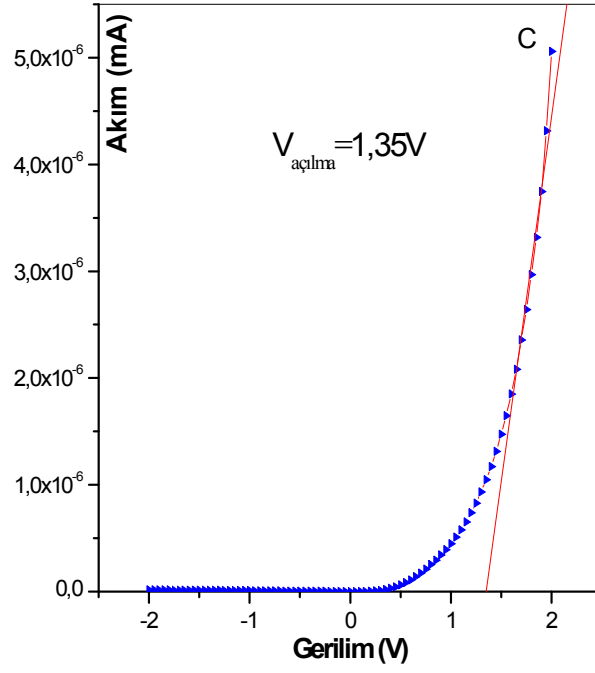
Altık malzeme	Çözücü	Çözelti	pH	Süre (s)	Sıcaklık (°C)	Potansiyel (V)
p-Si	DMSO	0,1 M LiClO ₄ 0,05 M Zn(ClO ₄) ₂	6	3600	130	-1



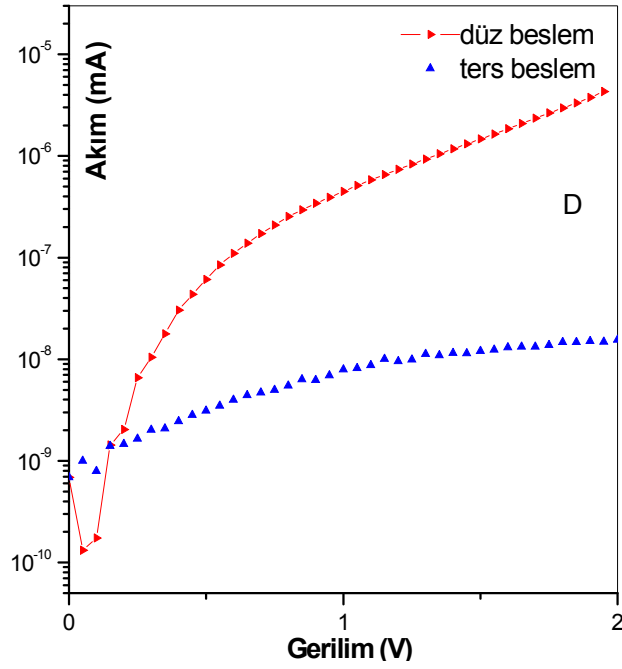
Şekil 4.16. ZnO ince film XRD grafiği



Şekil 4.17. p-Si/n-ZnO heteroeklemlerine ait lin-log I-V karakteristiği



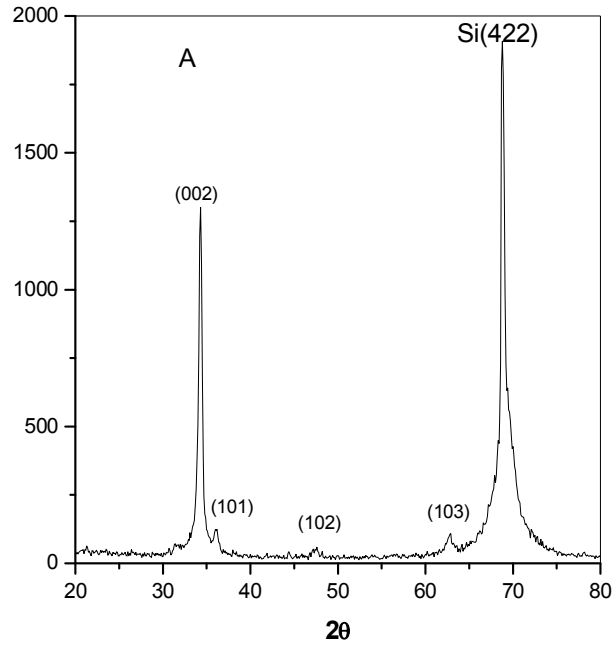
Şekil 4.18. p-Si/n-ZnO heteroekleminin liner I-V karakteristiği



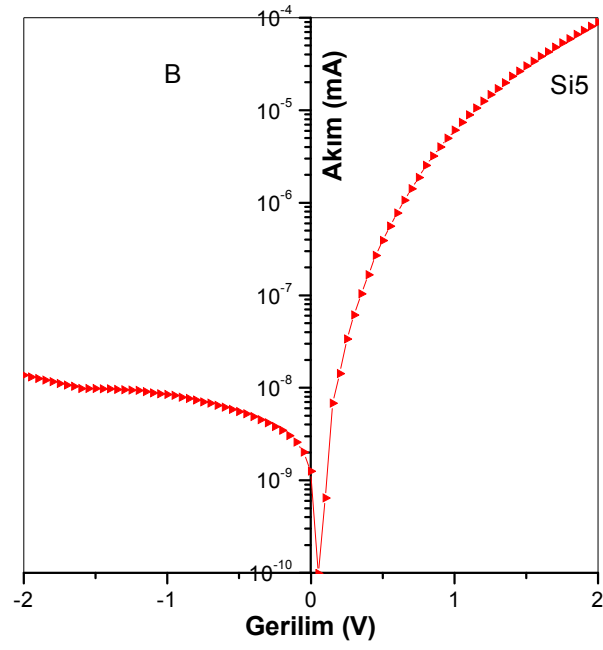
Şekil 4.19. p-Si/n-ZnO heteroekleminin düz beslem ve ters beslem akımları

Çizelge 4.4. p-Si taban malzeme üzerine büyütülen n-ZnO ince filmlerin büyütme parametreleri

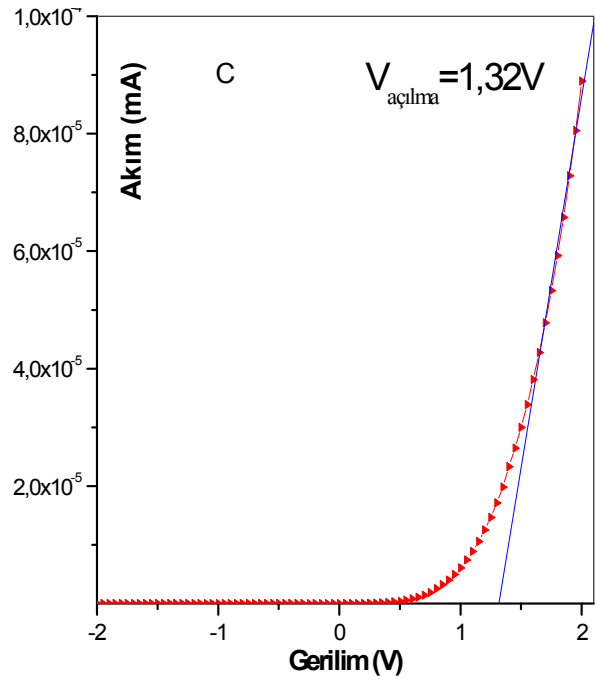
Altık	Çözelti	Sıcaklık (°C)	pH	Süre (s)	Potansiyel (V)
p-Si	0,02M LiClO ₄ 0,01 M Zn(ClO ₄) ₂	130	6-7	5400	-1



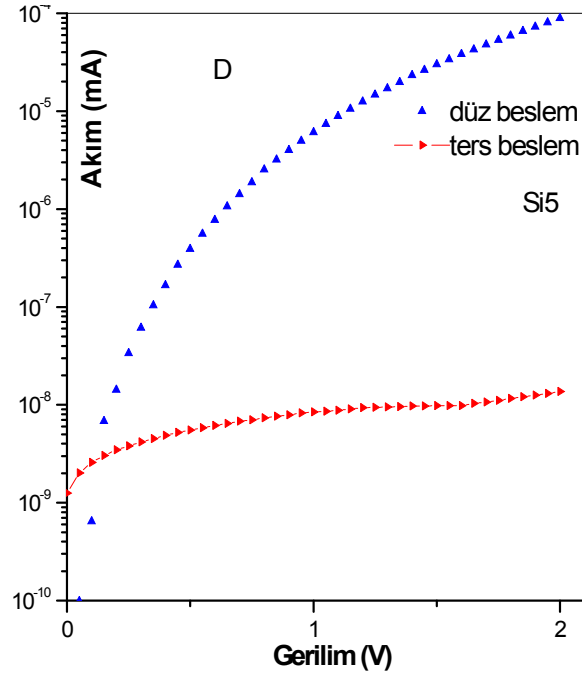
Şekil 4.20. ZnO ince film XRD grafiği



Şekil 4.21. p-Si/n-ZnO heteroekleminin ait lin-log I-V karakteristiği



Şekil 4.22. p-Si/n-ZnO heteroekleminin liner I-V karakteristiği

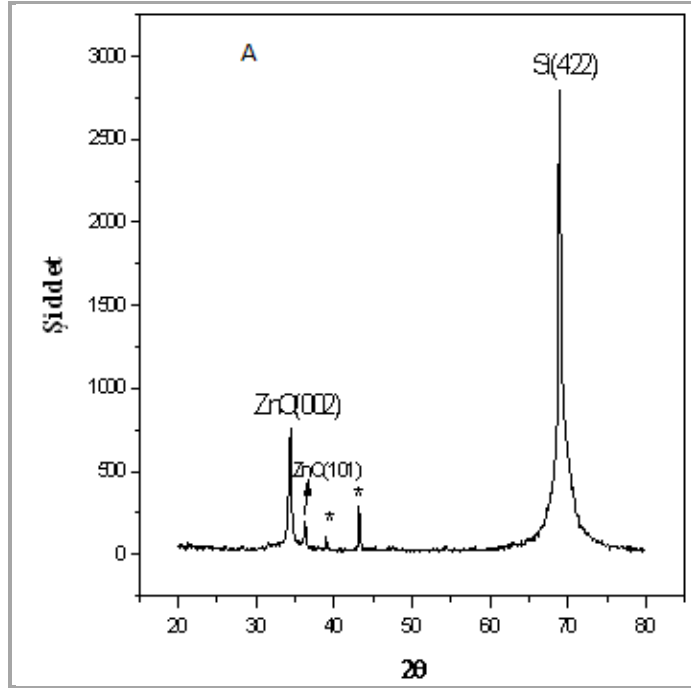


Şekil 4.23. p-Si/n-ZnO heteroekleminin düz beslem ve ters beslem akımları (D)

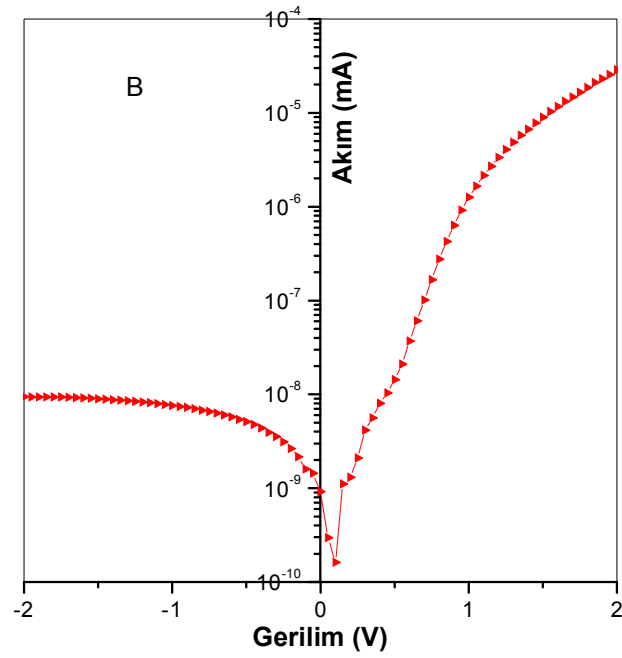
Şekil 4.20-23'te p-Si taban malzeme üzerine büyütülen n-ZnO ince filmine ait XRD grafiği ve n-ZnO/p-Si heteroeklemin I-V grafiği verilmiştir. XRD grafiğinden ince filmin (002) tercihli yönelime sahip olduğu görülmektedir. Log-lin I-V grafiğinden idealite faktörü 5,76 ve lin-lin I-V karakteristiğinden turn-on potansiyeli 1,32 V olarak bulunmuştur. Sızıntı akımı ve düz beslem akımı arasında 4 mertebeye fark vardır. Sızıntı akımı 400 nA mertebesindedir.

Çizelge 4.5. p-Si taban malzeme üzerine büyütülen n-ZnO ince filmlerin büyütme parametreleri

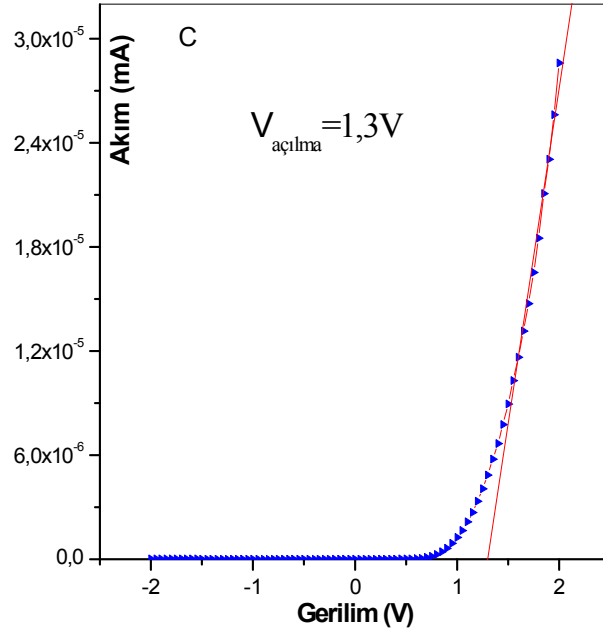
Altık	Çözelti	Sıcaklık (°C)	pH	Süre (s)	Potansiyel (V)
p-Si	0,1 M LiClO ₄ 0,05 M Zn(ClO ₄) ₂	130	6-7	5400	-1,2



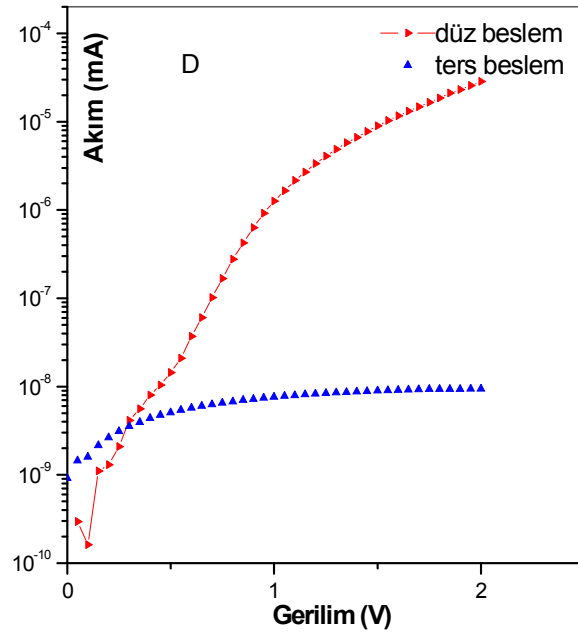
Şekil 4.24. Çizelge 4.5’te büyütme şartları verilen ZnO ince film XRD grafiği



Şekil 4.25. Çizelge 4.5’te büyütme şartları p-Si/n-ZnO heteroeklemine ait lin-log I-V karakteristiği



Şekil 4.26. Çizelge 4.5’te büyütme şartları verilen p-Si/n-ZnO heteroeklemine ait liner I-V karakteristiği



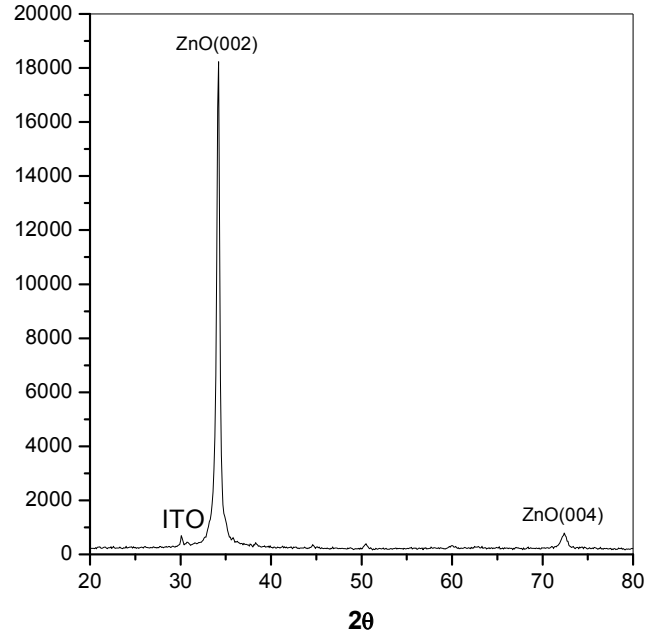
Şekil 4.27. Çizelge 4.5’te büyütme şartları verilen p-Si/n-ZnO heteroeklemine ait düz beslem ve ters beslem akımları

Şekil 4.24-27’de p-Si malzeme üzerine büyütülen n-ZnO ince filmlerin XRD karakteristiği ve n-ZnO/p-Si heteroeklemin I-V karakteristiği verilmiştir. XRD grafiğinde (002) yönelimine ilave olarak (101) yöneliminde de büyüme olduğu gözükmektedir. Ancak (002) yönelimi daha baskındır. Log-lin I-V grafiğinden idealite faktörü 4,06 ve lin-lin grafiğinden turn-on potansiyeli 1,3 V olarak bulunmuştur. Ters ve düz beslem akımları arasında yaklaşık dört mertebelik bir fark olduğu gözükmektedir. Sızıntı akımı 10 nA mertebesindedir. Devre elemanlarının çalışmasını olumsuz yönde etkileyen joule etkisi ya da joule ısınmasının düşük olması gerekir. Daha düşük sızıntı akımı daha düşük joule ısınmasına neden olur. Bu yüzden sızıntı akımının düşük olması devre elemanı tasarımında avantaj sağlar.

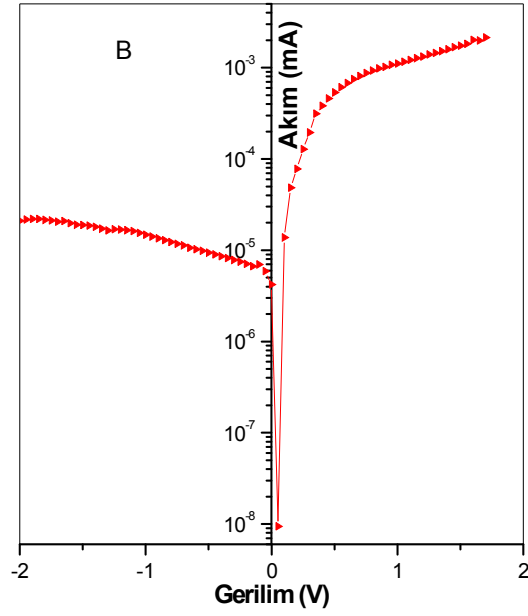
4.4. n-ITO/n-ZnO Heteroeklemi

Çizelge 4.6. n-ITO altlık malzeme üzerine büyütülen ZnO ince filmin büyütme parametreleri

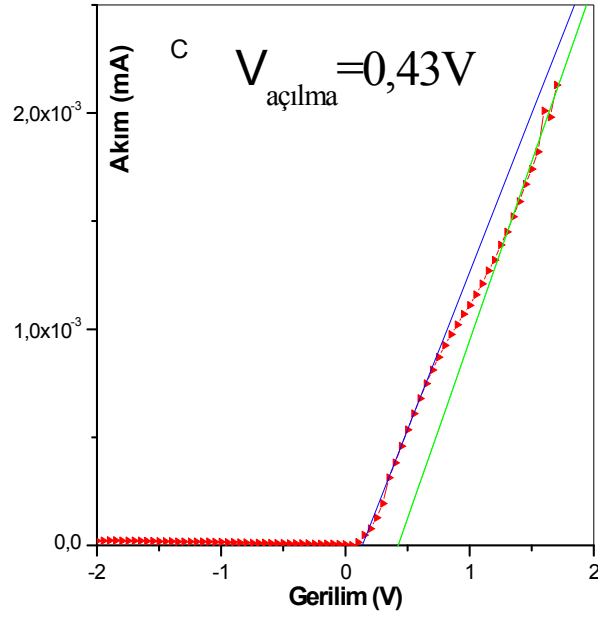
Altık	Çözücü	Çözelti	Potansiyel (V)	pH	Süre (s)	Sıcaklık (°C)
n-ITO	DMSO	0,1 M LiClO ₄ 0,05 M Zn(ClO ₄) ₂	-1,1	6	3600	130



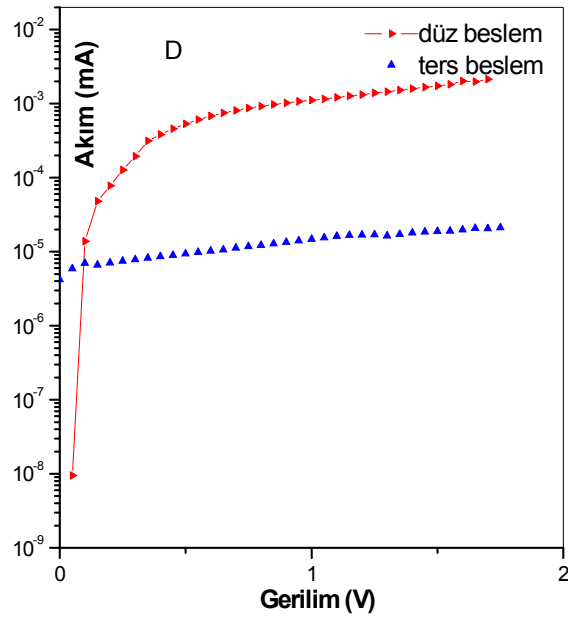
Şekil 4.28. Çizelge 4.5'te büyütme şartları verilen ZnO ince film XRD grafiği



Şekil 4.29. Çizelge 4.5'te büyütme şartları verilen p-Si/n-ZnO heteroeklemine ait lin-log I-V karakteristiği



Şekil 4.30. Çizelge 4.5'te büyütme şartları verilen p-Si/n-ZnO heteroeklemine ait liner I-V karakteristiği



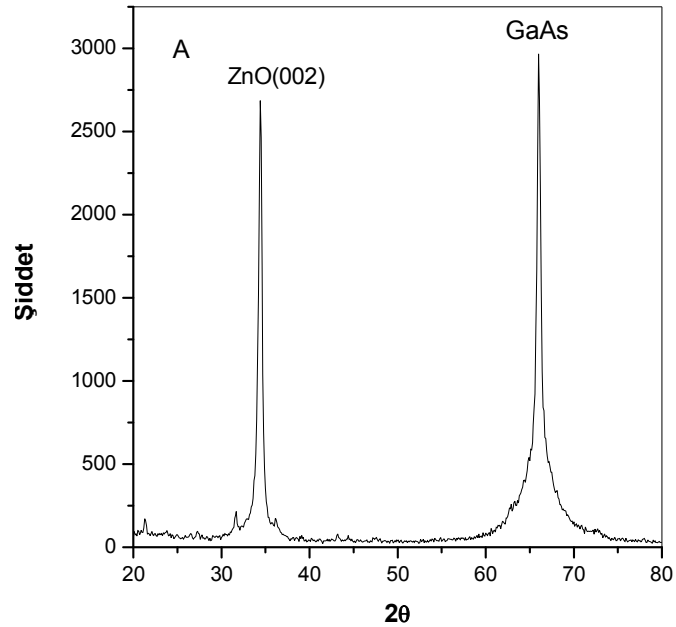
Şekil 4.31. Çizelge 4.5'te büyütme şartları verilen p-Si/n-ZnO heteroeklemine ait düz beslem ve ters beslem akımları

Yukarıda n-ITO/n-ZnO heteroeklemlerinin büyütme parametreleri ve I-V grafikleri verilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi nanoamper gibi düşük ters beslem akımlarına ulaşılmış olup birkaç merteye doğrultma gözlenmektedir. XRD sonucundan ZnO ince filminin büyütüldüğü ve ZnO tek kristalinin (002) tercihli yönelime sahip olduğu görülmektedir. Bununla birlikte yeterli emisyonun gözlenebilmesi için bu heteroeklemlerin geliştirilmesi gerekmektedir.

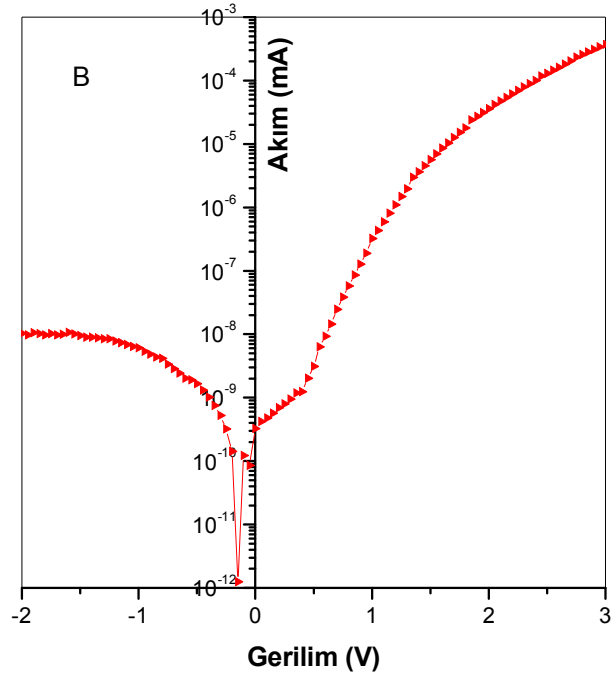
4.5. p-GaAs/n-ZnO Heteroeklemi

Çizelge 4.7. ZnO ince film büyütme parametreleri

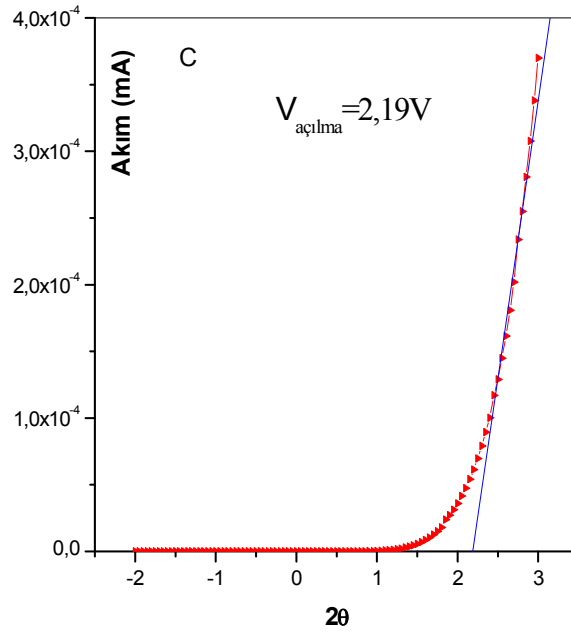
Altık malzeme	Çözücü	Çözelti	pH	Süre (s)	Sıcaklık (°C)	Potansiyel (V)
p-GaAs	DMSO	0,1 M LiClO ₄ 0,05 M Zn(ClO ₄) ₂	6	3600	130	-1,1



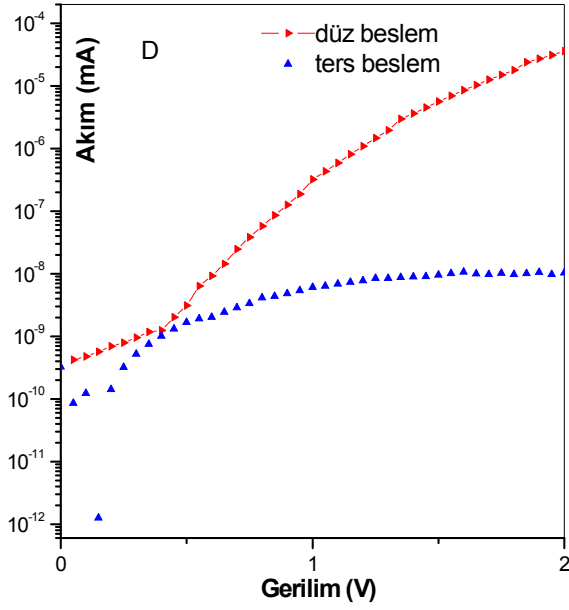
Şekil 4.32. ZnO ince film XRD karakteristiği



Şekil 4.33. Çizelge 4.5'te büyütme şartları verilen p-Si/n-ZnO heteroeklemine ait lin-log I-V karakteristiği



Şekil 4.34. Çizelge 4.5'te büyütme şartları verilen p-Si/n-ZnO heteroeklemine ait liner I-V karakteristiği

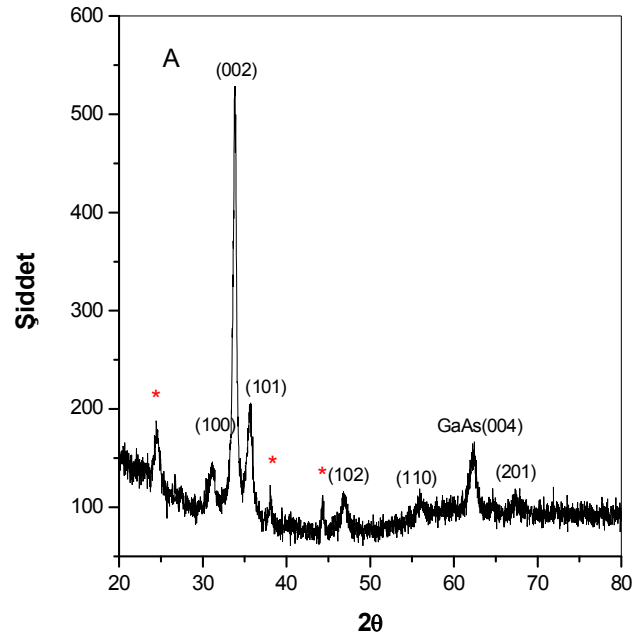


Şekil 4.35. Çizelge 4.5’te büyütme şartları verilen p-Si/n-ZnO heteroeklemine ait ters ve düz beslem akımları

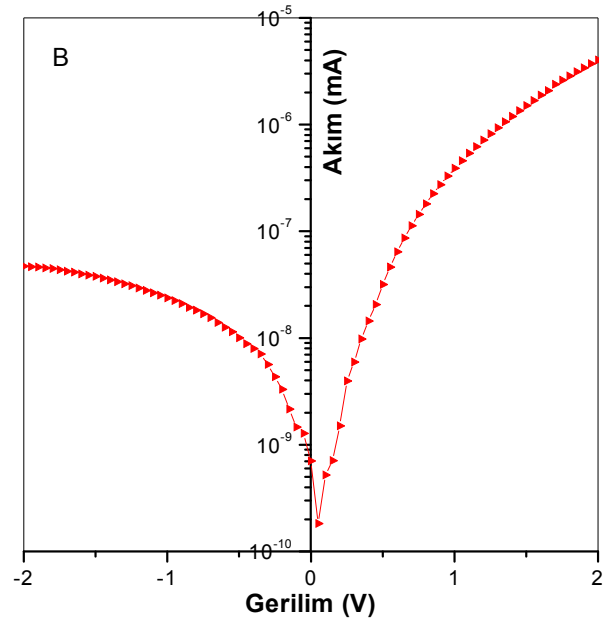
I-V grafiğinden görüldüğü gibi yaklaşık dört mertebelik bir doğrultma vardır. Açılma potansiyeli 2,19 V olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.8. p-GaAs taban malzeme üzerine büyütülen n-ZnO ince filmlerin büyütme parametreleri

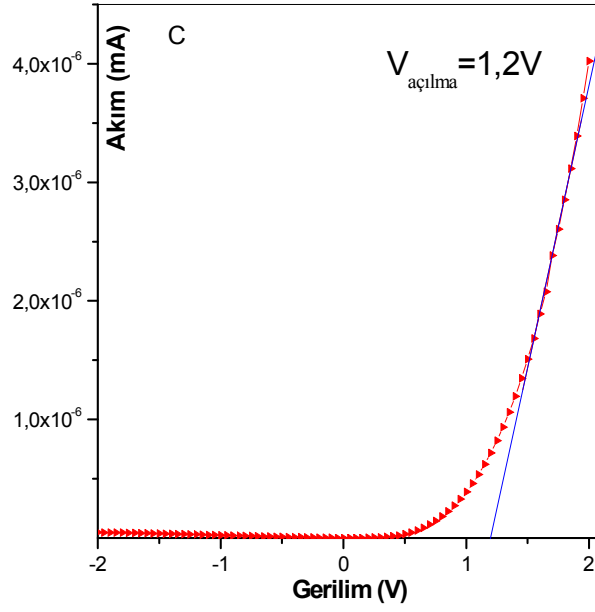
Altlık	Çözelti Bileşenleri	Sıcaklık (°C)	pH	Süre (s)	Potansiyel (V)
p-GaAs	0,2M LiClO ₄ 0,1 M n(ClO ₄) ₂	130	6	3600	-1,1



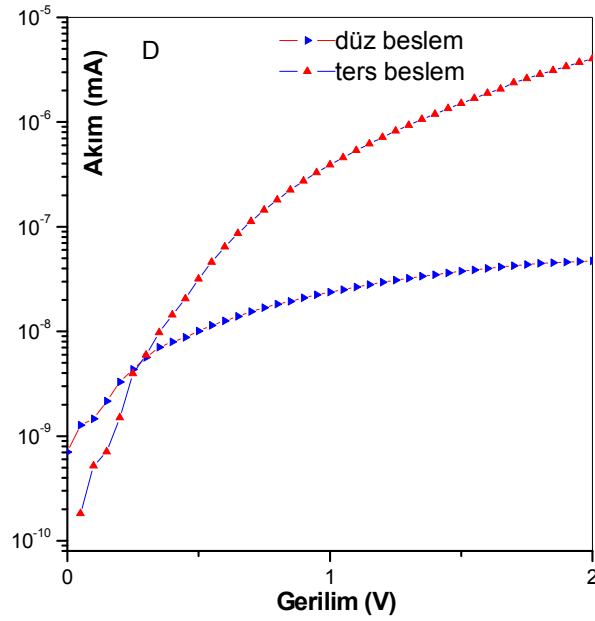
Şekil 4.36. p-GaAs altlı malzeme üzerine büyütülen n-ZnO ince filmine ait XRD karakteristiği



Şekil 4.37. p-GaAs/n-ZnO heteroeklemine lin-log I-V karakteristiği



Şekil 4.38. p-GaAs/n-ZnO heteroeklemine ait liner I-V karakteristiği



Şekil 4.39. p-GaAs/n-ZnO heteroeklemine ait ters ve düz beslem akımları

Şekil 4.36-39’da p-GaAs altlı malzeme üzerine büyütülen n-ZnO ince filmine ait XRD ve n-ZnO/p-GaAs heteroeklemin I-V karakteristikleri çizilmiştir. Farklı yönelimlerde büyüyen ZnO ince filmine ait yönelimler belirtilmiş olup Zn(OH)₂ gibi farklı ürünlere ait pikler * ile temsil edilmiştir. XRD grafiğinde ZnO’nun (002) yöneliminde büyüme eğiliminde olduğu görülmektedir. Diğer farklı yönelimlerin ortaya çıkmasında, çözelti ara ürünlerin oluşmasının ya da altlık malzemenin yüzey yapısının etkili olduğu söylenebilir. Zn(OH)₂ gibi yabancı bileşiklerin büyümesi de kristal yönelimlerini etkilemektedir. Log-lin I-V grafiğinden idealite faktörü 2,25 olarak hesaplanmıştır. Lin-lin I-V grafiğinden turn-on potansiyeli 1,2 olarak bulunmuştur. Yine son grafikte ters ve düz beslem durumları bir arada verilmiş olup ters ve düz beslem akımları arasında yaklaşık iki mertebelik bir değişim olduğu açıkça görülmektedir. Sızıntı akımı 40 nA mertebesinde olup bu açıdan opto-elektronik uygulamalara uygun olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.9. Çeşitli tekniklerle büyütülen ZnO ince filmlerinin ve ECD ile büyütülen filmlerin bazı yapısal karakteristikleri

İnce film büyütme tekniği	Altlık	ZnO(002) 2θ	FWHM	Örgü parametresi (c)
ECD	ITO	34,20°	0,311°	5,240 Å
ECD	Si	34,30°	0,387°	5,226 Å
ECD	p-GaAs	34,40°	0,416°	5,210 Å
rf-magnetron sputtering (Lee <i>et al.</i> 2004)	GaAs(001)	34,34° 34,36°	-	5,222 Å 5,204 Å
MOCVD (Bang <i>et al.</i> 2003)	GaAs(001)	-	~0,350°	-
MOCVD (Xia <i>et al.</i> 2009)	Al ₂ O ₃	34,40°	0,420°	-
PLD (Kim <i>et al.</i> 2007)	Al ₂ O ₃	-	0,450°	~5,254 Å
Sol-gel (Ghosh <i>et al.</i> 2004)	Si/SiO	-	-	5,210 Å
	GaN	-	-	5,181 Å
	Cam	-	-	5,198 Å
rf-magnetron sputtering (Kwon <i>et al.</i> 2007)	Al ₂ O ₃	-	0,510°	-
PFCVAD (Tüzemen vd.)	Cam	34,28	0,555°	-

4.6. Katkılama

Na, Mg ve Sb katkıları kullanılarak elde edilen ZnO ince filmler dört nokta prob tekniğiyle elektriksel olarak incelenmiştir. Katkı kaynakları olarak NaN_3 , MgCl_2 ve SbCl_3 bileşikleri kullanıldı. Büyütmeler ik adımda gerçekleştirilmiştir. Birinci adımda yukarıda değinilen katkı atomları kullanıldı. İkinci adımda ise herhangi bir katkı kaynağı kullanılmadan ZnO ince filmleri büyütüldü. Tüm büyüme adımlarında destekleyici elektrolit olarak 0,1 M LiClO_4 elektroliti kullanıldı. Buna ilave olarak değişik konsantrasyonlarda $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ ve katkı kaynağı kullanıldı.

4.6.1. Na katkılı ZnO numuneler

Na katkılı numunelerin büyüme parametreleri ve elektriksel ölçüm sonuçları sırasıyla Çizelge 4.10 ve 4. 13'de verilmiştir.

Çizelge 4.10. ZnO ve ZnO:Na ince filmlerinin büyüme parametreleri

Numune	1.Adım			2.Adım		
ITO1	0,08M $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ 0,02M NaN_3			0,08M $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$		
	1,9 V	130 °C	1800	1,7V	130 °C	3600 s
ITO2	0,05 M $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ 0,01 M NaN_3			0,05 M $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$		
	-2,2V	130 °C	3600 s	-1,6V	130 °C	3600 s
ITO3	0,05 M $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ 0,05 M NaN_3			0,05 M $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$		
	-1,3	130 °C	1800s	-1,2 V	100 °C	1800s
ITO4	0,05 M $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ 0,1 M NaN_3			0,05 M $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$		
	-1,7V	100 °C	3600 s	-1,5V	130 °C	3600 s
ITO5	0,05 M $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ 0,01 M NaN_3			0,05 M $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$		
	-1,2 V	130 °C	1800s	-1,1 V	130 °C	1800s
ITO6	0,05 M $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ 0,005 M NaN_3			0,05 M $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$		
	-1,2 V	100 °C	3600 s	-1,2 V	130 °C	3600 s

4.6.2. Mg katkılı ZnO numuneler

Çizelge 4.11. ZnO ve ZnO:Mg ince filmlerinin büyütme parametreleri

Numune	1.Adım			2.Adım		
ITO7	0,05 M Zn(ClO ₄) ₂ 0,01 M MgCl ₂			0,05 M Zn(ClO ₄) ₂		
	1,9 V	130 °C	3600 s	-1,5V	130 °C	1800s
ITO8	0,05 M Zn(ClO ₄) ₂ 0,01 M MgCl ₂			0,05 M Zn(ClO ₄) ₂		
	--1,7V	130 °C	1800s	-1,5V	130 °C	3600 s
ITO9	0,05 M Zn(ClO ₄) ₂ 0,02M MgCl ₂			0,05 M Zn(ClO ₄) ₂		
	-1,5V	100 °C	3600 s	-1 V	100 °C	3600 s
ITO10	0,05 M Zn(ClO ₄) ₂ 0,001 M MgCl ₂			0,05 M Zn(ClO ₄) ₂		
	-2V	100 °C	2700s	-1 V	100 °C	3600 s

4.6.3. Sb katkılı ZnO:Sb numuneler

Çizelge 4.12. ZnO ve ZnO:Sb ince filmlerinin büyütme parametreleri

Numune	1.Adım			2.Adım		
ITO11	0,05 M Zn(ClO ₄) ₂ 0,01 M SbCl ₃			0,05 M Zn(ClO ₄) ₂		
	1,5 V	100 °C	3600 s	-1,4V	130 °C	1800s
ITO12	0,05 M Zn(ClO ₄) ₂ 0,01 M SbCl ₃			0,05 M Zn(ClO ₄) ₂		
	--1,6V	110 °C	3600 s	-1,1 V	130 °C	3600 s
ITO13	0,05 M Zn(ClO ₄) ₂ 0,005 M SbCl ₃			0,05 M Zn(ClO ₄) ₂		
	-1,6V	100 °C	1800s	-1,4V	130 °C	1800s
ITO14	0,05 M Zn(ClO ₄) ₂ 0,005 M SbCl ₃			0,05 M Zn(ClO ₄) ₂		
	-1,4V	110 °C	3600 s	-1 V	110 °C	3600 s
ITO15	0,05 M Zn(ClO ₄) ₂ 0,001 M SbCl ₃			0,05 M Zn(ClO ₄) ₂		
	-2V	100 °C	3600 s	-1,6V	130 °C	3600 s

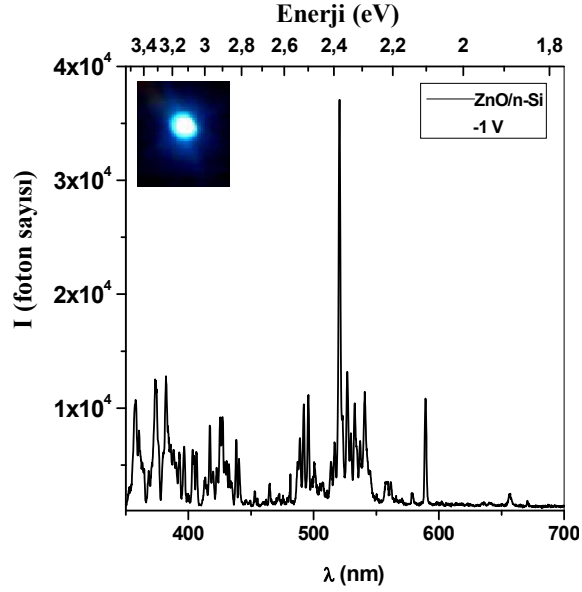
Çizelge 4.13. Yukarıda büyütme parametreleri verilen katkılı ZnO ince filmlerinin elektriksel ölçüm sonuçları

Numune	Katkı	Taşıyıcı yoğunluğu (cm ⁻³)	Mobilite (cm ² /V s)	Özdirenç (Ωcm)	Tip
ITO1	Na	1,94*10 ¹⁷	32,8	0,975	n
ITO2	Na	1,92*10 ¹⁷	0,822	0,392	P
ITO3	Na	2,66*10 ¹⁶	293	0,799	P
ITO4	Na	1,27*10 ¹⁷	2,12	0,023	p
ITO5	Na	2,62*10 ¹⁷	26	0,909	n
ITO6	Na	5,4*10 ²⁰	2,32	4,98	n
ITO7	Mg	5,6*10 ¹⁷	12,5	0,887	P
ITO8	Mg	2,67*10 ¹⁵	2760	0,847	P
ITO9	Mg	9,06*10 ¹⁷	33	11,2	P
ITO10	Mg	5,88*10 ¹⁷	10	10,4	n
ITO11	Sb	3,22*10 ¹⁷	14,7	1,32	n
ITO12	Sb	8,89*10 ¹⁷	6,64	10,5	P
ITO13	Sb	3,08*10 ¹⁸	2,22	0,909	P
ITO14	Sb	1,59*10 ¹⁸	5,56	0,705	n
ITO15	Sb	8,35*10 ¹⁶	123	0,607	n

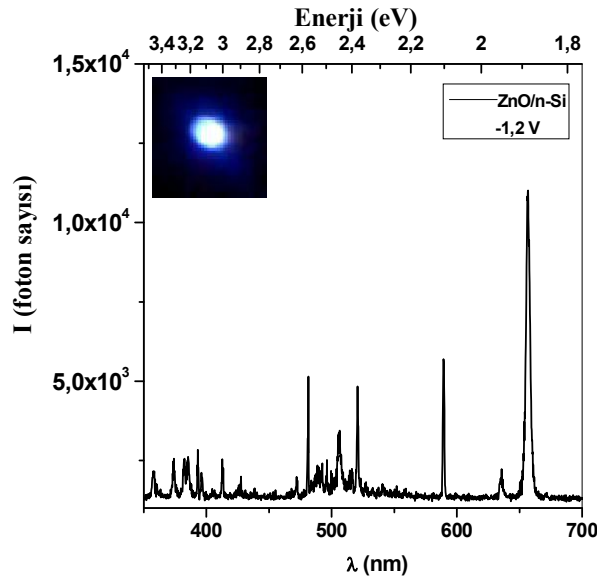
4.7. Elektrolüminesans Sonuçları

Çalışma elektrodu olarak n-Si, p-Si, ve p-GaAs kullanılarak -0,9 V ile -1 V büyütme potansiyelleri altında elde edilen heteroeklemlerin elektrolüminesans özellikleri incelendi. Destekleyici elektrolit olarak 0,1 M LiClO₄ ve çinko kaynağı olarak 0,05 M Zn(ClO₄)₂ bileşiği kullanılarak 3600 s boyunca büyütme işlemi devam ettirildi. Bunun yanında çeşitli büyütme potansiyeli altında elde edilen n-ITO/p(n)-ZnO:Na/Mg/Sb heteroeklemlerin EL karakteristikleri incelendi.

4.7.1. n-Si/n-ZnO heteroeklemi

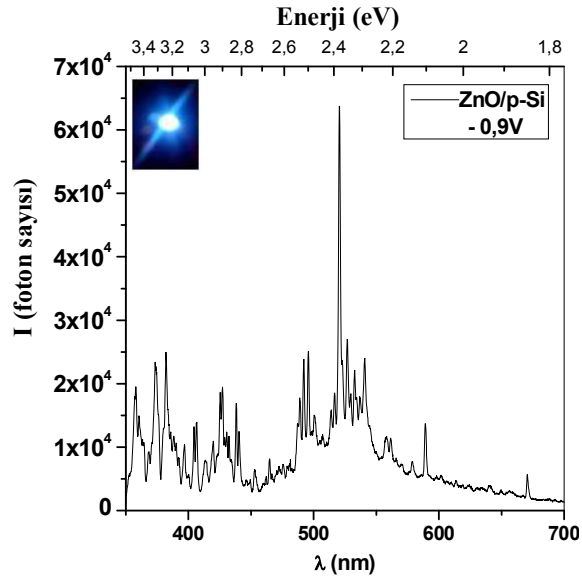


Şekil 4.40. Destekleyici elektrolit olarak 0,1 M LiClO_4 ve çinko kaynağı olarak 0,05 M $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ bileşiği kullanılarak 3600 s boyunca -1 V büyütme gerilimi altında elde edilen n-Si/n-ZnO heteroeklemine ait EL grafiği

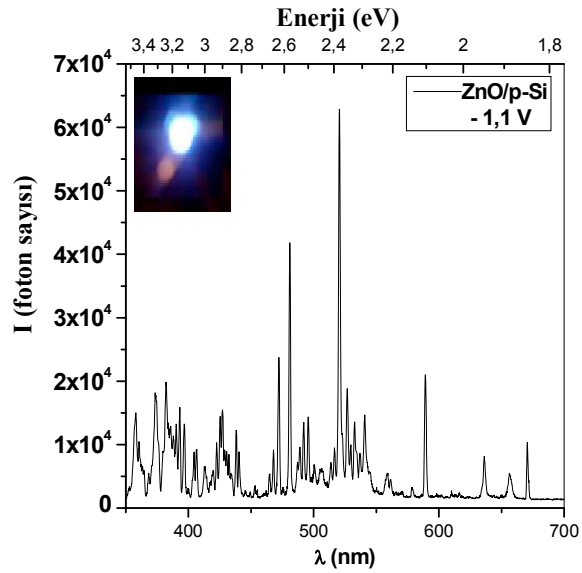


Şekil 4.41. Destekleyici elektrolit olarak 0,1 M LiClO_4 ve çinko kaynağı olarak 0,05 M $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ bileşiği kullanılarak 3600 s boyunca -1,2 V büyütme gerilimi altında elde edilen n-Si/n-ZnO heteroeklemine ait EL grafiği

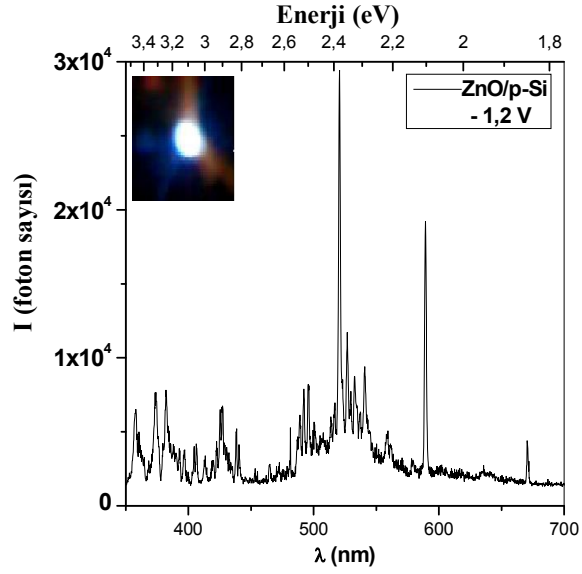
4.7.2. p-Si/n-ZnO heteroeklemi



Şekil 4.42. Destekleyici elektrolit olarak 0,1 M LiClO_4 ve çinko kaynağı olarak 0,05 M $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ bileşiği kullanılarak 3600 s boyunca -0,9 V büyütme gerilimi altında elde edilen p-Si/n-ZnO heteroeklemine ait EL grafiği

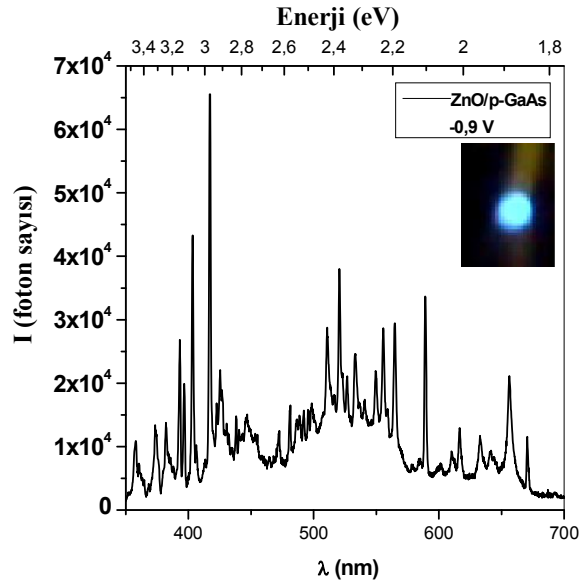


Şekil 4.43. Destekleyici elektrolit olarak 0,1 M LiClO_4 ve çinko kaynağı olarak 0,05 M $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ bileşiği kullanılarak 3600 s boyunca -1,1 V büyütme gerilimi altında elde edilen p-Si/n-ZnO heteroeklemine ait EL grafiği

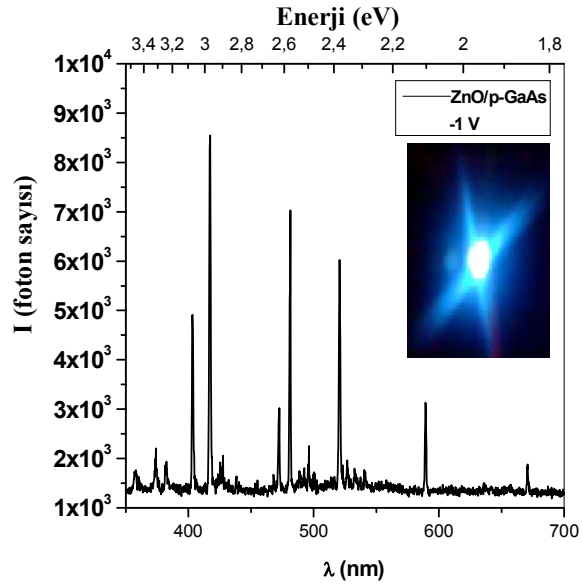


Şekil 4.44. Destekleyici elektrolit olarak 0,1 M LiClO_4 ve çinko kaynağı olarak 0,05 M $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ bileşiği kullanılarak 3600 s boyunca -1,2 V büyütme gerilimi altında elde edilen p-Si/n-ZnO heteroeklemine ait EL grafiği

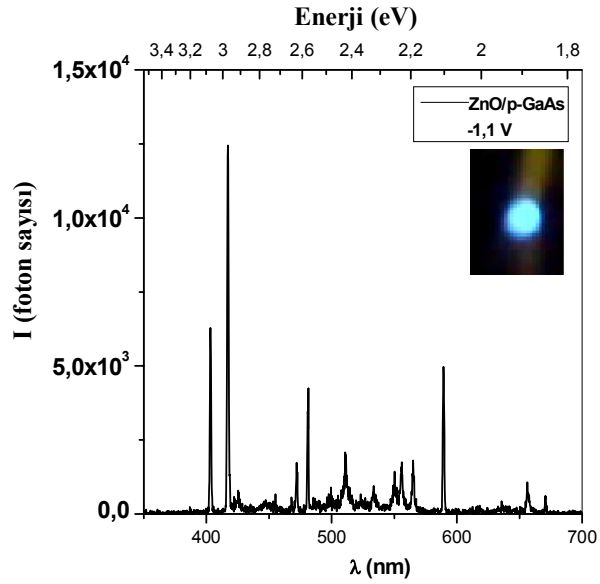
4.7.3. p-GaAs/n-ZnO heteroeklemi



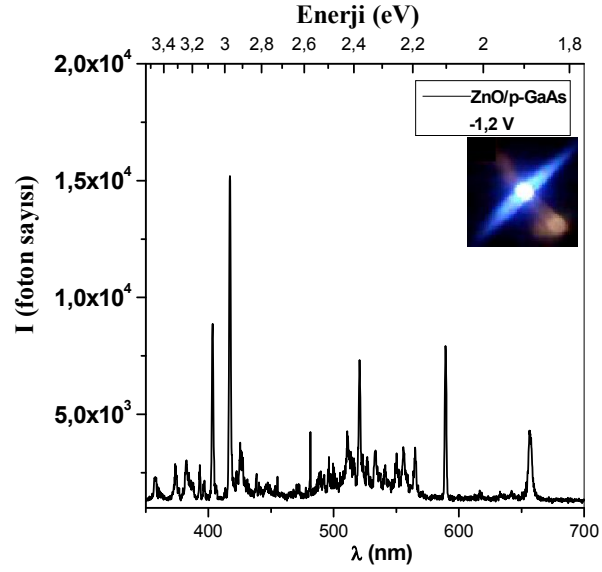
Şekil 4.45. Destekleyici elektrolit olarak 0,1 M LiClO_4 ve çinko kaynağı olarak 0,05 M $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ bileşiği kullanılarak 3600 s boyunca -0,9 V büyütme gerilimi altında elde edilen p-GaAs/n-ZnO heteroeklemine ait EL grafiği



Şekil 4.46. Destekleyici elektrolit olarak 0,1 M LiClO_4 ve çinko kaynağı olarak 0,05 M $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ bileşiği kullanılarak 3600 s boyunca -1 V büyütme gerilimi altında elde edilen p-GaAs/n-ZnO heteroeklemine ait EL grafiği

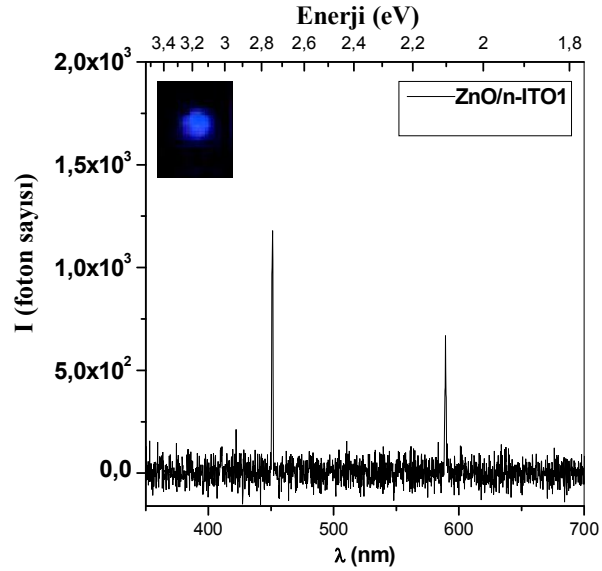


Şekil 4.47. Destekleyici elektrolit olarak 0,1 M LiClO_4 ve çinko kaynağı olarak 0,05 M $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ bileşiği kullanılarak 3600 s boyunca -1,1 V büyütme gerilimi altında elde edilen p-GaAs/n-ZnO heteroeklemine ait EL grafiği

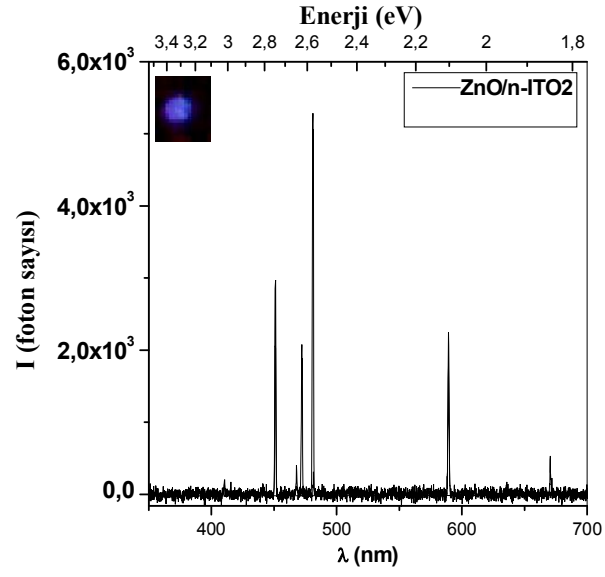


Şekil 4.48. Destekleyici elektrolit olarak 0,1 M LiClO₄ ve çinko kaynağı olarak 0,05 M Zn(ClO₄)₂ bileşiği kullanılarak 3600 s boyunca -1,2 V büyütme gerilimi altında elde edilen p-GaAs/n-ZnO heteroeklemine ait EL grafiği

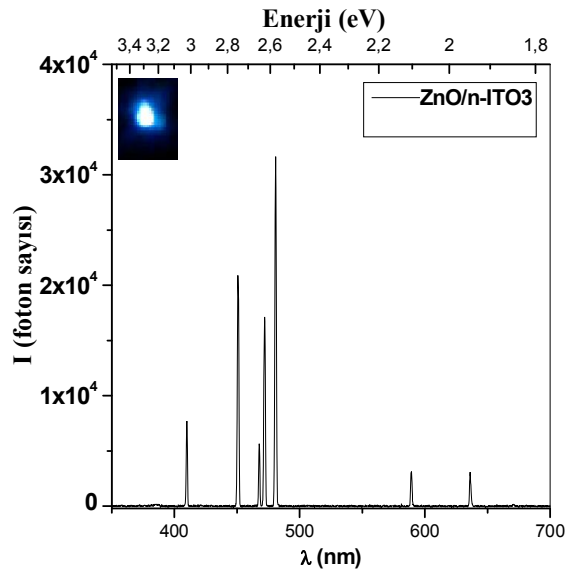
4.7.4. n-ITO/p(n)-ZnO heteroeklemi



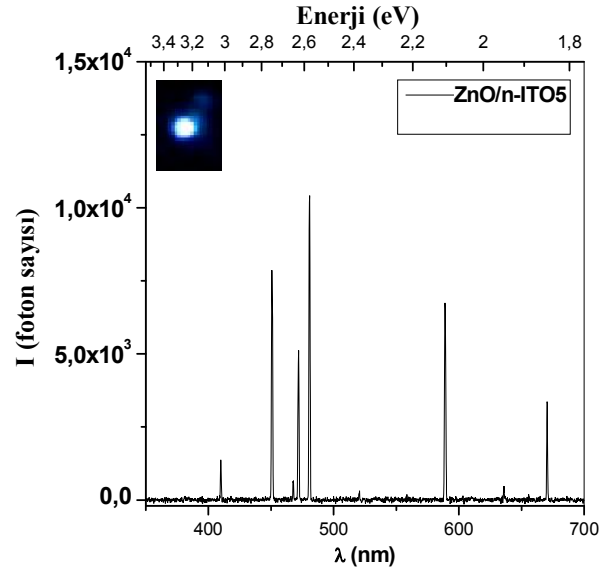
Şekil 4.49. Çizelge 4.10'da büyütme şartları verilen n-ITO1/n-ZnO:Na heteroeklemine ait EL grafiği



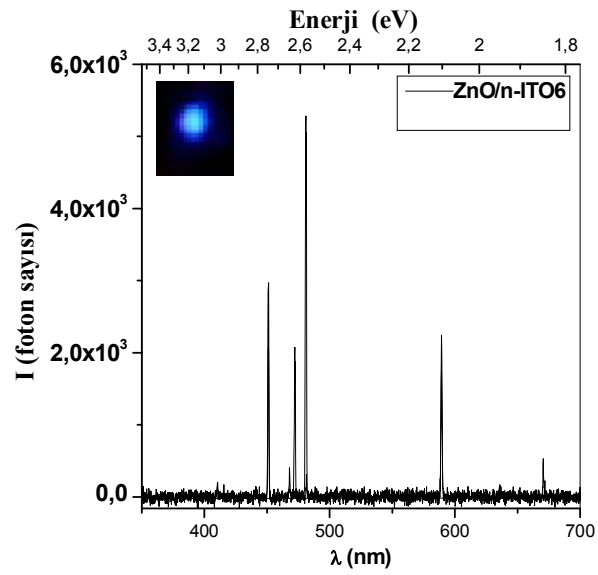
Şekil 4.50. Çizelge 4.10’da büyütme şartları verilen n-ITO2/p-ZnO:Na heteroeklemine ait EL grafiği



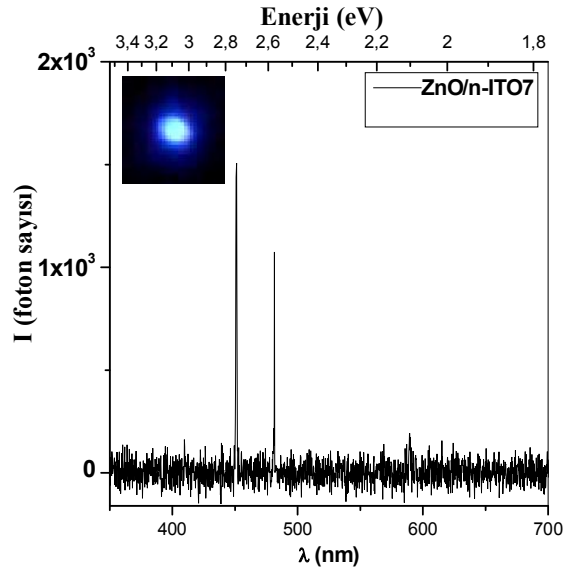
Şekil 4.51. Çizelge 4.10’da büyütme şartları verilen n-ITO3/p-ZnO:Na heteroeklemine ait EL grafiği



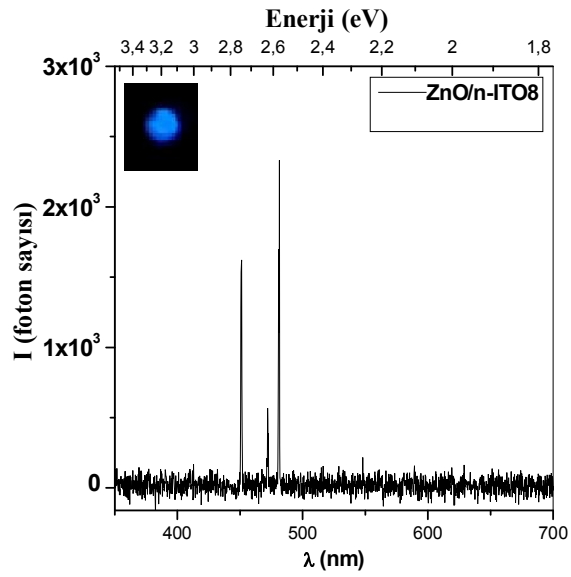
Şekil 4.52. Çizelge 4.10’da büyütme şartları verilen n-ITO5/n-ZnO:Na heteroeklemine ait EL grafiği



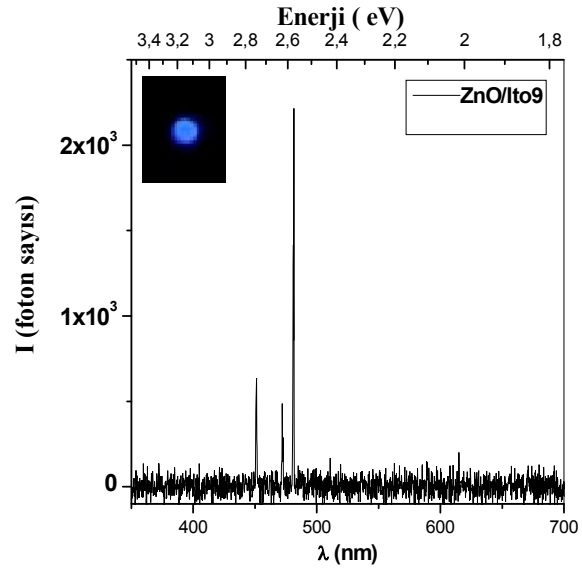
Şekil 4.53. Çizelge 4.10’da büyütme şartları verilen n-ITO6/n-ZnO:Na heteroeklemine ait EL grafiği



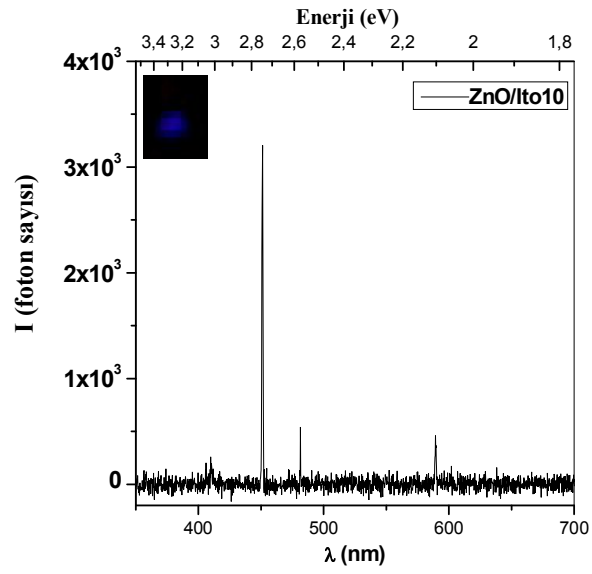
Şekil 4.54. Çizelge 4.11’de büyütme şartları verilen n-ITO7/p-ZnO:Mg heteroeklemine ait EL grafiği



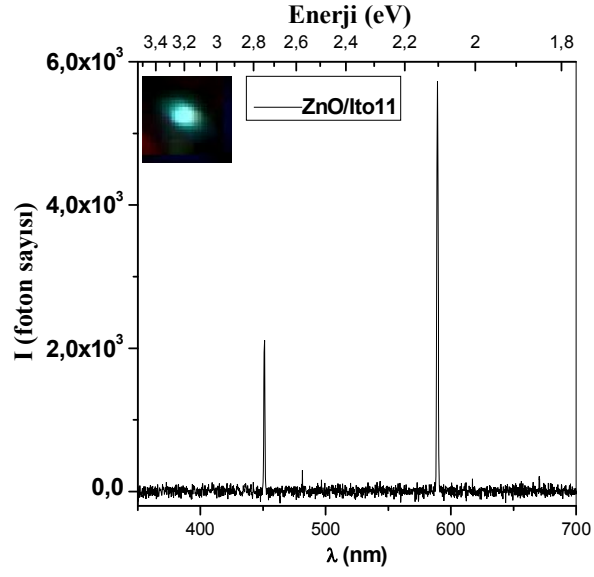
Şekil 4.55. Çizelge 4.11’de büyütme şartları verilen n-ITO8/p-ZnO:Mg heteroeklemine ait EL grafiği



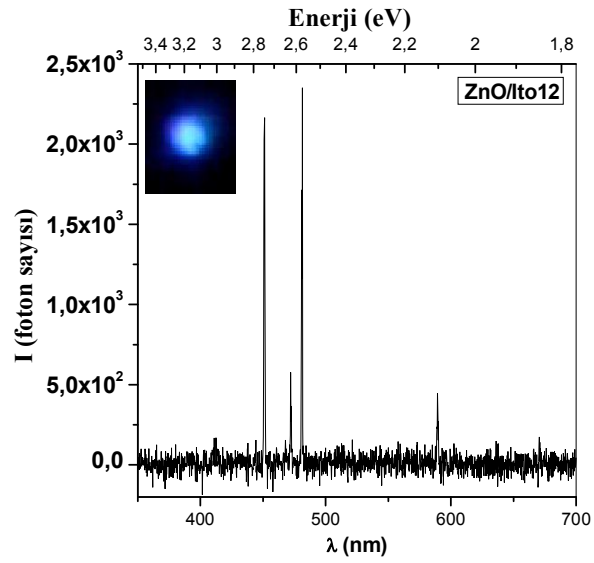
Şekil 4.56. Çizelge 4.11’de büyütme şartları verilen n-ITO9/p-ZnO:Mg heteroeklemine ait EL grafiği



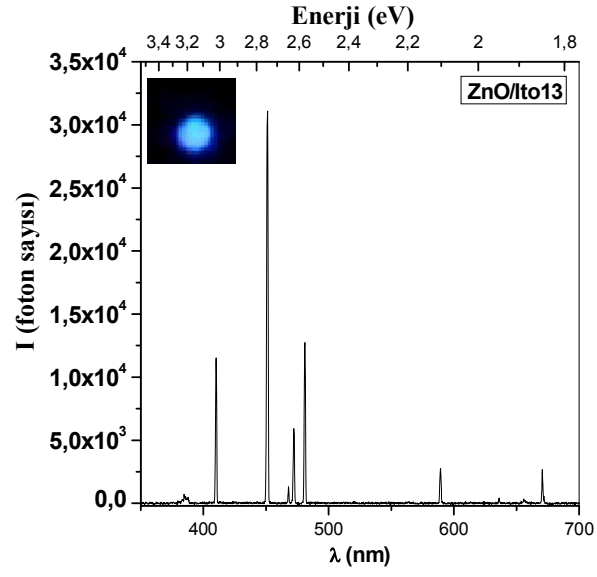
Şekil 4.57. Çizelge 4.11’de büyütme şartları verilen n-ITO10/n-ZnO:Mg heteroeklemine ait EL grafiği



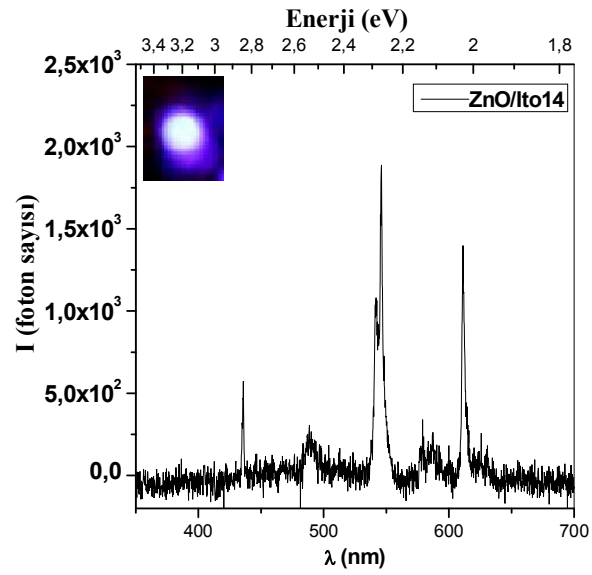
Şekil 4.58. Çizelge 4.12’de büyütme şartları verilen n-ITO11/n-ZnO:Sb heteroeklemine ait EL grafiği



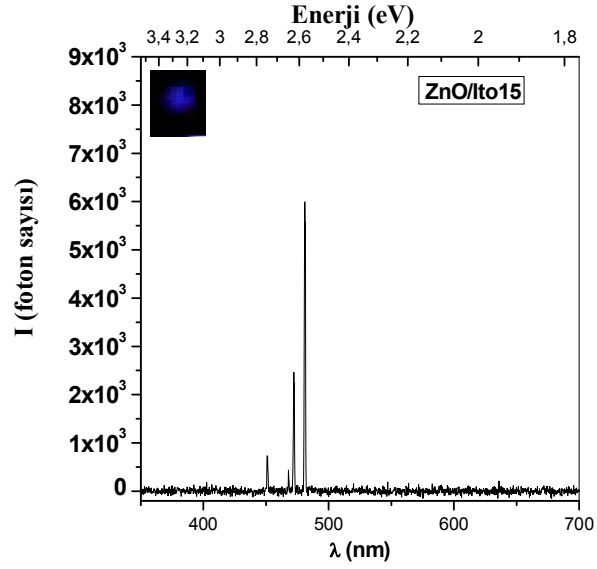
Şekil 4.59. Çizelge 4.12’de büyütme şartları verilen n-ITO12/p-ZnO:Sb heteroeklemine ait EL grafiği



Şekil 4.60. Çizelge 4.12’de büyütme şartları verilen n-ITO13/p-ZnO:Sb heteroeklemine ait EL grafiği

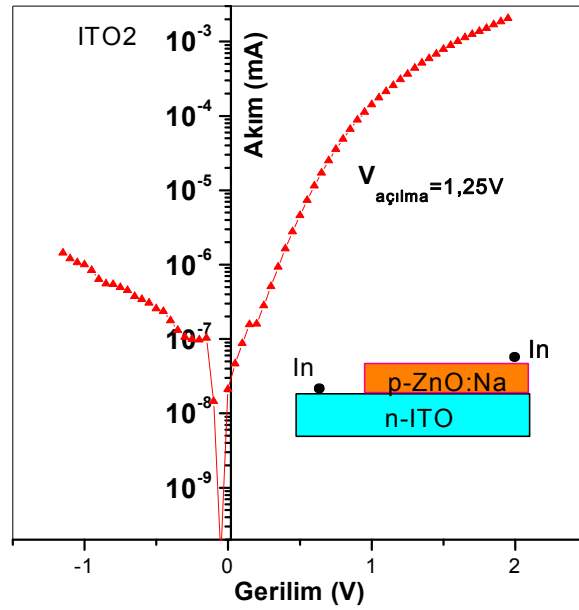


Şekil 4.61. Çizelge 4.12’de büyütme şartları verilen n-ITO14/n-ZnO:Sb heteroeklemine ait EL grafiği

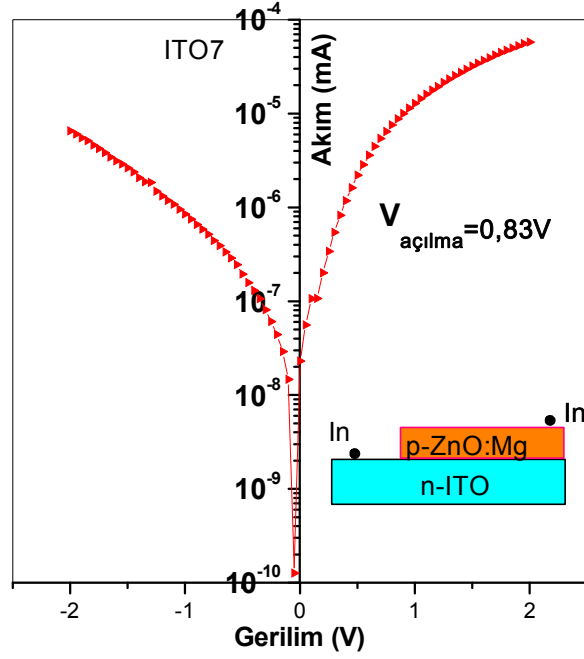


Şekil 4.62. Çizelge 4.12’de büyütme şartları verilen n-ITO12/n-ZnO:Sb heteroeklemine ait EL grafiği

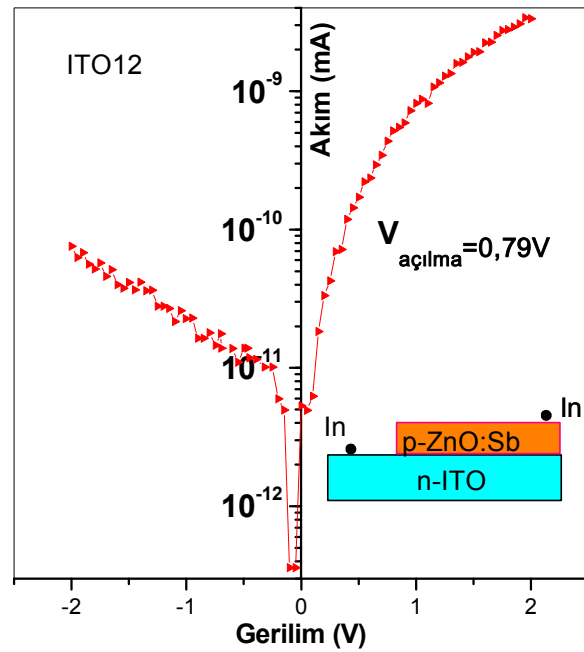
4.8. I-V Karakteristikleri



Şekil 4.63. Çizelge 4.10’da büyütme şartları verilen n-ITO2/p-ZnO:Na heteroeklemine ait lin-log I-V grafiği



Şekil 4.64. Çizelge 4.11’de büyütme şartları verilen n-ITO7/p-ZnO:Mg heteroeklemine ait lin-log I-V grafiği



Şekil 4.65. Çizelge 4.12’de büyütme şartları verilen n-ITO12/p-ZnO:Sb heteroeklemine ait lin-log I-V grafiği

I-V karakteristiklerinden görüldüğü gibi heteroeklemler diyot gibi doğrultma özelliği göstermektedir. ZnO:Na/ITO, ZnO:Mg/ITO ve ZnO:Sb/ITO heteroeklemlerin açılma potansiyelleri sırasıyla 1,25 V; 0,83 V ve 0,79 V olarak bulunmuştur. Ters beslem akımlarının kararlı olmaması bu heteroeklemlerin geliştirilmesinin gerektiğini göstermektedir.

5. SONUÇ ve TARTIŞMA

5.1. Yapısal Karakterizasyon

Çizelge 5.1. ZnO yarıiletkenine ait yapısal parametrelerinin aşağıdaki gibi olduğu rapor edilmiştir (Reynard and Greg 2012)

Numune	Örgü Parametreleri			h	k	l	d_{hkl} (Å)
	a=b (Å)	c (Å)	c/a				
Referans	3,2503	5,2074	1,6255	1	0	0	2,8148
				0	0	2	2,6036
				1	0	1	2,4764
				1	0	2	1,9113
				1	1	0	1,6251
	V= 47.645Å ³	1	0	3	1,4774		
		2	0	0	1,4075		
		1	1	2	1,3787		
		2	0	1	1,3587		
		0	0	4	1,3019		
		2	0	2	1,2381		

Farklı altlıklar üzerine büyütülen bazı ZnO ince filmlerin yapısal özellikleri Çizelge 4.9'da verilmiştir. a,b,c örgü parametreleri, d_{hkl} ilgili kristal yüzeyleri arasındaki mesafe, D tanecik büyüklüğünü, ve Δd ilgili kristal yüzeyleri arasındaki mesafe değişimini temsil etmektedir.

5.1.1 Si üzerine büyütülen ZnO ince filmlerin yapısal parametreleri

Büyütme parametreleri Çizelge 4.1'de verilen ZnO ince filmlerinin yapısal sabitleri aşağıdaki gibi bulunmuştur.

Çizelge 5.2. Büyütme parametreleri Çizelge 4.1’de Si1 adlı ince filminin hesaplanan yapısal sabitleri.

Numune	Örgü Parametreleri			h	k	l	d_{hkl} (Å)	Tanecik büyüklüğü; D (nm)	Δd (Å)
	a=b (Å)	c (Å)	c/a						
Si1	3,2391	5,276 4	1,6290	1	0	0	2,8596	57,68	0,0417
				0	0	2	2,6382	58,08	0,0332
				1	0	1	2,4973	58,39	0,0187
				1	0	2	1,9314	60,57	0,0185
				1	1	0	1,6416	62,90	0,0147
	V= 47,9421 Å ³	1	0	3	1,4886	64,92	0,0101		
		2	0	0	1,4026	66,47	-0,0064		
		1	1	2	1,3879	66,78	0,0080		
		2	0	1	-	-	-		
		0	0	4	1,3061	68,79	0,0036		

Çizelge 5.3. Büyütme parametreleri Çizelge 4.1’de Si2 adlı ince filminin hesaplanan yapısal sabitleri.

Numune	Örgü Parametreleri			h	k	l	d_{hkl} (Å)	Tanecik büyüklüğü; D (nm)	Δd (Å)
	a=b (Å)	c (Å)	c/a						
Si2	3,2795	5,2764	1,6089	1	0	0	60,73	57,68	0,0222
				0	0	2	61,12	58,08	0,0332
				1	0	1	61,41	58,39	0,0322
				1	0	2	63,78	60,57	0,0123
				1	1	0	66,19	62,90	0,0153
	V=49,14548 Å ³	1	0	3	68,34	64,92	0,0088		
		2	0	0	-	-	-		
		1	1	2	70,27	66,78	0,0083		
		2	0	1	-	-	-		
		0	0	4	-	-	-		

Çizelge 5.4. Büyütme parametreleri Çizelge 4.1’de Si3 adlı ince filminin hesaplanan yapısal sabitleri.

Numune	Örgü Parametreleri			h	k	l	d_{hkl} (Å)	Tanecik büyüklüğü; D (nm)	Δd (Å)
	a=b (Å)	c (Å)	c/a						
Si3	3,2573	5,2050	1,5979	1	0	0	2,8209	57,74	0,0061
				0	0	2	2,6025	58,15	-0,0011
				1	0	1	2,4654	58,47	-0,0110
				1	0	2	1,9191	60,65	0,0078
				1	1	0	1,6347	62,98	0,0096
	V= 47,5836 Å ³	1	0	3	1,4813	65,03	1,4813		
		2	0	0	-	-	-		
		1	1	2	-	-	-		
		2	0	1	1,3879	67,46	1,3578		
		0	0	4	1,3061	68,79	1,3061		

Çizelge 5.5. Büyütme parametreleri Çizelge 4.1’de Si4 adlı ince filminin hesaplanan yapısal sabitleri.

Numune	Örgü Parametreleri			h	k	l	d_{hkl} (Å)	Tanecik büyüklüğü; D (nm)	Δd (Å)
	a=b (Å)	c (Å)	c/a						
Si4	3,2754	5,2794	1,6118	1	0	0	2,8366	57,74	0,0218
				0	0	2	2,6397	58,15	0,0361
				1	0	1	2,4986	58,47	0,0222
				1	0	2	-	-	-
				1	1	0	-	-	-
	V= 49,0506 Å ³	1	0	3	-	-	-		
		2	0	0	-	-	-		
		1	1	2	1,3911	68,98	0,0124		
		2	0	1	-	-	-		
		0	0	4	-	-	-		

Çizelge 5.6. Büyütme parametreleri Çizelge 4.1’de Si5 adlı ince filminin hesaplanan yapısal sabitleri.

Numune	Örgü Parametreleri			h	k	l	d_{hkl} (Å)	Tanecik büyüklüğü; D (nm)	Δd (Å)
	a=b (Å)	c (Å)	c/a						
Si5	3,2815	5,2079	1,5870	1	0	0	2,8419	59,67	0,0271
				0	0	2	2,6040	60,12	0,0004
				1	0	1	2,4919	60,39	0,0155
				1	0	2	1,9214	62,69	0,0101
				1	1	0	1,6299	65,17	0,0048
	V= 48,5681 Å ³	1	0	3	1,4796	62,27	1,4796		
		2	0	0	-	-	-		
		1	1	2	1,3824	69,17	0,0124		
		2	0	1	-	-	-		
		0	0	4	-	-	-		

Çizelge 5.7. Büyütme parametreleri Çizelge 4.1’de Si6 adlı ince filminin hesaplanan yapısal sabitleri.

Numune	Örgü Parametreleri			h	k	l	d_{hkl} (Å)	Tanecik büyüklüğü; D (nm)	Δd (Å)
	a=b (Å)	c (Å)	c/a						
Si6	3,2754	5,1992	1,5873	1	0	0	2,8366	55,82	0,0187
				0	0	2	2,5996	56,25	-0,0054
				1	0	1	2,4879	56,50	0,0093
				1	0	2	1,9137	58,68	0,0008
				1	1	0	1,6235	61,03	-0,0034
	V=48,30542 Å ³	1	0	3	1,4758	62,98	-0,0027		
		2	0	0	1,4086	64,17	-0,0004		
		1	1	2	1,3824	64,70	0,0025		
		2	0	1	1,3704	64,96	0,0103		
		0	0	4	1,3011	66,66	-0,0014		

Çizelge 5.8. Büyütme parametreleri Çizelge 4.1’de Si7 adlı ince filminin hesaplanan yapısal sabitleri.

Numune	Örgü Parametreleri			h	k	l	d_{hkl} (Å)	Tanecik büyüklüğü; D (nm)	Δd (Å)
	a=b (Å)	c (Å)	c/a						
Si7	3,2795	5,2227	1,5873	1	0	0	2,8366	64,81	0,0222
				0	0	2	2,5996	65,29	0,0063
				1	0	1	2,4879	65,62	0,0026
				1	0	2	1,9137	68,13	0,0031
				1	1	0	1,6235	70,88	-0,0044
	V=49,11102 Å ³	1	0	3	1,4758	73,07	0,0011		
		2	0	0	1,4086	74,35	0,0067		
		1	1	2	1,3824	75,23	-0,0014		
		2	0	1	1,3704	75,66	0,0015		
		0	0	4	-	-	-		

XRD grafiklerine bakıldığında ZnO filmlerinin genellikle (002) tercihli yönelime sahip olduğu görülmektedir. Tercihli (002) yönelimi yanında hegzagonal yapıya ait diğer pikler de ortaya çıkmıştır. ZnO ince filmlerine ait yönelimler dışındaki pikler * ile temsil edilmiştir. Bu yönelimler genellikle ara ürün olan Zn(OH)₂ bileşiğine atfedilmektedir. Bu durumda Zn(OH)₂ ürünün taban malzeme yüzeyinde büyümesinin, ZnO ince filminin tek kristal şeklinde büyümesi engellediğini ve film kalitesini olumsuz bir şekilde etkilediğini söyleyebiliriz.

XRD sonuçlarından yararlanılarak örgü parametreleri, birim hücre hacmi, kristal yüzeyleri arasındaki mesafe gibi yapı parametreleri elde edilmiştir. Bu değerler yukarıda çizelgelerde gösterilmiştir. Yukarıdaki çizelgelerde p-Si taban malzemesinden kaynaklanan zorların (strain) büyüyen ZnO ince filminin örgü parametrelerine etkisi açıkça görülmektedir. Bu etkinin sebebi taban malzeme kalınlığının (500-550 µm) film kalınlığından (1 µm) önemli derecede büyük olmasıdır. Referans numune ile karşılaştırıldığında örgü parametrelerinin arttığı dolayısıyla hacimce bir artış olduğu gözlenmiştir. Bu artış yüzeyler arasındaki artışla desteklenmektedir. Potansiyel arttıkça

tanecik büyüklüğünün arttığı görülmesine rağmen tercihli yönelim pik değeri düşmektedir.

İletkenlik tipinin etkisini görmek için aşağıdaki tabloda n-Si üzerine büyütlen ZnO ince filmlerin yapı parametrelerine bakalım.

Çizelge 5.9. Büyütme parametreleri Çizelge 4.1’de verilen Si8 adlı ince filminin hesaplanan yapısal sabitleri.

Numune	Örgü Parametreleri			h	k	l	d_{hkl} (Å)	Tanecik büyüklüğü; D (nm)	Δd (Å)
	a=b (Å)	c (Å)	c/a						
Si8	3,2391	5,2854	1,6318	1	0	0	2,8596	46,5668	0,0448
				0	0	2	2,6427	46,8814	0,0391
				1	0	1	2,5231	47,0942	0,0467
				1	0	2	1,9314	48,9044	0,0201
				1	1	0	1,6416	50,7852	0,0165
	V=48,0238 Å ³	1	0	3	1,4886	52,4111	0,0112		
		2	0	0	1,4026	53,6668	-0,0049		
		1	1	2	1,3908	53,8654	0,0121		
		2	0	1	-	-	-		
		0	0	4	1,3089	55,4735	0,0070		

p-Si üzerindeki numunelerle karşılaştırıldığında (002) tercihli yönelim pik şiddeti belirgin bir şekilde artmıştır. Bunun yanında kristal tanecik büyüklüğü belirgin bir şekilde azalmıştır. Kristal yüzeyleri arasındaki artış hacimde bir artışa neden olmuştur. Genel anlamda hem n-Si hem de p-Si üzerinde büyütülen ZnO ince numunelerinin yoğunluğu bulk malzemeye göre azalmıştır.

Çizelge 5.10. Oluşturulan farklı heteroeklemlerin akım gerilim karakteristiğinden elde edilen sonuçlar.

Heteroeklem	$V_{açılma}$ (V)	İdealite faktörü (n)	Doğrultma oranı (I_{ters} beslem/ $I_{düz}$ beslem)
n-ZnO/n-Si	0,61	3,88	$1,12 \times 10^5$
n-ZnO/p-Si	1,32	5,76	$4,42 \times 10^4$
n-ZnO/n-ITO	0,43	9,56	$3,05 \times 10^2$
n-ZnO/p-GaAs	2,19	9,98	$1,28 \times 10^5$

Yukarıdaki çizelgede bazı heteroeklemlerin akım-gerilim karakteristiğinden elde edilen sonuçlar verilmiştir n-ZnO/n-Si heteroeklemin log-lin I-V grafiğinden idealite faktörü 3,88; lin-lin I-V karakteristiğinde turn-on potansiyeli 0,61 V ve doğrultma oranı $1,12 \times 10^5$ olarak hesaplanmıştır. Açılma potansiyelinin düşük olması güç elektroniği açısından oldukça önemlidir. Düz ve ters beslem akımları arasında yaklaşık 5 mertebeye fark vardır. Bu da kabul edilebilir bir doğrultmanın olduğu anlamına gelir. Sızıntı akımı 340nA civarındadır.

n-ZnO/p-Si heteroeklemin log-lin I-V grafiğinden idealite faktörü 5,76 ve lin-lin I-V karakteristiğinden turn-on potansiyeli 1,32 V olarak bulunmuştur. Sızıntı akımı ve düz beslem akımı arasında 4 mertebeye fark vardır. Sızıntı akımı 400nA mertebesindedir.

n-ZnO/n-ITO heteroeklemin log-lin I-V grafiğinden idealite 9,56 ve lin-lin karakteristiğinden açılma potansiyeli 0,43 V olarak elde edilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi nanoamper gibi düşük ters beslem akımlarına ulaşılmış olup birkaç mertebeye doğrultma gözlenmektedir. Bununla birlikte yeterli emisyonun gözlenebilmesi için bu heteroeklemlerin geliştirilmesi gerekmektedir.

n-ZnO/p-GaAs heteroeklemin log-lin I-V grafiğinden idealite faktörü 9,98 olarak hesaplanmıştır. Lin-lin I-V grafiğinden turn-on potansiyeli 2,19 V olarak bulunmuştur. Yine son grafikte ters ve düz beslem durumları bir arada verilmiş olup yaklaşık ters ve düz beslem akımları arasında 5 mertebelik bir değişim olduğu açıkça görülmektedir. Sızıntı akımı 40 nA mertebesinde olup bu açıdan opto-elektronik uygulamalara uygun olduğu söylenebilir.

5.2. Katkılama

Na, Mg ve Sb katkıları kullanılarak elde edilen katkı ZnO ince filmlerin Hall ölçüm sonuçları Çizelge 4.13'te verilmiştir. Kesim 2.1.9.a ve 2.1.9.b'de n-tipi ve p-tipi katkılama tartışılmıştır. Sonuç olarak Na, Mg ve Sb katkı atolarının ZnO yarıiletkenine p-tipi özellik kazandırdığı gözlenmiştir. Bazı numunelerde p-tipi özellik elde edilmesine karşın bazılarında n-tipi özellik devam etmektedir. Bunun sebebini katkı atomlarının yeterince katkılanmasıyla ya da donör tipi kusurların yeterince telafi edilmeyişiyle açıklanabilir. En yüksek mobilite Mg katkılı p-ZnO için elde edilmiş olup $2760 \text{ cm}^2/\text{V s}$ olarak hesaplanmıştır. Bu değer literatürle karşılaştırıldığında oldukça yüksek olup yüksek hızda cevap veren devre elemanlarını mümkün kılar (Baltakesmez *et al.* 2011). Taşıyıcı yoğunluğu 10^{17} cm^{-3} mertebesinde olup öz direnç 0,023 ile 11,2 Ωcm arasında değişmektedir.

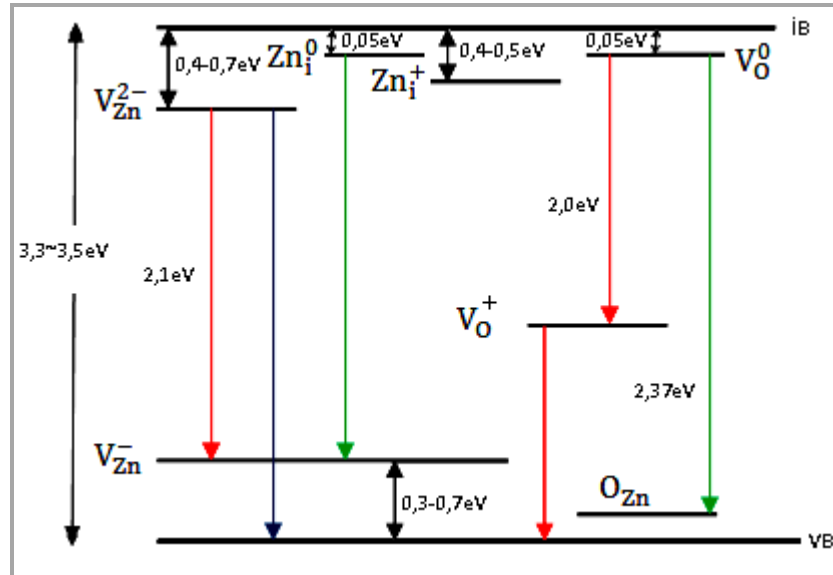
5.3. Elektrolüminesans Sonuçları

5.3.1. n-ZnO/n-Si heteroeklemi

Çizelge 5.11. EL sonuçları Şekil 4.40 ve 4.41'te gösterilen n-ZnO/n-Si heteroeklemlerinden elde edilen emisyon enerjileri ve bunlara karşılık gelen dalgaboyu

	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)
ZnO/n-Si -1 V	357,74	3,46	438,31	2,83	520,69	2,38
	373,43	3,32	452,84	2,74	526,87	2,35
	382	3,24	465,01	2,67	540,83	2,29
	396,53	3,13	481,51	2,57	559,21	2,22
	406,32	3,05	492,13	2,52	578,29	2,14
	416,94	2,97	495,87	2,50	589,2	2,10
	427,33	2,90	507,06	2,44	656,97	1,89
	ZnO/n-Si -1,2 V	357,53	3,47	412,7	3,00	520,69
374,07		3,31	481,51	2,57	589,2	2,10
385,42		3,22	496,28	2,50	635,62	1,95
396,1		3,13	506,44	2,45	656,78	1,89

EL grafiklerini açıklamak için bant diyagramlarının çizilmesi yararlıdır. Aşağıdaki şekillerde kusur seviyeleri ile beraber ZnO bant yapısı ve ZnO/n-Si heteroeklemin bant diyagramları verilmiştir. EL karakteristikleri ile bant yapıları karşılaştırılarak tablolarda ki enerji değerleri anlaşılabilir. 3,47 eV EL emisyonu UV emisyonu olup iletkenlik ve valans bandı arasında meydana gelen geçişlere karşılık gelmektedir. 3,31 eV EL emisyonu V_O tuzak seviyesinden valans bandına geçişlere atfedilebilir. 3,22 ve 3,13 eV iki kere iyonlaşmış Zn boşluğu ile valans bandı arasındaki geçişlere karşılık gelen mavi band emisyonunu vermektedir. 0,3 eV bant süreksizliği göz önüne alındığında uzay yükü bölgesinde V_O tuzak seviyesinden valans bandına geçişlerle açıklanabilir. 2,57 ile 2,38 eV arasındaki EL emisyonları oksijen boşluğu enerji seviyesi ile Zn örgü atomu yerine yerleşmiş oksijen enerji seviyesi arasında meydana gelen yeşil band emisyonunu vermektedir. 2,1 eV emisyonu iki kere iyonlaşmış Zn boşluğu ile bir kere iyonlaşmış Zn boşluğu arasındaki geçişlere karşılık gelip kırmızı emisyonu vermektedir. Daha küçük enerji seviyeleri ZnO içindeki donör kusurları ile silisyum valans bandı arasındaki geçişlere atfedilebilir.



Şekil 5.1. Kusur seviyeleri verilmiş ZnO yarıiletkeni enerji bantları

Çizelge 5.13. -1 V büyütme potansiyeli altında elde edilen ZnO/p-Si heteroeklemine ait emisyon piklerine karşılık gelen enerji ve dalgaboyları

ZnO/p-Si -1 V	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)
	357,96	3,46	472,12	2,63	578,7	2,14
	373,43	3,32	480,89	2,58	589,2	2,10
	385,85	3,21	492,13	2,52	598,06	2,07
	393,11	3,15	505,61	2,45	610,1	2,03
	412,7	3,00	520,07	2,38	634,43	1,95
	426,9	2,90	526,87	2,35	655	1,89
	438,1	2,83	540,83	2,29	670,53	1,85
	455,15	2,72	558,19	2,22	697,62	1,78

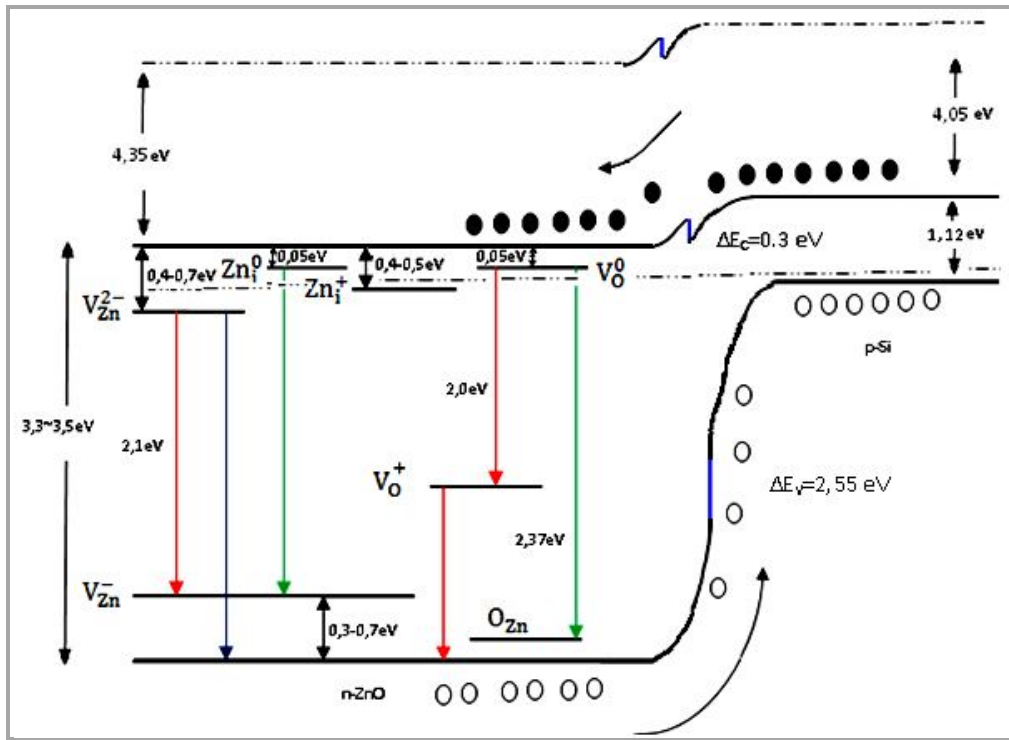
Çizelge 5.14. -1,1 V büyütme potansiyeli altında elde edilen ZnO/p-Si heteroeklemine ait emisyon piklerine karşılık gelen enerji ve dalgaboyları

ZnO/p-Si -1,1 V	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)
	357,96	3,46	472,12	2,63	540,83	2,29
	373,43	3,32	481,1	2,58	558,8	2,22
	382	3,24	495,66	2,50	589,2	2,10
	393,11	3,15	500,85	2,47	636,41	1,95
	406,75	3,05	520,69	2,38	656,18	1,89
	427,33	2,90	526,87	2,35	670,72	1,85
	438,1	2,83				

Çizelge 5.15. -1,2 V büyütme potansiyeli altında elde edilen ZnO/p-Si heteroeklemine ait emisyon piklerine karşılık gelen enerji ve dalgaboyları

ZnO/pSi -1,2 V	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)
	357,96	3,46	472,54	2,62	540,83	2,29
	374,07	3,31	495,66	2,50	559,21	2,22
	382	3,24	500,43	2,48	589,2	2,10
	406,32	3,05	520,69	2,38	670,33	1,85
	427,33	2,90	526,87	2,35	766,45	1,62
	438,52	2,83				

n-ZnO/n-Si heteroekleminde farklı olarak dört büyütme potansiyeli ile elde edilen heteroeklemlerde emisyon gözlenmiştir. Yukarıdaki çizelgelerde EL emisyon piklerine karşılık gelen dalgalı boyları ve enerjileri verilmiştir. Her dört numunedeki de piklerde bir yayvanlaşma söz konusu olup görüntüdeki parlaklığın belirgin hale gelmesini sağlamıştır. Pik sayısındaki artış birbirine yakın enerji seviyelerin oluşmasıyla açıklanabilir. Ayrıca hemen hemen tüm heteroeklemlerde meydana gelen bant süreksizliğinden dolayı enerji seviyelerin kuantumlandığı iki boyutlu elektron gazı bölgesi meydana gelmektedir. Bu durum belli enerji seviyelerinde meydana gelen yoğun emisyonun meydana gelmesine neden olabilir.



Şekil 5.3. n-ZnO/p-Si heteroeklemin enerji band diyagramı

Yukarıda n-ZnO/p-Si heteroeklemine ait enerji band diyagramı görülmüştür. Band diyagramına dikkat edildiğinde holle için meydana gelen engel elektronlar için meydana gelen engelden yaklaşık sekiz kat daha yüksektir. Bu da iletimde elektronların daha etki olduğu anlamına gelir.

5.3.3. p-GaAs/n-ZnO heteroeklemi

Çizelge 5.16. -0,9 V büyütme potansiyeli altında elde edilen ZnO/p-GaAs heteroeklemine ait emisyon piklerine karşılık gelen enerji ve dalgaboyları

ZnO/p-GaAs -0,9 V	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)
	357,96	3,46	472,54	2,62	564,91	2,19
	373,43	3,32	481,51	2,57	589	2,10
	382	3,24	495,45	2,50	601,28	2,06
	393,11	3,15	498,57	2,49	616,7	2,01
	403,34	3,07	510,78	2,43	632,84	1,96
	416,94	2,97	520,49	2,38	641,77	1,93
	426,9	2,90	533,44	2,32	656,18	1,89
	438,1	2,83	555,54	2,23	670,53	1,85
	446,95	2,77				

Çizelge 5.17. -1 V büyütme potansiyeli altında elde edilen ZnO/p-GaAs heteroeklemine ait emisyon piklerine karşılık gelen enerji ve dalgaboyları

ZnO/GaAs -1 V	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)
	357,96	3,46	427,54	2,90	520,69	2,38
	374,07	3,31	472,54	2,62	532,83	2,33
	382,85	3,24	481,51	2,57	589,2	2,10
	403,13	3,07	496,28	2,50	670,92	1,85
	417,37	2,97	500,43	2,48		

Çizelge 5.18. -1,1 V büyütme potansiyeli altında elde edilen ZnO/p-GaAs heteroeklemine ait emisyon piklerine karşılık gelen enerji ve dalgaboyları

ZnO/GaAs -1,1 V	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)
	403,13	3,07	499,6	2,48	565,11	2,19
	417,16	2,97	510,78	2,43	589,2	2,10
	471,91	2,63	533,65	2,32	656,18	1,89
	481,51	2,57	555,95	2,23	670,92	1,85

5.3.4. p(n)-ZnO/n-ITOheteroeklemi

Katkılı ZnO:Na/Mg/Sb/ITO heteroeklemlerin EL karakteristiklerinden elde edilen daldaboyu ve enerji değerleri aşağıdaki çizelgelerde verilmiştir.

Çizelge 5.20. Çizelge 4.10'da büyütme şartları verilen Na katkılı ITO1 adlı heteroeklemin EL karakteristiğinde ortaya çıkan pik değerlerine karşılık gelen dalgaboyları ve enerjiler.

	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)
ZnO/ITO1	451,16	2,75				
	589,2	2,10				

Çizelge 5.21. Çizelge 4.10'da büyütme şartları verilen Na katkılı ITO2 adlı heteroeklemin EL karakteristiğinde ortaya çıkan pik değerlerine karşılık gelen dalgaboyları ve enerjiler.

	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)
ZnO/ITO2	451,16	2,75	481,1	2,58	670,53	1,85
	472,12	2,63	589,2	2,10		

Çizelge 5.22. Çizelge 4.10'da büyütme şartları verilen Na katkılı ITO3 adlı heteroeklemin EL karakteristiğinde ortaya çıkan pik değerlerine karşılık gelen dalgaboyları ve enerjiler.

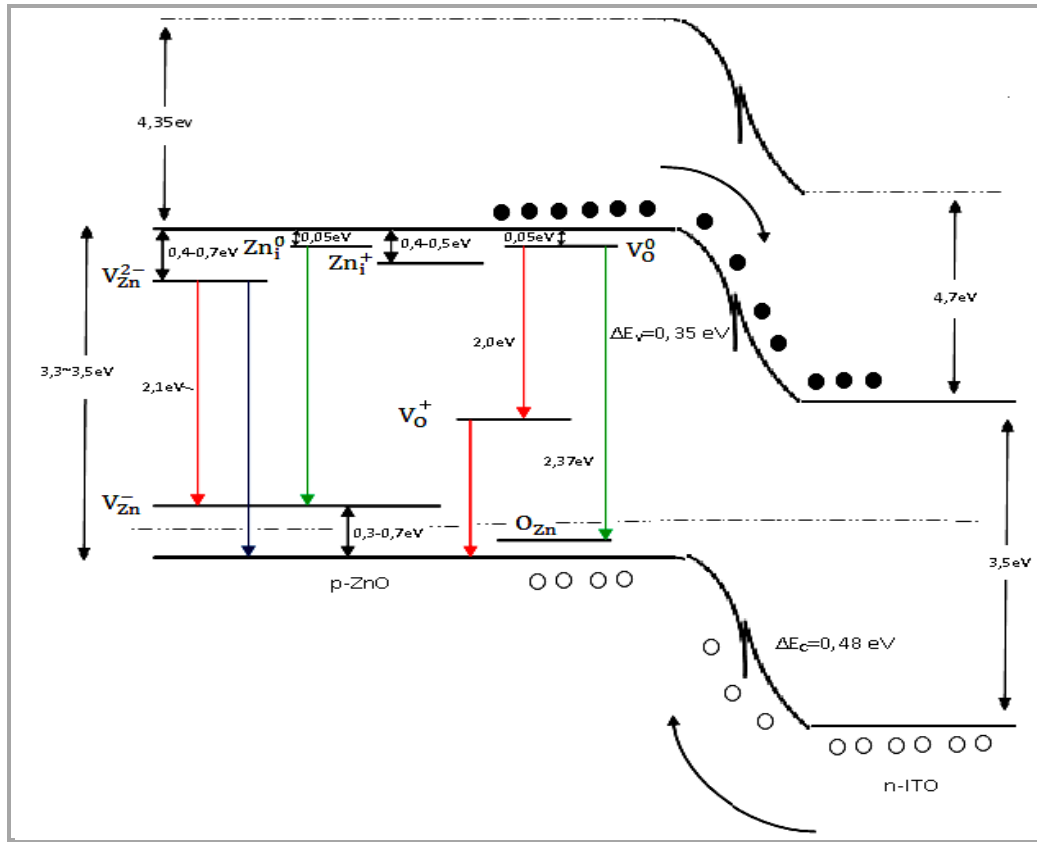
	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)
ZnO/ITO3	409,94	3,02	471,91	2,63	589,2	2,10
	450,74	2,75	480,89	2,58	636,02	1,95

Çizelge 5.23. Çizelge 4.10'da büyütme şartları verilen Na katkılı ITO5 adlı heteroeklemin EL karakteristiğinde ortaya çıkan pik değerlerine karşılık gelen dalgaboyları ve enerjiler.

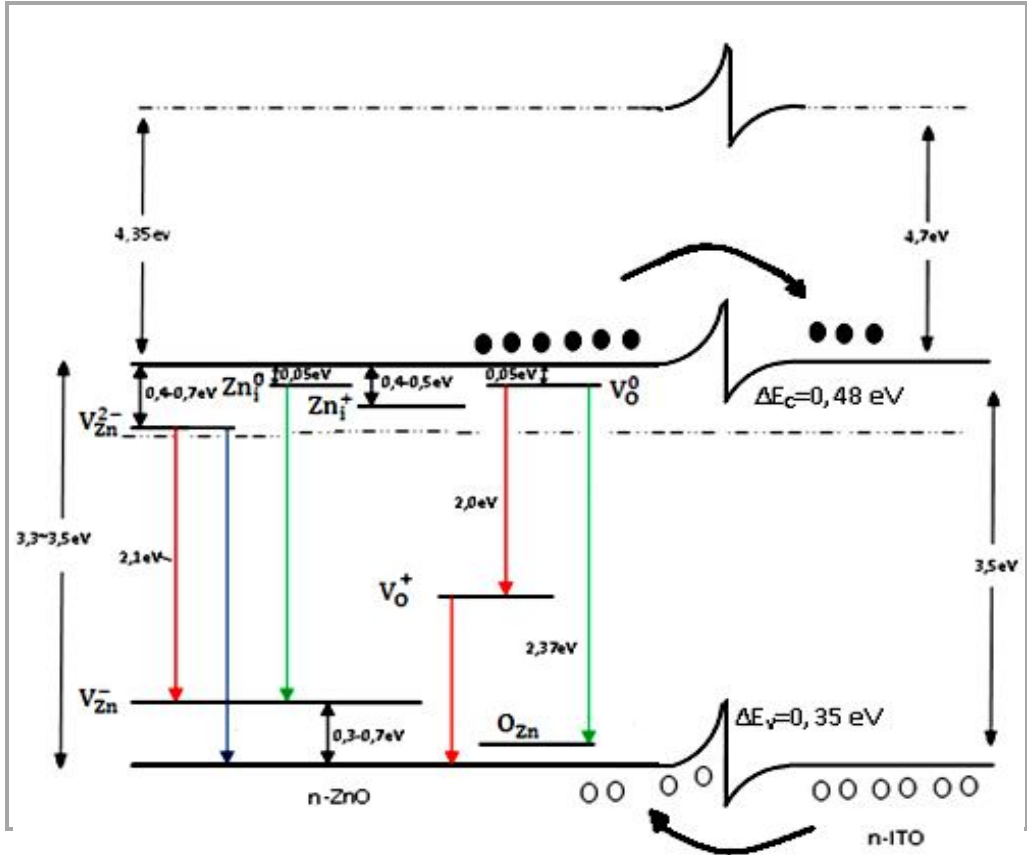
	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)
ZnO/ITO5	409,72	3,02	471,91	2,63	588,8	2,10
	450,74	2,75	480,89	2,58	670,33	1,85

Çizelge 5.24. Çizelge 4.10’da büyütme şartları verilen Na katkılı ITO6 adlı heteroeklemin EL karakteristiğinde ortaya çıkan pik değerlerine karşılık gelen dalgaboyları ve enerjiler.

ZnO/ITO6	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)
	451,16	2,75	450,95	2,75	589,2	2,10
	472,12	2,63	481,1	2,58	670,53	1,85



Şekil 5.5. p-ZnO/n-ITO heteroeklemin enerji band diyagramı



Şekil 5.6. n-ZnO/n-ITO heteroeklemin enerji band diyagramı

EL karakteristiklerinde katkılama etkisi açık bir şekilde görülmektedir. Na katkılanarak elde edilen n-ZnO/ITO1 heteroekleminin EL karakteristiğinde iki enerji değerinde (2,75 ve 2,10 eV) emisyon gözlenmektedir. Bunlar sırasıyla mavi ve turuncu bantlarına karşılık gelmektedir. Mavi banda gelen pik şiddetinin baskın olması görüntünün mavi olmasını açıklamaktadır. Bunlar sırasıyla V_{Zn}^- ve oksijen arayer atomlarına karşılık gelmektedir.

Na katkılanarak kararlı p-ZnO elde edildiği ile ilgili bir çok çalışma bulunmaktadır (Lin *et al.* 2008, Yang *et al.* 2007, Wang *et al.* 2009). Na katkılama sonucu oluşan Zn_{Na} akseptör seviyesinin 164 meV civarında olduğu rapor edilmiştir. Na katkılanarak elde edilen p-ZnO/ITO2 heteroeklemin EL grafiğinden bir önceki heteroeklemden farklı olarak ilave üç enerji piki (2,63 eV, 2,58 eV ve 1,85 eV) gözlenmiştir. Bunlar sırasıyla mavi ve kırmızı emisyonla denk gelmektedir. Emisyon piklerinin değişimi bazı kusur

seviyelerinin etkisinin azaldığı bazılarınınkinin ise arttığını göstermektedir. 450-500nm aralığında yoğun emisyon gözlenmiştir.

p-ZnO/ITO3 eklemi de Na katkılı bir eklem olup 409 nm’de yeni bir emisyon piki gözlemiştir ve emisyon şiddeti yaklaşık 10 kat artmıştır. Diğer ZnO:Na/ITO heteroeklemlerinde de benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Mg katkılı numunelerde meydana gelen EL karakteristiklerinde 450-500nm arasında baskın bir emisyon gözlenmiştir. Mg katkılama sonucu donör tipi olan Zn ve V_O kusurların oluşumun azaldığı rapor edilmiştir (Liu *et al.* 2005). ZnO’daki p-tipi iletkenliğin sebebinin bu olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 5.25. Çizelge 4.11’de büyütme şartları verilen Mg katkılı ITO7 adlı heteroeklemin EL karakteristiğinde ortaya çıkan pik değerlerine karşılık gelen dalgalı boyuları ve enerjiler.

ZnO/ITO7	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)
	451,16	2,75	481,51	2,57		

Çizelge 5.26. Çizelge 4.11’de büyütme şartları verilen Mg katkılı ITO8 adlı heteroeklemin EL karakteristiğinde ortaya çıkan pik değerlerine karşılık gelen dalgalı boyuları ve enerjiler.

ZnO/ITO8	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)
	451,16	2,75	471,91	2,63	481,51	2,57

Çizelge 5.27. Çizelge 4.11’de büyütme şartları verilen Mg katkılı ITO9 adlı heteroeklemin EL karakteristiğinde ortaya çıkan pik değerlerine karşılık gelen dalgalı boyuları ve enerjiler.

ZnO/ITO9	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)
	451,16	2,75	471,91	2,63	481,51	2,57

Çizelge 5.28. Çizelge 4.11’da büyütme şartları verilen Mg katkılı ITO10 adlı heteroeklemin EL karakteristiğinde ortaya çıkan pik değerlerine karşılık gelen dalgaboyları ve enerjiler.

	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)
ZnO/ITO10	409,72	3,02	481,51	2,57	589,2	2,10
	451,16	2,75				

Sb katkılı ZnO numunelerinde $Sb_{Zn}-2V_O$ kompleksinin oluşup akseptör olarak davrandığı öne sürülmüştür (Limpijumnong *et al.* 2004). Aşağıdaki çizelgelerde ZnO:Sb/ITO heteroeklemine ait EL karakteristiklerinden emisyonun meydana geldiği dalgaboyları ve enerji değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.29. Çizelge 4.12’da büyütme şartları verilen Sb katkılı ITO11 adlı heteroeklemin EL karakteristiğinde ortaya çıkan pik değerlerine karşılık gelen dalgaboyları ve enerjiler.

	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)
ZnO/ITO11	451,16	2,75	481,51	2,57	589,2	2,10

Çizelge 5.30. Çizelge 4.12’da büyütme şartları verilen Sb katkılı ITO12 adlı heteroeklemin EL karakteristiğinde ortaya çıkan pik değerlerine karşılık gelen dalgaboyları ve enerjiler.

	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)
ZnO/ITO12	409,72	3,02	481,51	2,57	589,2	2,10
	451,16	2,75				

Çizelge 5.31. Çizelge 4.12’da büyütme şartları verilen Sb katkılı ITO13 adlı heteroeklemin EL karakteristiğinde ortaya çıkan pik değerlerine karşılık gelen dalgaboyları ve enerjiler.

	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)
ZnO/ITO13	384,57	3,22	451,16	2,75	481,1	2,58
	410,15	3,02	472,12	2,63	589,2	2,10

Çizelge 5.32. Çizelge 4.12’da büyütme şartları verilen Sb katkılı ITO14 adlı heteroeklemin EL karakteristiğinde ortaya çıkan pik değerlerine karşılık gelen dalgaboyları ve enerjiler.

	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)
ZnO/ITO14	435,78	2,84	546,15	2,27	611,3	2,03
	488,59	2,54				

Çizelge 5.33. Çizelge 4.12’da büyütme şartları verilen Sb katkılı ITO15 adlı heteroeklemin EL karakteristiğinde ortaya çıkan pik değerlerine karşılık gelen dalgaboyları ve enerjiler.

	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)	Dalgaboyu (nm)	Enerji (eV)
ZnO/ITO15	451,16	2,75	472,12	2,63	481,1	2,58

EL grafiklerinde görüldüğü gibi p-tipi numunelerde 2,63 eV ve 2,27 eV’ye karşılık gelen emisyon pikleri gözlenmemektedir. Kusurlardan kaynaklanan bu derin seviye (2,66 ve 2,33 eV) geçişlerinin V_O (Yamauchi *et al.* 2004), V_{Zn} (Yang *et al.* 2003), O_i , Zn_i (Willander *et al.* 2009) ve komplekslerine ait olduğu rapor edilmiştir (Botha *et al.* 2007).

Heteroeklem yapılarında band süreksizliğinden dolayı taşıyıcıların hareketi eklem bölgesinde sınırlanmaktadır. Bu iki boyutlu elektron gazı olarak karşımıza çıkar. Taşıyıcıların hareket serbestliği artık iki boyutlu olup kuantum mekaniksel bir davranış sergilemektedir. Bu hareketin kısıtlanması taşıyıcıların enerji seviyelerinin kuantumlu hale gelmesini sağlar. Serbest taşıyıcıların aksine taşıyıcılar ayrık enerji seviyelerini işgal ederler. Bu ayrık seviyeler (valans bantındaki hol enerji seviyeleri ve iletkenlik bantındaki elektron seviyeleri) arasında meydana gelen geçişler ışımali olup emisyon verimini artırmaktadır. Emisyon veriminin artması heteroeklemleri daha da çekici kılmaktadır. EL ölçümlerindeki keskin emisyon piklerinin hareketi kısıtlanmış taşıyıcıların rekombinasyonundan kaynaklandığını düşünmekteyiz. Pratikte hem asal yarıiletken atomları tarafından oluşturulan bantlar hem de kusurların bulunduğu enerji seviyeleri parabolik olduğundan ve birbirlerini etkilediğinden birbirine yakın çok sayıda

enerji seviyelerinin oluşması muhtemeldir. Birbirine yakın neredeyse eşit aralıklı enerji seviyeleri bantan banta olan geçişlerin oluşturduğu emisyon dışındaki pikleri açıklamaktadır. Bu emisyonun nedeni hala tartışma konusu olmasına rağmen bu davranışın laser teknolojisi açısından önemli bir adım olduğu açıktır.

KAYNAKLAR

- Andrienko, D., 2008. Cyclic Voltametry.
- Avrutin, V., Silversmith, D. J., Morkoc, H., 2010. Doping Asymmetry Problem in ZnO: Current Status and Outlook. *Proceedings of the IEEE*. 98, 0018-9219.
- Baltakesmez, A., Tekmen, S., and Tüzemen, S., 2011. ZnO homojunction white light-emitting diodes. *J. Appl. Phys.* 110, 054502
- Band gap engineering based on $MgxZn_{1-x}O$ and $CdyZn_{1-y}O$ ternary alloy films
Makino, T., Segawa, Y., Kawasaki, M., Ohtomo, A., Shiroki, R., Tamura, K., Yasuda, T., Koinuma, H., 2001. *Appl. Phys. Lett* 78, 9.
- Bang, K. H., Hwang, D. K., Lim, S. W., Myoung, J. M., 2003. Effects of growth temperature on the properties of ZnO/GaAs prepared by metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*, 250, 437–443.
- Bard, Allen J., Faulkner, Larry R., 2001. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*.
- Bhattacharya, P., 1996. *Semiconductor Optoelectronic Devices*. Prentice Hall, New Jersey, USA.
- Botha, J. R., Roro, K. T., Weichsel, C., Leitch, A. W. R., Weber, J., 2007. Arsenic-related recombination in MOVPE-grown ZnO/GaAs films. *Superlattices and Microstructures*, 42, 26–32.
- Cao, B. Q., Lorenz, M., Rahm, A., Wenckstern, H. V., Czekalla, C., Lenzner, J., Benndorf, G., Grundmann, M., 2007. Phosphorus acceptor doped ZnO nanowires prepared by pulsed-laser deposition *Nanotechnology* 18, 455707.
- Chadi, D. J., 1994. Doping in ZnSe, ZnTe, MgSe, and MgTe Wide-Band-Gap Semiconductors *Phys. Rev. Lett.* 72, 534–537.
- Chen, J. J., Jang, S., Ren, F., Li Y., Kim H. S., Norton, D. P., Pearton, S. J., Osinsky, A., Chu, S. N. G., and Weaver, J. F., 2006. Selective and Nonselective Wet Etching of $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O/ZnO$. *Journal of Electronic Materials*. 35, 4.
- Chen, S. J., Liu, Y. C., Shao, L., Xu, C. S., and Liu, Y. X., Liu, Y. C., Shao, C. L., Xu, Wang, L., Liu, B. B., and Zou, G. T., 2005. Pressure-Dependent Photoluminescence of ZnO Nanosheets. *Journal of Applied Physics*. 98, 106206 (2005)
- Coşkun, C., Look, D. C., Farlow, G. C., and Sizelove, J. R., 2004. Radiation Hardness of ZnO at Low Temperatures. *Semicond. Sci. Technol.* 19, 752-754.
- Dai, L. P., Deng, H., Chen, J. J., and Wei, M., 2007. Realization of the intrinsic p-type ZnO thin film by SSCVD. *Solid State Commun.* 143, 378.
- Dalchiale, E. A., Giorgi, P., Marotti, R. E., Martin, F., Ramos-Barrado, J. R., Ayouci, R., Leinen, D., 2001. Electrodeposition of ZnO Thin Film on n-Si(001). *Solar Energy Material & Solar Cells*. 70(2001). 245-254.
- Desnica, U. V., 1998. Doping Limits in II-VI Compounds: Challenges, Problems and Solutions. *Prog. Cryst. Growth Charact.* 36, 291.

- Ehrentraut, D., Miyamoto, M., Sato, H., Riegler, J., Byrappa, K., Fujii, K., Inaba, K., Fukuda, T., and Adschiri, T., 2008. Simple Processing of ZnO from Solution: Homoepitaxial Film and Bulk Single Crystal Crystal Growth & Design 8, 2814–2820.
- Electronic structures of wurtzite ZnO, BeO, MgO and p-type doping in $Zn_{1-x}Y_xO$ (Y = Mg, Be) Xu, Q., Zhang, X. W., Fan, W. J., Li, S. S., Xia, J. B., 2008. Computational Materials Science 44, 72–78.
- Flohr, M. J. K., 1997. X-ray Powder diffraction. Science for Changing a World.
- 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(2006). 445-450.
- Ghosh, R., Basak, D., and Fujihara, S., 2004. Effect of substrate-induced strain on the structural, electrical, and optical properties of polycrystalline ZnO thin films. Journal of Applied Physics, 96, 5.
- Grove, A. S., 1967. Physics And Technology Of Semiconductor Devices. 392, USA.
- Gruber, Th., Kirchner, C., Kling, R., Reuss, F., Waag, A., Bertram, F., Forster, D., Christen, J., Schreck, M., 2003. Optical and structural analysis of ZnCdO layers grown by metalorganic vapor-phase epitaxy. Appl. Phys. Lett. 83, 3290.
- Hanneman, A.N., Mariano, R.E., 1963. Crystallographic Polarity of ZnO Crystals. J. Appl. Phys. 34, 384.
- Hsu, Y. F., Xi, Y. Y., Tam, K., H., Djuricic, A. B., Luo, J., Ling, C. C., Cheung, C. K., Ng, Chan, W. K., Deng, X., Beling, C. D., Fung, S., Cheah, K. W., Fong, P. W. K., and Surya, C. C., 2008. Undoped p-Type ZnO Nanorods Synthesized by a Hydrothermal Method. Adv. Funct. Mater. 2008, 18, 1020–1030.
- Huang, M. H., Wu, Y., Feick, H., Tran, N., Weber, E., Yang, P., 2001. Catalytic Growth of Zinc Oxide Nanowires by Vapor Transport. Adv.Mater. 13, 113.
- Huang, Y. C., Li, Z. Y., Weng, L. W., Uen, W. Y., Lan, S. M., Liao, S. M., Lin, T. Y., Huang, Y. H., Chen, J. W., and Yang, T. N., 2011. Annealing effects on the p-type ZnO films fabricated on GaAs substrate by atmospheric pressure metal organic chemical vapor deposition Journal of Alloys and Compounds 509, 1980–1983
- Ito, S., Ohta, J., Fujioka, H., Oshima, M., 2002. Growth of GaN on Nearly Lattice Matched MnO Substrates by Pulsed Laser Deposition. Applied Surface Science. 197-198 (2002), 384-386.
- J. Xie, P. Li, Y. Li, Y. Wang, and Yu, Wei. Matter. Chem. Phys. 114 (2009) 943–947.
- J. Xie, P. Li, Y. Li, Y. Wang, and Yu, Wei. Matter. Chem. Phys. 114 (2009) 943–947.
- Janotti, A., and Van de Walle, C.G., 2007. Native point defects in ZnO. Physical Review B 76, 165202.
- Kemell, M., 2003. Electrodeposition CuInSe₂ and Doped ZnO Thin Films for Solar Cells 2003.
- Kim, H. S., Lugo, F., Pearton, S. J., Norton, D. P., Ren, F., 2008. Dependence of $Zn_{1-x}Mg_xO:P$ film properties on magnesium concentration J. Vac. Sci. Technol. B. 26, 968.
- Kim, H., Cepler, A., Osofsky, MS., Auyeung, RCY., and Piqué, A., 2007. Fabrication of Zr–N codoped p-type ZnO thin films by pulsed laser deposition. Applied Physics Letters, 90, 203508.

- Kim, Y.S., Park, C.H., 2009. Rich Variety of Defects in ZnO via an Attractive Interaction between O Vacancies and Zn Interstitials: Origin of n-Type Doping. *Phys. Rev. Lett.* 102, 086403.
- Klingshirn, C F., Meyer BK., Waag, A., Hoffmann, A., Geurts, J., 2010. *Zinc Oxide*. May 2010. Springer Series in Materials Science Springer, 374, Heidelberg Dordrecht London New York.
- Ko, H. J., Chen Y. F., Zhu, Z., Yao, T., Kobayashi, I., and Uchiki H., 2000. Photoluminescence properties of ZnO epilayers grown on CaF₂(111) by plasma assisted molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters* 76, 14.
- Ko, H. J., Chen, Y. F., Hong, S. K., Wenisch, H., Yao, T., Look, D. C., 2000. Ga-doped ZnO films grown on GaN templates by plasma-assisted molecular-beam epitaxy *Appl. Phys. Lett.* 77, 3761.
- Kobayashi, A., Kawano, S., Kawaguchi, Y., Ohta, J., and Fujioka, H., 2007. Room temperature epitaxial growth of m-plane GaN on lattice-matched ZnO substrates. *Applied Physics Letters*. 90, 041908.
- Kohan, A. F., Ceder, G., Morgan, D., and Van de Walle, C. G., 2000. First-principles study of native point defects in ZnO *Phys. Rev. B* 61, 15019–15027.
- Kwon, B. J., Kwack, H. S., Lee, S. K., Cho, Y. H., and Hwang, D. K., Park, S. J., 2007. Optical investigation of p-type ZnO epilayers doped with different phosphorus concentrations by radio-frequency magnetron sputtering. *Applied Physics Letters*, 91, 061903.
- Lee, E. C., and Chang, K. J., 2004. Possible P-type Doping with Group-I elements in ZnO. *Physical Review B* 70, 115210 (2004).
- Lee, E. C., Kim, Y. S., Jin, Y. G., and Chang, K. J., 2001. Compensation Mechanism for N Acceptors in ZnO. *Physical Review B*, Volume 64, 085120
- Lee, J., Tak, Y., 2000. Selective Electrodeposition of ZnO onto Cu₂O. *Electrochemistry Communications*. 2(2000). 765-768.
- Lee, W., Hwanga, D. K., Jeonga, M. C., Lee, M., Ohb, M. S., Choi, W. K., Myoung, J. M., 2004. Fabrication and properties of As-doped ZnO films grown on GaAs(0 0 1) substrates by radio frequency (rf) magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 221, 32–37.
- Limpijumnong, S., Zhang, SB., Wei, SH., and Park, CH., 2004. Doping by Large-Size-Mismatched Impurities: The Microscopic Origin of Arsenic or Antimony-Doped p-Type Zinc Oxide. *Phys. Rev. Lett.* 92, 155504.
- Lin, SS., Lu, JG., Ye, ZZ., He, HP., Gu, XQ., Chen, LX., Huang, JY., Zhao, BH., 2008. p-type behavior in Na-doped ZnO films and ZnO homojunction light-emitting diodes. *Solid State Communications* 148, 25–28
- Lincot, D., 2005. Electrodeposition of Semiconductor. *Thin Solid Films*. 487(2005). 40-48.
- Liu, J., Weng, W., Ding, W., Cheng, K., Du, P., Shen, G., and Han, G., 2005. Sol-gel derived (Li, Mg): ZnO films with high c-axis orientation and electrical resistivity. *Surf. Coat. Tech.* 198, 274.
- Look, D. C., 2001. Recent Advances in ZnO Materials and Devices. *Material Science and Engineering B(80)*, 383-387.
- Look, D. C., 2001. Recent advances in ZnO materials and devices *Mater. Sci. Eng.*, B 80, 383.
- Look, D. C., Reynolds, D. C., and Hemsley, J. W., 1999 *Appl. Phys. Lett.* 75, 811.

- Lu, J. G., Ye, Z. Z., Zhuge F., Zeng, Y. J., Zhao, and Zu, L. P., 2004. P-type Conduction in N-Al Co-doped ZnO Thin Films. *Appl. Phys. Lett.* 85, 15.
- Lu, J. G., Zhang, Y. Z., Ye, Z. Z., Zeng, Y. J., He, H. P., Zhu, L. P., Huang, J. Y., Wang, L.,
- Meyer, B. K., Alves, H., Hofmann, D. M., Kriegseis, W., Forster, D., Bertram, F., Christen, J., Hoffmann, A., Straßburg, M., Dworzak, M., Haboeck, U., and Rodina, A. V., 2004. Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO. *phys. stat. sol. (b)* 241, No. 2, 231–260
- Mofor, A. C., Bakin, A., Postels, B., Suleiman, M., Elshaer, M., Waag, A., 2008. Growth of ZnO layers for transparent and flexible electronics *Thin Solid Films* 516, 1401.
- Moon, T. H., Jeong, M. C., Lee, W., Myoung, J. M., 2004. The Fabrication and Characterization of ZnO UV detector. *Applied Surface Science* 240, 280-285.
- Nandi, S. K., Chakraborty, S., Bera, M.K., and Maiti, C. K., 2007. Structural and optical properties of ZnO films grown on silicon and their applications in MOS devices in conjunction with ZrO₂ as a gate dielectric. *Bulletin of Material Science.*, 30, 3, 247–254.
- Neumark, G. F., 1989. Achievement of Well Conducting Wide-Band-Gap Semiconductors: Role of Solubility and Nonequilibrium Impurity Incorporation. *Phys. Rev. Lett.* 62, 1800.
- Ohshima, E., Ogino, H., Niikura, I., Maeda, K., Sato, M., Ito, M., Fukuda, T., 2004. Growth of the 2-in-Size Bulk ZnO Single Crystals by the Hydrothermal Method. *Journal of Crystal Growth*, 260, 166-170.
- Ohshima, E., Ogino, H., Niikura, I., Maeda, K., Sato, M., Ito, M., Fukuda, T., 2004. Growth of the 2-in-Size Bulk ZnO Single Crystals by the Hydrothermal Method. *Journal of Crystal Growth*, 260 (2004) 166-170
- Ohtomo, A., Tamura, K., Saikusa, K., Takahashi, K., Makino, T., Segawa, Y., Koinuma, H., Kawasaki, M., 1999. Single crystalline ZnO films grown on lattice-matched ScAlMgO₄(0001) substrates. *Appl. Phys. Lett.* 75, 2635.
- Ohtomo, A., and Tsukazaki, A., 2005. Pulsed laser deposition of thin films and superlattices based on ZnO. *Semicond. Sci. Technol.* 20, S1–S12.
- Ohtomo, A., Shiroki, R., Ohkubo, I., Koinuma, H., Kawasaki, M., 1999. Thermal stability of supersaturated Mg_xZn_{12x}O alloy films and Mg_xZn_{12x}O/ZnO heterointerfaces. *Appl. Phys. Lett* 75, 26.
- Ohtomo, A., Tsukazaki, A., 2005. Pulsed laser deposition of thin films and superlattices based on ZnO. *Semicond. Sci. Technol.* 20, S1-S12
- Özgür, Ü., Alivov, Ya. I., Liu, C., Teke, A., Rashikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S. J., and Morkoç, H., 2005. A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices. *Journal of Applied Physics* 98, 041301.
- P. H. Jefferson *et al.* (2008). "Bandgap and effective mass of epitaxial cadmium oxide". *Applied Physics Letters* 92 (2): 022101.
- Park, H. C., Byun, D., Angadi, B., Park, D. H., Choi, W. K., Choi, J. W., Jung, Y. S., 2007. Photoluminescence of Ga-doped ZnO film grown on cAl₂O₃ (0001) by plasma-assisted molecular beam epitaxy *J. Appl. Phys.* 102, 073114.
- Pecz, B., Elshaer, A., Bakin, A., Mofor, A. C., Waag A., Stoemenos, J., 2006. Structural characterization of ZnO films grown by molecular beam epitaxy on sapphire with MgO buffer. *J. Appl. Phys.* 100, 103506.

- Phillips, J.C., Lucovsky, G., 1973. *Bonds and Bands in Semiconductors*. Academic Press, 288, New York.
- Reynard, J., Schmidt, G., <http://rruff.info/zincite/display=default/R050419> (20.12.2011).
- Reynolds, D. C., Littona, C. W., Look, D. C., Hoelscher, J. E., Claflin, B., Collins, T. C., Nause, J., and Nemeth, B., 2004. High-quality, melt-grown ZnO single crystals. *Journal of Applied Physics* 95
- S. Desgreniers, 1998. High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters. *Phys. Rev. B* 58, 14102.
- Schulz, D., Ganschow, S., Klimm, D., Neubert, M., Roßberg, M., Schmidbauer, M., Fornari, R., 2006. Bridgman-grown zinc oxide single crystals. *Journal of Crystal Growth* 296, 27–30.
- Selim, F. A., Weber, M. H., Solodovnikov, D., Lynn, K. G., 2007. Nature of Native Defects in ZnO. *Phys. Rev. Lett.* 99, 085502.
- Streetman, Ben G., Sanjay Banerjee (2000). *Solid State electronic Devices* (5th ed.) New Jersey: Prentice Hall. p. 524. ISBN 0-13-025538-6.
- Suscavage, M., Harris, M., Bliss, D., Yip, P., Wang, S. Q., Schwall, D., Bouthillette, L., Bailey, J., Callahan, M., Look, D. C., Reynolds, D. C., Jones, R. L., and Litton, C. W., 1999. High Quality Hydrothermal ZnO Crystals. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 4 S1, G3. 40.
- Sze, SM., 1981. *Physics of Semiconductor Devices*. 773, USA.
- Tan, S. T., Chen, B. J., Sun, X. W., Yu, M. B., Zhang, X. H., and Chua, S. J., 2005. Realization of Intrinsic p-Type ZnO Thin Films by Metal Organic Chemical Vapor Deposition *J. Electron. Mater.* 34, 1172.
- Tüzemen, E. Ş., Eker, S., Kavak, H., Esen, R., 2009. Dependence of film thickness on the structural and optical properties of ZnO thin films. *Applied Surface Science*, 255, 6195–6200.
- Tüzemen, S., Xiong, G., Wilkinson, J., Mischuck, B., Ucer, K. B., Williams, R. T., 2001. Production and Properties of p-n Junction in Reactively Sputtered ZnO. *Physica B* 308-310 (2001) 1197-1200.
- Van de Walle, C. G., 2001. Defect analysis and engineering in ZnO. *Physica B.* 308–310,899–903.
- Van de Walle, C.G., Neugebauer, J., 2003. Universal alignment of hydrogen levels in semiconductors, insulators and solutions. *Lett. Nat.* 423, 626.
- Wang, D., Gao, S., 2009. Influence of Annealing Condition on The Structure and Optical Properties of Na-doped ZnO Thin Films Prepared by Sol–Gel Method *Journal of Alloys and Compounds* 476 (2009) 925–928.
- Wheng, 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(2005). 25-29.
- Willander, M., Nur, O., Zhao, QX., Yang, LL., Lorenz, M., Cao, BQ., P´erez, JZ., Czekalla, C., Zimmermann, G., Grundmann, M., Bakin, A., Behrends, A., Suleiman, MA., Shaer, AE., Mofor, AC., Postels, B., Waag, A., Boukos, N., Travlos, A., Kwack, HS., Guinard, J., and Dang, DLS., 2009. Zinc oxide nanorod based photonic devices: recent progress in growth, light emitting diodes and lasers. *Nanotechnology*, 20, 332001 (40pp)
- www.scintag.com.

- Xia, X., Zhao, W., Jian, Y., Li, X., Dong, X., Cui, Y., Zhang, Y., Fang, X., Li, G., Zhu, H., Ma, Y., Zhang, B., Du, G., 2009. The structure and optical characters of the ZnO film grown on GaAs/Al₂O₃ substrate. *Applied Surface Science*, 255, 6313–6317.
- Xiang, B., Wang, P., Zhang, X., Dayeh, S. A., Aplin, D. P. R., Soci, C., Yu, D., Wang, D., 2007. Rational Synthesis of p-Type Zinc Oxide Nanowire Arrays Using Simple Chemical Vapor Deposition. *Nano Lett.* 7, 2, 323-328.
- Xiong, G., Wilkinson, J., Mischuck, B., Tüzemen, S., Ucer, K. B., and Williams, R. T., 2001. Control of p- and n-type conductivity in sputter deposition of undoped ZnO. *Appl. Phys. Lett.* 80, 1195.
- Xu, C. X., Sun, X. W., Zhang, X. H., Ke, L., Chua, S.J., 2004. Photoluminescent properties of copper-doped zinc oxide nanowires. *Nanotechnology* 15, 856.
- Yamauchi, S., Goto, Y., Hariu, T., 2004. Photoluminescence studies of undoped and nitrogen-doped ZnO layers grown by plasma-assisted epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 260, 1–6.
- Yang, LL., Ye, ZZ., Zhu, LP., Zeng, YJ., Lu, YF. and Zhao, BH., 2007. Fabrication of p-Type ZnO Thin Films via DC Reactive Magnetron Sputtering by Using Na as the Dopant Source *Journal of Electronic Materials*. Vol. 36, No. 4, 2007.
- Yang, X., Du, G., Wang, X., Wang, J., Liu, B., Zhang, Liu, D., Liua, D., Ongb, HC., Yang, S., 2003. Effect of post-thermal annealing on properties of ZnO thin film grown on c-Al₂O₃ by metal-organic chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*, 252, 275–278.
- Yang, Y., Sun, X. W., Tay, B. K., You, G. F., Tan, S. T., Teo, K.L., 2008. A p-n homojunction ZnO nanorod light-emitting diode formed by As ion implantation. *Appl. Phys. Lett.* 93, 253107.
- Yang, Z., Look, D. C., Liu, J. L., 2009. Ga-related photoluminescence lines in Ga-doped ZnO grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy *Appl. Phys. Lett.* 94, 072101.
- Yoshida, T., Komatsu, D., Shimokawa, N., Minoura, H., 2004. Mechanism of Cathodic Electrodeposition Zinc Oxide Thin Films from Aqueous Zinc Nitrate Baths. *Thin Solid Films*. 452-452(2004). 166-169.
- Yuan, J., Zhao, B. H., and Li, X. H., 2006. Control of p- and n-type conductivities in Li-doped ZnO thin films. *Appl. Phys. Lett.* 89, 112113.
- Zeng, Y. J., Ye, Z. Z., Lu, Y. F., Lu, J. G., Xu, W. Z., Zhu, L. P., and Zhao, B. H., 2009. Dual-acceptor p-type behaviour in ZnO films grown by plasma-assisted metalorganic chemical vapour deposition *J Phys. D: Appl. Phys.* 40, 1807.
- Zeng, Y. J., Ye, Z. Z., Xu, W. Z., Lu, J. G., He, H. P., Zhu, L. P., Zhao, B. H., Che Y., and Zhang, S. B., 2006. p-type behavior in nominally undoped ZnO thin films by oxygen plasma growth. *Appl. Phys. Lett.* 88, 262103.
- Zhang, L., Chen, Z., Thang, Y., Jia, Z., 2005. Low Temperature Cathodic Electrodeposition of Nanocrystalline Zinc Oxide Thin Films. *Thin Solid Films*. 492(2005). 24-29.
- Zhang, S. B., Wei, S.H., and Zunger, A., 2000. Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO. *Phys. Rev. Lett.* 84, 1232.

ÖZGEÇMİŞ

Siirt ili Kurtalan ilçesinde 1983 yılında doğdu. İlköğretimini, orta ve lise öğrenimini tamamladıktan sonra 2000 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik 2004 yılında mezun oldu. 2004 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne bağlı olarak yabancı dil eğitimiyle doktora eğitimine başladı.