

**T.C.**  
**KİLİS 7 ARALIK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ELEKTROKİMYASAL OLARAK BÜYÜTÜLEN ZnSe İNCE FİLMLERİNİN**  
**YAPISAL, OPTİKSEL VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN VE**  
**HETEROEKLEM UYGULAMALARININ ARAŞTIRILMASI**

**Yıldıray HAMURCU**

**Danışman**

**Yrd. Doç. Dr. Hatice ASIL**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**TEMMUZ 2014**

**KİLİS**

## TEZ ONAYI

Yrd. Doç. Dr. Hatice ASIL danışmanlığında, Yıldırım HAMURCU tarafından hazırlanan “**Elektrokimyasal olarak büyütülen ZnSe ince filmlerinin yapısal, optiksel ve elektriksel özelliklerinin ve heteroeklem uygulamalarının araştırılması**” adlı tez çalışması 10/07/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Fizik Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	Unvanı, Adı Soyadı (Kurumu)	İmza
<b>Başkan</b>	Doç. Dr. Kani ARICI, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik, Kilis	
<b>Üye</b>	Doç. Dr. Şükrü ÇAKMAKTEPE, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Muallim Rıfat Eğitim Fakültesi, Fen Bilgisi Öğretmenliği, Kilis	
<b>Üye</b>	Yrd. Doç. Dr. Hatice ASIL, Süleyman Demirel Üniversitesi, Teknik Bilimler MYO, Elektronik ve Otomasyon, Isparta	

Bu tezin kabulü, Fen bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun ...../...../2014 tarih ve ...../..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Tez No: .....

Doç. Dr. Şükrü ÇAKMAKTEPE  
Enstitü Müdürü

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### **ELEKTROKİMYASAL OLARAK BÜYÜTÜLEN ZnSe İNCE FİMLERİNİN YAPISAL, OPTİKSEL VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN VE HETEROEKLEM UYGULAMALARININ ARAŞTIRILMASI**

Yıldıray HAMURCU

Kilis 7 Aralık Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Hatice ASIL

Yıl: 2014

Sayfa: 58

Bu çalışmada, ZnSe ince filmi elektrokimyasal büyütme tekniğiyle ITO ve p-tipi Si altlık malzemeler üzerine büyütülmüştür. Büyütme işleminde çinko perklorat ( $ZnClO_4$ ), selenous asit ( $H_2SeO_3$ ) ve selenyum dioksit ( $SeO_2$ ) bileşikleri kullanılmıştır. Elektrokimyasal olarak ZnSe ince filmleri ITO üzerine -0,6 V ve p-Si üzerine -1,4 V potansiyel uygulanarak elde edilmiştir. Büyütülen numunelerin yapısal özellikleri, optiksel özellikleri X-ışını kırınımı ve soğurma spektrumları yardımıyla incelenmiştir. ZnSe/p-Si heteroekleminin akım-voltaj (I-V) karakteristiği incelenmiş ve akım-voltaj grafiğinde doğrultma davranışı olduğu gözlenmiştir. İdealite faktörü akım-voltaj grafiğinden 1,76 olarak hesaplanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Elektrokimyasal büyütme, ZnSe, ince film, heteroeklem

## ABSTRACT

MSc. Thesis

### **ZnSe THIN FILMS GROWN ELECTROCHEMICALLY STRUCTURAL, OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES AND INVESTIGATION OF HETEROJUNCTION APPLICATIONS**

Yıldırım HAMURCU

Kilis 7 Aralık University

Faculty of Arts and Sciences

Department of Physics

Supervisor: Yrd. Doç. Dr. Hatice ASIL

Year: 2014

Pages: 58

In this study, ZnSe thin film was grown by electrochemical deposition technique onto ITO and p-Si substrate materials. In order to obtain ZnSe, zinc perchlorate ( $Zn(ClO_4)_2$ ), selenous acid ( $H_2SeO_3$ ) and selenium dioxide ( $SeO_2$ ) compounds are used. Electrochemically to obtain ZnSe thin films on ITO and on p-Si was applied -0,6 V and -1,4 V potential, respectively. The structural and optical properties of growth samples, X-ray diffraction and absorption spectra was analyzed. The current-voltage (I-V) characteristics of ZnSe/p-Si heterostructures were examined. Ideality factor from the current-voltage plot was calculated as 1,76.

**Keywords:** Electrodeposition, ZnSe, thin films, heterojunction

## TEŞEKKÜR

Tez konusunun belirlenmesinde, araştırılması ve yazımı sırasında sahip olduğu bilgi birikimi ve tecrübesi ile çalışmayı yönlendiren, destek ve katkılarını hiçbir zaman esirgemeyen saygıdeğer danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Hatice ASIL'a teőekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Gerek ders aşamasında gerekse tez aşamasında beni yalnız bırakmayan sevgili kuzenim Hasan HAMURCU'ya, katkılarından dolayı Kilis 7 Aralık Üniversitesi öğrencisi Cem Ali HAMURCU'ya ve Kilis SGK personeli Abdullah LAZ'a çok teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1. ZnSe ile İlgili Çalışmalar.....	1
<b>2. TEORİK BİLGİ</b> .....	<b>4</b>
2.1. Yarıiletkenler.....	4
2.2. Yarıiletkenlerin Türleri.....	5
2.2.1. Has yarıiletkenler.....	5
2.2.2. Katkılı yarıiletkenler.....	6
2.2.2.1. n-tipi yarıiletkenler.....	7
2.2.2.2. p-tipi yarıiletkenler.....	9
2.3. ZnSe.....	11
2.4. Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri.....	12
2.4.1. Optik geçişler.....	12
2.4.2. Soğurma katsayısının hesaplanması.....	16
2.5. Yarıiletkenlerin Yapısal Özellikleri.....	22
2.5.1. X-ışınları.....	22
2.5.1.1. X-ışınlarının üretilmesi.....	22
2.5.1.2. X-ışınlarının kırınımı (XRD).....	23
2.5.2. Fotoluminesans (PL).....	24
2.6. Yarıiletkenlerin Elektriksel Özellikleri.....	25
2.7. İnce Film Büyütme Teknikleri.....	28
2.8. Elektrokimyasal Büyütme Yöntemi.....	28
2.9. Elektrokimya.....	30
2.9.1. Elektrotlar.....	31
2.9.2. Elektriksel çift tabaka.....	32
2.9.3. Reaksiyonlar.....	33

2.9.4. Elektrokimyasal hücreler.....	33
2.9.5. Elektrot reaksiyonun hızına etki eden değişkenler.....	35
2.9.6. Potansiyostat.....	36
2.10. p-n Eklemleri.....	36
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>40</b>
3.1. Elektrokimyasal Depolama Yöntemiyle ZnSe İnce Filmlerinin Elde Edilmesi.....	40
3.2. Yapısal, Optik ve Elektriksel Karakterizasyon.....	42
3.2.1. X-ışınımı kırınımı ile tanecik büyüklüğünün hesabı.....	42
3.2.2. Soğurmadan $E_g$ hesabı.....	43
3.2.3. Akım-voltaj karakteristiği.....	45
<b>4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....</b>	<b>48</b>
4.1. XRD Grafikleri.....	48
4.2. Soğurma Ölçüleri.....	50
4.3. n-ZnSe/p-Si heteroeklemi.....	52
<b>5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....</b>	<b>55</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>57</b>

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<b>CBD</b>	: Kimyasal Depolama Yöntemi
<b>CdS</b>	: Kadmiyum Sülfür
<b>ZnS</b>	: Çinko Sülfür
<b>ZnSe</b>	: Çinko Selenür
<b>XRD</b>	: X-Işını Kırınımı
$\mu$	: Mobilite
$\rho$	: Özdirenc
$\sigma$	: İletkenlik
$\alpha$	: Soğurma Katsayısı
$\lambda$	: Dalga Boyu
$E_g$	: Yasak Enerji Aralığı
$E_F$	: Fermi Enerjisi
$E_V$	: Valans Bandı Enerjisi
$E_c$	: İletkenlik Bandı Enerjisi
$E_a$	: Akseptör atomlarının enerji seviyesi
$E_d$	: Döner atomlarının enerji seviyesi
$f(E)$	: Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu
$n$	: Elektron yoğunluğu
$n_0$	: Has yarıiletkenlerde serbest elektron yoğunluğu
$n_i$	: Has yarıiletkenlerde taşıyıcı yoğunluğu
$n_n$	: n-tipi yarıiletkenlerde elektron yoğunluğu
$n_p$	: p-tipi yarıiletkenlerde elektron yoğunluğu
$m_e$	: Elektron kütlesi
$m_e^*$	: Elektronun etkin kütlesi
$m_h$	: Hol kütlesi
$m_h^*$	: Holün etkin kütlesi
$p$	: Hol yoğunluğu
$p_0$	: Has yarıiletkenlerde serbest hol yoğunluğu
$p_n$	: n-tipi yarıiletkenlerde hol yoğunluğu
$p_p$	: p-tipi yarıiletkenlerde hol yoğunluğu



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Enerji bant diyagramında donör enerji seviyesinin gösterimi.....	7
Şekil 2.2. n-tipi bir yarıiletkenin enerji bant diyagramında Fermi enerji seviyesinin gösterimi.....	8
Şekil 2.3. Enerji bant diyagramında akseptör enerji seviyesinin gösterimi.....	9
Şekil 2.4. p-tipi bir yarıiletkenin enerji bant diyagramında Fermi enerji seviyesinin gösterimi.....	10
Şekil 2.5. ZnSe'nin kristal yapısı.....	12
Şekil 2.6. Flat band ve E(k)-k Çizimi İçin Değişik Optik Geçişlerin Karakteristiği.....	13
Şekil 2.7. İnce bir tabakadaki soğurma.....	18
Şekil 2.8. İnce bir filmde çok yansımali ışık geçirimi.....	19
Şekil 2.9. Bir X-ışınları tütünün şematik gösterimi.....	22
Şekil 2.10. Bir kristalde x-ışını kırınımı.....	24
Şekil 2.11. Elektrokimyasal hücreler.....	34
Şekil 2.12. (a) İki elektrotlu hücre ve (b) Üç elektrotlu hücre.....	35
Şekil 2.13. p-n eklemde elektrik alan oluşumunun gösterimi.....	37
Şekil 2.14. Termal denge durumunda p-n eklemnin enerji bant diyagramı.....	39
Şekil 3.1. Tavlama fırını.....	40
Şekil 3.2. Elektrokimyasal ince film büyütme sistemi (Gamry Reference 600 Potentiostat / Galvanostat).....	42
Şekil 3.3. Bir fotonun optik soğurması.....	44
Şekil 3.4. Işığın soğurulması.....	44
Şekil 4.1. ITO üzerine elektrokimyasal olarak büyütülen ZnSe ince filmin XRD grafiği.....	48
Şekil 4.2. Si üzerine elektrokimyasal olarak büyütülen ZnSe ince filmin XRD grafiği.....	49
Şekil 4.3. ITO üzerine elektrokimyasal olarak büyütülen ZnSe ince filmin soğurma grafiği.....	51
Şekil 4.4. ITO üzerine elektrokimyasal olarak büyütülen ZnSe filmin soğurma katsayısı ( $\alpha^2$ ) – enerji ( $h\nu$ ) grafiği.....	51
Şekil 4.5. ITO üzerine elektrokimyasal olarak büyütülen ZnSe ince filmin geçirgenlik - dalgaboyu grafiği.....	52
Şekil 4.6. n-ZnSe/p-Si heteroekleminin lin-lin I-V grafiği.....	53
Şekil 4.7. n-ZnSe/p-Si heteroekleminin lin-log I-V grafiği.....	53

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. ZnSe yarıiletkeninin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	11
Çizelge 4.1. ITO üzerine elektrokimyasal olarak büyütülen ZnSe ince filmin büyütme parametreleri.....	48
Çizelge 4.2. Si üzerine elektrokimyasal olarak büyütülen ZnSe ince filmin büyütme parametreleri.....	49
Çizelge 4.3. ITO üzerine elektrokimyasal olarak büyütülen ZnSe ince filmi için hesaplanan tanecik büyüklükleri.....	50
Çizelge 4.4. Si üzerine elektrokimyasal olarak büyütülen ZnSe ince filmin için hesaplanan tanecik büyüklüğü.....	50

## 1. GİRİŞ

Günümüzde özellikle II-VI (IIB-VIA) elementlerinin oluşturduğu yarıiletken bileşikler, insanların hayatını kolaylaştıran uydulardan bilgisayarlara, fabrikalardan elektrikli ev aletlerine kadar teknolojinin temelini oluşturan diyotlarda, fotovolttaiklerde, ince film transistörlerde, güneş pillerinde, fotodedektörlerde, elektrolüminesans ve fotolüminesans cihazlarında ve bir çok alanda kullanılmaktadır.

Yaygın olarak kullanılan fotoiletken filmler CdS, ZnS, CdSe, ZnSe, CdTe, GaAs, Ge, Si, PbS vb. ve bazı organik materyallerdir. Geniş band aralığıyla ( $E_g = 2,7eV$ ) eşsiz fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olan II-VI bileşiği ZnSe; yaygın olarak optik, güneş enerjisi ve sensör materyallerinde, özellikle mavi-yeşil diyot lazerlerde kullanılır. Araştırmacılar son yıllarda ZnSe nanokristal uygulamaları için ince filmlerin daha da ince hazırlanma teknolojisi ve kristallerin özelliklerinin geliştirilmesi üzerinde durmaktadırlar.

Yarıiletken ince filmleri elde etmek için kullanılan yöntemler arasında Isıl Evaporasyon, Vakumlu Film Depolama, Elektrokimyasal Depolama, Püskürtme ve Kimyasal Depolama Yöntemi (CBD) vb. gibi birçok yöntem vardır.

Yukarıda belirtilen cihazların yaygın olarak kullanılabilmesi için yarıiletken malzemenin hem ekonomik hem de yüksek kaliteli olması gerekir. Kimyasal depolama yöntemi bu istekleri karşılamaktadır. Kimyasal depolama yöntemi; çok ucuz ve çok basit olmasıyla birlikte çok iyi sonuçlar veren bir yöntemdir. Ayrıca geniş yüzeylerde kolaylıkla uygulanabilmektedir [1].

Bu çalışmada amaçlanan Elektrokimyasal depolama yöntemiyle elde edilen ZnSe yarıiletken ince filmlerinin optiksel, yapısal, elektriksel özelliklerinin ve heteroeklem uygulamalarının incelenmesidir.

### 1.1. ZnSe ile İlgili Çalışmalar

Elektrokimyasal büyütme yöntemiyle elde edilen ZnSe ince filmlerin yapısal özellikleri, X-ışını kırınımı (XRD) kullanılarak incelenmiş ve büyütülen filmler yüzey merkezli

kübik yapı ile doğada polikristal olarak bulunmuştur. Çeşitli depolama potansiyeller için ZnSe ince filmlerin optik sabitleri 400-1200 nm spektrum aralığında optik soğurma ve geçirgenlik ölçümleri kullanılarak belirlenmiştir. Büyütülen filmlerin yasak enerji aralığının 2,52 eV - 2,61 eV aralığında olduğu belirlenmiştir [2].

Çinko selenit (ZnSe) ve nanoyapılı kompozit (ZnSe/C) hazırlanmış ve şarj edilebilir Li-ion piller için elektrot malzemesi olarak potansiyeli incelenmiştir. ZnSe ve Li arasındaki reaksiyon mekanizması X-ışını difraksiyonu kullanılarak piklerin ZnSe'ye (JCPDS # 37-1463) karşılık geldiği tespit edilmiştir [3].

Mahalingam ve ark. (2006) ZnSe ince filmi kalay oksitle kaplanmış cam altlık üzerine elektrokimyasal olarak büyütmüşler. Sıcaklık, biriktirme zamanı ve elektrolit bileşenleri gibi biriktirme parametrelerinin etkisini araştırmışlardır. Depolama potansiyeli -0,4 V ile -1,2 V arasında uygulanmıştır ve en iyi depolama potansiyeli -0,9 V olarak belirlenmiştir. ZnSe ince filmlerinin çözelti sıcaklığı 50 °C ile 70 °C arasında incelenmiş ve sıcaklığın filmin kristalleşmesi üzerinde büyük bir etkisinin olmadığı bulunmuştur. Bu çalışmada büyütülen ZnSe ince filmlerin yasak enerji aralığı 2,66 eV olarak bulunmuştur [4].

ZnSe filmler bakır altlık üzerine elektrokimyasal büyütme tekniği ile biriktirilmiştir. Büyütme sıcaklığı üç farklı sıcaklıkta (25, 50 ve 75 °C) incelenmiştir. Büyütülen ZnSe filmlerinin XRD ölçüsü alınmış ve XRD grafiklerinde ZnSe filminin pikleri geniş olarak bulunmuş ve bunu büyütülen filmlerin tanecik büyüklüğünün küçük olması ya da amorf yapıda olması şeklinde açıklanmıştır [5].

Henriquez ve ark. (2004) dimetilsülfat oksit (DMSO) çözeltisini kullanarak InP, molibden ve kalay oksit kaplı cam üzerine elektrokimyasal olarak ZnSe filmini büyütmüşlerdir. Büyütülen filmler SEM (scanning electron microscopy), EDS (electron dispersive spectroscopy), AFM (atomic force microscopy), RHEED (reflection of high energy electron diffraction), TEM (transmission electron microscopy) ve optiksel ölçümlerle karakterize edilmiştir. Ölçümler sonucunda ZnSe filmin oluşumunun altlık malzemenin doğasına bağlı olduğunu bulmuşlardır [6].

Riveros ve ark. (2002) ZnSe ince filmini 80 °C'de, -1,5 V ve -2 V potansiyel aralığında, InP ve GaAs üzerine elektrokimyasal olarak büyütmüşlerdir. InP üzerine büyütülen ZnSe filmleri 26,7 derecede XRD piki vermişti [7].

Bouroushian ve ark. (2006) CdSe ve CdSe/ZnSe ince filmlerini elektrokimyasal olarak büyütmüşler ve bu eklemin güneş pili özellikleri incelenmiştir. Akım-voltaj karakteristiği ışık altında incelenmiş ve idealite faktörü 2.8, kısa devre akımı 0,19 mA ve 0,32 mA aralığında ve açık devre potansiyeli 197 mV ile 246 mV aralığında ve doldurma faktörü (FF) 0,24 ve 0,25 olarak bulmuşlardır [6].

## 2. TEORİK BİLGİ

### 2.1.Yarıiletkenler

Yarıiletkenlerin tarihine bakıldığında, Edmond Becquerel'in 1839 yılındaki çalışmalarına kadar gitmek gerekir. Edmond Becquerel 1839 yılında, aynı elektrolit içine batırılmış iki elektrottan biri üzerine ışık düşürmüştü ve bunlar arasında bir potansiyel farkı oluştuğunu görmüştür. Bundan sonra, Faraday 1883 yılında gümüş sülfatın direncinin sıcaklıkla azaldığını bulmuştur. 1915 yıllarına doğru gelen detektörler, 1920'de ise selenyum ve bakır oksit detektörler kullanılmaya başlanmıştır. 1923 yılında Schottky'nin yayınladığı kuru redresörler teorisi, yarıiletkenlerin teorik incelemesinde ilk adım olarak kabul edilmektedir. İkinci Dünya Savaşı'nda radar gereksinmelerinin bir sonucu olarak, yarıiletken diyotlar yeni bir gelişme alanı bulmuştur. 1958'de Amerika Birleşik Devletleri'nde, Brattain ve Bordein tarafından nokta temaslı detektörler keşfedilmiştir. Bundan kısa bir süre sonra Shockley, yüzey temaslı transistörü gerçekleştirmiştir.

İletkenlerde, sıcaklık arttıkça direnç artar. Bunun temel sebebi; iletkenliği sağlayan elektronların birbirleri ve civardaki diğer saçılma faktörleriyle (fononlar, kristal hataları vb.) daha fazla çarpışma yapmaları ve bundan dolayı hareketlerinin engellenmesidir. Sıcaklığın artmasıyla elektron yoğunluğunda bir değişim olması iletkenler için söz konusu değildir. Diğer bir deyişle; iletkenler için birim hacimdeki elektron sayısı her sıcaklık için sabittir. Tüm metaller bu gruba girerler.

İletkenlerde direncin sıcaklıkla artmasına karşın, yarıiletkenlerde öz direnç sıcaklıkla azalır. Normal sıcaklıkta, yarıiletkenlerin öz dirençleri  $10^{-2}$ – $10^9$   $\Omega\text{cm}$  arasında değişmektedir. Bu değer, iletkenlerin öz dirençleri için verilen  $10^{-6}$ – $10^{-4}$   $\Omega\text{cm}$  değerleri ile yalıtkanların öz dirençleri için verilen  $10^{12}$ – $10^{18}$   $\Omega\text{cm}$  değerleri arasındadır.

Sıcaklık arttığı zaman öz direncin küçülmesi, yarıiletkenleri iletkenlerden ayıran bir özelliktir. Sıcaklıktan başka yarıiletkenin öz direncini etkileyen diğer bir faktör de, yabancı madde yoğunluğudur [9].

## 2.2. Yarıiletken Türleri

Yarıiletkenler günümüzde elektronik endüstrisinde, bilimsel çalışmalarda, enerji üretiminde ve daha birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Yarıiletkenlerden faydalanılarak yapılan düzenekler arasında; diyotlar, foto-diyotlar, transistörler, güneş pilleri, detektörler, termistörler, fotoseller, modülatörler sayılabilir. Bu düzenekleri elde etmek için kullanılacak olan uygun özelliklere sahip yarıiletkenler, çoğu zaman doğal bir şekilde bulunmazlar. Bu yüzden yarıiletkenlerin bazı işlemlerden geçirilerek, bir takım özelliklerinin değiştirilmesi gerekir. Örneğin yarıiletken düzenekler p-n eklemi içerirler. Bir p-n eklemi elde edebilmek için çoğunluk yük taşıyıcısı holler olan p-tipi yarıiletkenler ile çoğunluk yük taşıyıcısı elektronlar olan n-tipi yarıiletkenler elde edilip, bunlar bir birine eklenmelidirler. Çünkü p-n eklemi, mono kristal (tek kristal) yarıiletkenin iletkenliğinin bir tipten başka bir tipe değiştiği bölgedir. p-tipi ve n-tipi iletkenliğe sahip yarıiletkenler uygun katkılama işlemleriyle elde edilebilirler.

Çok saf, yani içinde hemen hemen hiç yabancı atom bulundurmayan yarıiletkenlere has yarıiletkenler denir. Periyodik cetvelin IV. grubunda yer alan silisyum (Si), germanyum (Ge) gibi elementler içerisine III. ve V. gruptan bir atom katılması işlemine katkılama denir. Bu şekilde elde edilen elektriksel ve optik özellikleri değişen maddelere has olmayan ya da katkılı yarıiletkenler denir. Katkılama işlemiyle p-tipi ve n-tipi iletkenliğe sahip yarıiletkenler elde edilir [9].

### 2.2.1. Has yarıiletkenler

Has yarıiletkenler, katkılama yapılmamış saf yarıiletkenlerdir. Bu tür yarıiletkenlerde elektron ve hol yoğunluklarını ayrı ayrı ifade etmek yerine, has yarıiletkenlerde taşıyıcı yoğunluğunu gösteren  $n_i$ ,

$$n_0 = p_0 = n_i \quad (2.1)$$

bağıntısı ile verilir. Burada  $n_0$  ve  $p_0$  sırasıyla, has yarıiletkenler için birim hacimdeki serbest elektron ve hol sayısıdır. Bu tür yarıiletkenlerde elektronlara ve hollere serbest

taşıyıcılar ya da taşıyıcılar denir. Taşıyıcı yoğunluğunu ifade eden  $n_i$  de sadece sıcaklığa bağlıdır ve yarıiletkenin iletkenlik derecesini belirler. Taşıyıcı yoğunluğunu belirleyen Fermi-dirac dağılım fonksiyonu,

$$f(E) = \frac{1}{1+e^{(E-E_F/kT)}} \quad (2.2)$$

bağıntısı ile ifade edilir. Burada  $E_F$  Fermi enerji seviyesi,  $k$  Boltzmann sabiti ve  $T$  de mutlak sıcaklıktır. Bu dağılım fonksiyonu; sistem  $T$  sıcaklığında, bir  $E$  enerji seviyesinin bir elektron tarafından işgal edilme olasılığını verir.  $E_F$  ile ifade edilen Fermi enerji seviyesi; mutlak sıfır sıcaklığında, elektronların doldurabileceği en yüksek enerji seviyesidir. Has yarıiletkenlerde tek Fermi enerjisi serbest elektronların ve boşlukların dağılımını belirler. Ancak yarıiletken içerisinde çok sayıda tuzak olduğundan, özellikle çok düşük sıcaklıklarda (2.1) bağıntısı geçerli değildir. Has yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi, yasak bant aralığının tam ortasındadır [7].

### 2.2.2. Katkılı yarıiletkenler

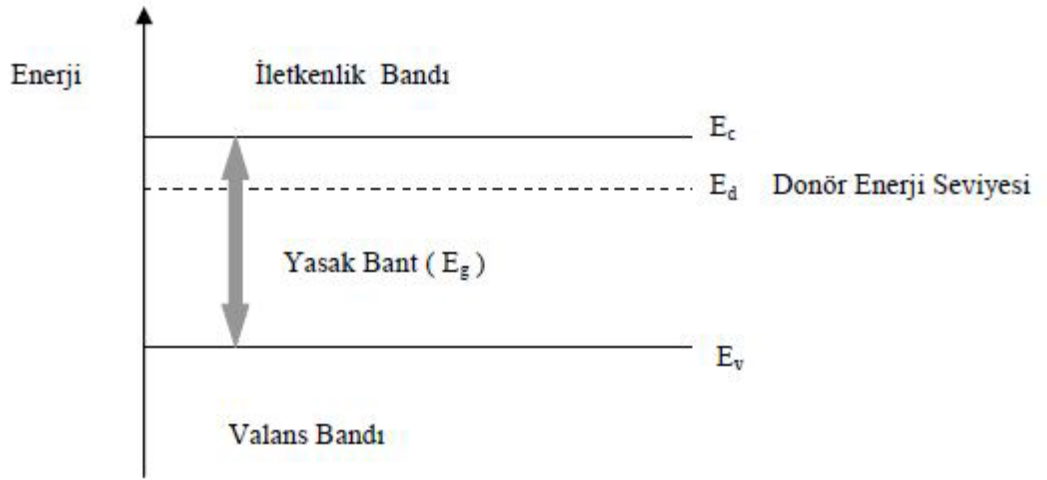
Bütün yarıiletkenler bünyelerinde bir miktar yabancı atom bulundurlar. Bu yabancı atomlara safsızlık atomları denir. Safsızlık atomları, safsızlık enerji seviyeleri denilen enerji seviyelerinde bulunarak; yarıiletkenin iletkenlik özelliklerini önemli ölçüde etkilerler. Safsızlık enerji seviyeleri izinli bölgede bulunabileceği gibi, çoğu zaman yasak bandın içinde bulunurlar. Yarıiletkenin içinde doğal olarak bulunan yabancı atom yoğunluğu, özellikle yüksek sıcaklıklarda daha düşüktür. Fakat sıcaklık azaldıkça, safsızlık enerji seviyeleri tarafından kapılan elektronlar, yarıiletkeni iletkenlik bakımından p-tipi ya da n-tipi yapar.

Yarıiletkenlere büyütme sırasında, belli oranlarda uygun katkı atomlarının, çeşitli tekniklerle katılmasına katkılama ve bu şekilde elde edilen yarıiletkenlere de katkılı yarıiletkenler denir. Katkılama işlemiyle yarıiletkenin elektriksel özellikleri büyük ölçüde değişir. Bu şekilde iletkenlik tipine göre, n-tipi ve p-tipi yarıiletkenler elde edilir [9].



### 2.2.2.1. n-tipi yarıiletkenler

n-tipi yarıiletken elde etmek için yarıiletkenler donör (verici) atomlarıyla katkılandırılır. Periyodik tablonun IV. grubunda bulunan Si ve Ge elementlerinden birine, V. grup atomlarından birinin (As, N, Sb, P olabilir) uygun bir yöntemle katılmasıyla bu tip bir katkılama yapılabilir. Ge'a büyüme sırasında,  $10^{-7}$  oranında As katılması örnek olarak verilebilir. Bu durumda; As'nin beş valans elektronundan dördü, Ge'un dört valans elektronuyla kovalent bağ yapar. As'nin geriye kalan V. valans elektronu bağ yapamaz. Fakat As atomuna çok zayıf bir elektriksel kuvvetle bağlı olduğundan; çok küçük enerjilerle iyonlaşarak, kristal içerisinde serbest hareket edebilir. Böylece Ge atomu fazladan bir elektron kazanmış olur. Bundan dolayı As'ye donör (elektron verici) atomu denir.



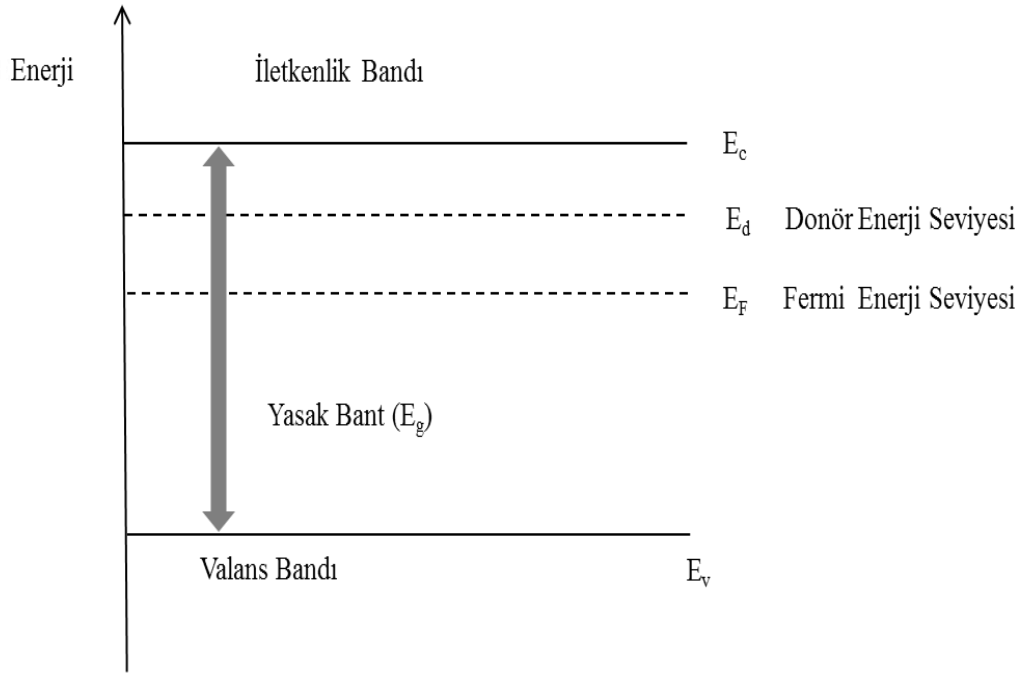
Şekil 2.1. Enerji bant diyagramında donör enerji seviyesinin gösterimi

Donör atomlarının yarıiletken içerisinde buldukları enerji seviyelerine donör enerji seviyesi denir. Enerji bant diyagramındaki yeri Şekil 2.1'de görüldüğü gibi olan ve  $E_d$  ile ifade edilen donör enerji seviyesi,

$$E_d = \left(\frac{1}{\epsilon_r}\right)^2 \left(\frac{m_e^*}{m_e}\right) E_H \quad (2.3)$$

bağıntısı ile tanımlanır. Burada;  $\epsilon_r$  yarıiletkenin bağıl dielektrik sabitini,  $m_e^*$  elektronun etkin kütlesini,  $m_e$  elektronun kütlesini ve  $E_H$  Hidrojen için iyonlaşma enerjisini ifade eder. Donör enerji seviyesi iletkenlik bandına çok yakın olduğundan; bu seviyedeki donör atomları, çok küçük bir enerjiyle iyonlaşarak iletkenlik bandına geçerler. Bu şekilde iletkenlik bandında elektron sayısı artmasına karşılık, valans bandında holler oluşmaz. Böylece elde edilen n-tipi yarıiletkende, çoğunluk yük taşıyıcıları elektronlar ( $n_n$ ) ve azınlık yük taşıyıcıları da hollerdir ( $p_n$ ). Elektronların elektriksel iletkenliğe katkısı hollerden daha fazladır [9].

n-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi; yasak enerji aralığının ortasından ayrılarak, iletim bandına doğru kayar. Kayma miktarı, katkılanan maddenin yoğunluğuna bağlıdır. n-tipi bir yarıiletkenin enerji bant diyagramında Fermi enerji seviyesinin yeri ise Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



**Şekil 2.2.** n-tipi bir yarıiletkenin enerji bant diyagramında fermi enerji seviyesinin gösterimi

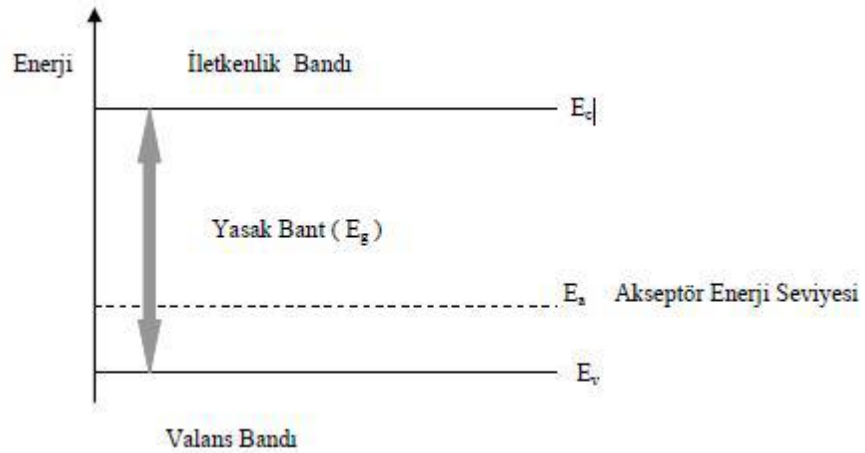
### 2.2.2.2. p-tipi yarıiletkenler

p-tipi yarıiletken elde etmek için yarıiletkenler akseptör atomlarıyla katkılandırılır. Periyodik tablonun IV. grubunda bulunan Ge, Si elementlerinden birine; III. grup atomlarından birinin (Al, B, In, Ga olabilir) uygun bir yöntemle katılmasıyla bu tip bir katkılama yapılabilir. Si'ya büyüme sırasında In katılması örnek olarak verilebilir. Bu durumda In'un üç valans elektronu, Si'un dört valans elektronunun üçü ile kovalent bağ yapar. In'un bağlarını tamamlayabilmesi için Si atomlarının birinden bir elektron alması ve bu elektronun geldiği yerde bir hol oluşturması söz konusudur. Her katkı atomuna karşılık, valans bandında bir hol oluşur. In atomları Si'dan elektron aldığından, bunlara akseptör (alıcı) atomları denir.

Akseptör atomlarının yarıiletken içerisinde buldukları enerji seviyesine akseptör enerji seviyesi denir.  $E_a$  ile ifade edilen akseptör enerji seviyesi,

$$E_a = \left(\frac{1}{\epsilon_r}\right)^2 \left(\frac{m_h^*}{m_h}\right) E_H \quad (2.4)$$

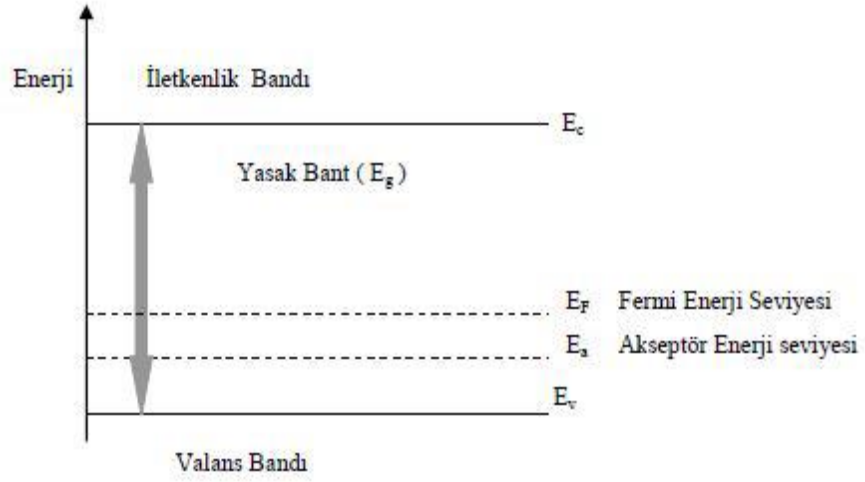
bağıntısı ile tanımlanır ve enerji bant diyagramında Şekil 2.3'teki gibi gösterilir. Donör enerji seviyesini veren (2.3) bağıntısından farklı olarak, burada  $m_h^*$  holün etkin kütleini ve  $m_h$  de holün kütleini ifade eder.



Şekil 2.3. Enerji bant diyagramında akseptör enerji seviyesinin gösterimi

Akseptör enerji seviyesi, valans bandına çok yakındır. Bu seviyede bulunan akseptör atomları, bağlarını tamamlayabilmek için valans bandından elektron alırlar. Valans bandından akseptör enerji seviyesine geçen her elektron, valans bandında bir hol oluşturmasına karşın; iletkenlik bandındaki elektron sayısı artmaz. Böylece elde edilen p-tipi yarıiletkende, çoğunluk yük taşıyıcıları holler ( $p_p$ ) ve azınlık yük taşıyıcıları da elektronlardır ( $n_p$ ). Hollerin elektriksel iletkenliğe katkısı elektronlardan daha fazladır [9].

p-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi; yasak enerji aralığının ortasından ayrılarak, valans bandına doğru kayar. Kayma miktarı, katkılanan maddenin yoğunluğuna bağlıdır. Fermi enerji seviyesi Şekil 2.12.'de gösterilmiştir.



**Şekil 2.4.** p-tipi bir yarıiletkenin enerji bant diyagramında Fermi enerji seviyesinin gösterimi

Belirli bir sıcaklıkta hem has yarıiletkenlerde, hem de katkı yarıiletkenlerde; elektron ve hol yoğunlukları çarpımı sabittir. Buna göre has yarıiletkenler için,

$$n_0 p_0 = n_i^2 \quad (2.5)$$

ve katkı yarıiletkenler için de;

$$n_n p_n = p_p n_p = n_i^2 \quad (2.6)$$

bağıntısı yazılabilir. Yarıiletkenlerde serbest yük taşıyıcılarının çarpımları sabittir, fakat toplamları sabit değildir.

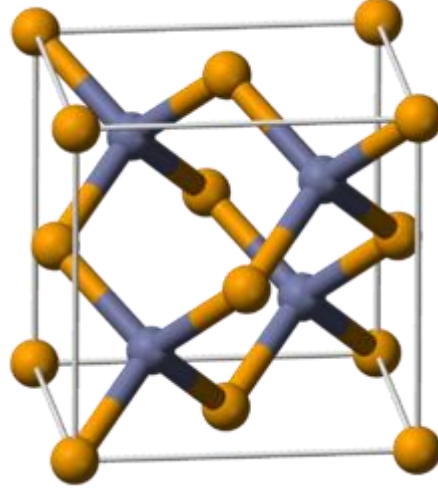
### 2.3. ZnSe

ZnSe yarıiletkeni geniş bant yapısına ve oda sıcaklığında 2,70 eV ve 10 °K'de 2,82 eV yasak enerji aralığına sahiptir. Son derece geniş iletim dalga boyu aralığı ile (21,5 µm - 0,45 µm) bir kızılötesi optik malzeme olarak kullanılır. ZnSe yarıiletkeninin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

**Çizelge 2.1.** ZnSe yarıiletkeninin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellikler	Değerler
Molar kütle	144.35 g/mol
Görünüm	açık sarı katı
Yoğunluk	5,27 g/cm <sup>3</sup>
Erime noktası	1525 °C
Suda çözünürlük	ihmal edilebilir
Kırılma indisi ( $n_D$ )	2.67 (550 nm) - 2,40 (10,6 µm)
Kristal yapısı	Kübik
Örgü sabiti	$a = 566.8$ pm
Koordinasyon geometri	Tetrahedral (Zn <sup>2+</sup> ) Tetrahedral (Se <sup>2-</sup> )

ZnSe Şekil 2.5'te gösterildiği gibi kübik kristal yapıdadır. ZnSe geniş band aralıklı II-VI grubu yarı iletken bileşiğidir. Bileşiğe n-tipi katkılama ile yarıiletken malzeme elde edilebilir. p-tipi katkılama daha zordur, ama galyumun uygun bir yöntemle katılmasıyla bu tip bir katkılama yapılabilir.



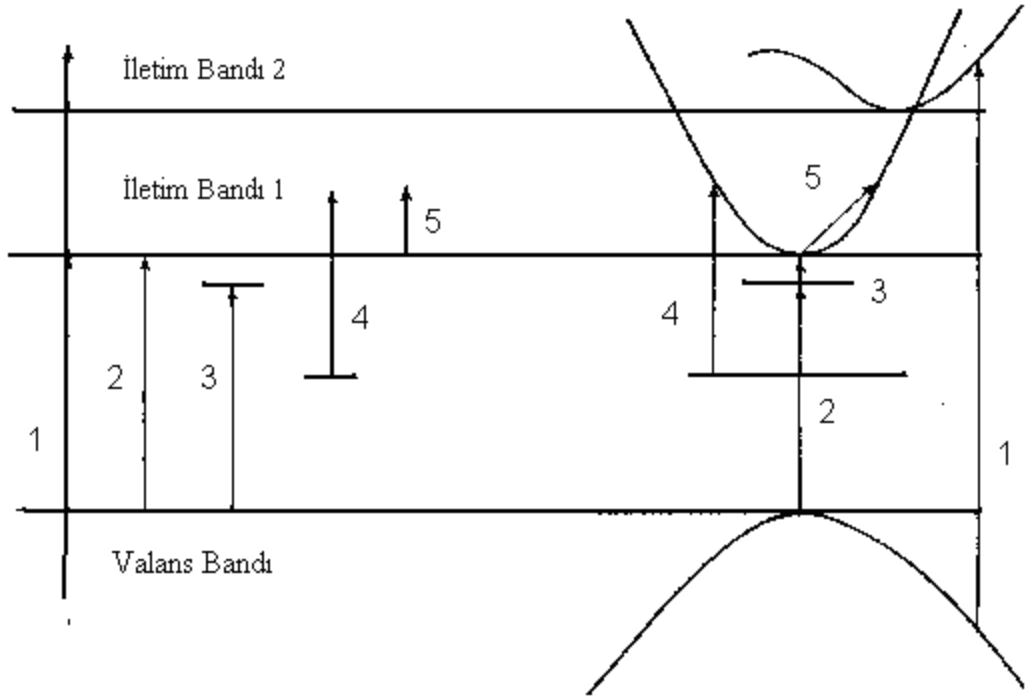
**Şekil 2.5.** ZnSe'nin kristal yapısı (koyu renkli küreler Se, açık renkli küreler Zn)

## 2.4. Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri

Işık düşürülen bir kristal katı içinde değişik optik olaylar gerçekleşir, bunlar; yansıma, soğurma, kırılma ve geçirgenliktir. Bu olaylara değişik elektronik geçişler katkıda bulunur. Yüksek enerjiden düşük enerjiye geçtikçe karşılaşılan olaylar değişiklik göstermektedir [10].

### 2.4.1. Optik Geçişler

Kristallerde gözlenen farklı optik soğurma işlemleri altı ana başlıkta toplanmaktadır. Bu olaylardan bir tanesi elektronik soğurma içermediği için üzerinde durulmayacaktır. Diğer beş elektronik soğurma işlemleri bant ve enerji-k diyagramı aracılığı ile açıklanacaktır.



**Şekil 2.6.** Flat band ve  $E(k)$ - $k$  Çizimi İçin Değişik Optik Geçişlerin Karakteristiği (Bube, 1972.a) [11]

(1) Valans bandındaki elektronun iletim bandının yüksek enerjili bir seviyesine geçişi göstermektedir. Derin geçişlerde durum perdelemesi (state screening) şeklinde adlandırılan etki görülür. Bu etki, geçişe uygun birçok grup enerji düzeylerinin bulunmasından kaynaklanır ve enerji büyüdükçe etkisi artar.

(2) Bu geçişler materyalin temel soğurma kenarından kaynaklanır. 2 geçişi bandtan banda doğrudan geçiştir. Doğrudan geçişlerde sadece foton enerjisi gereklidir. Geçişlerin dolaylı geçiş olması durumunda fonon enerjisi de gerekli olmaktadır. Doğrudan geçiş olarak adlandırılan optiksel soğurma işleminde enerji korunumu gerekir. Bu enerji korunumu

$$\hbar\omega_{pt} = E_g + \hbar^2 k_0^2 / 2m_r^* \quad (2.7)$$

şeklinde ifade edilir.  $\hbar\omega_{pt}$  foton enerjisi,  $E_g$  yasak enerji bant aralığı,  $k_0$  optiksel geçişin yapıldığı  $\vec{k}$  değeri,  $m_r^*$  indirgenmiş kütedir. İndirgenmiş kütle şu şekilde

$$\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (2.8)$$

yazılabilir. Momentum korunumu ise  $k$  dalga vektörünün korunumuna karşılık gelir. Foton momentumu ( $\Delta k$ )  $wr/c$  ya da  $\hbar\Delta k = hrv/c$  şeklindedir ve sıfır kabul edilebilecek kadar küçüktür.  $\Delta k = K_{pt} \cong 0$  olarak kabul edilir.  $K_{pt}$  foton dalga vektörüdür.  $c/r$  ışığın madde içindeki hızıdır,  $r$  ise yansıma katsayısıdır.  $\Delta k$  ile  $k_{max}$  nicelikleri Brillouin bölgesinin kıyısında karşılaştırılırsa

$$\frac{\Delta k}{k_{max}} = \frac{2r\pi/c}{\pi/a} = \frac{2raE_g}{hc} \quad (2.9)$$

ifadesi elde edilir. E – k diyagramında doğrudan geçişler valans bandından iletkenlik bandına bir dik çizgi çizilerek gösterilir. Şekil 2.5'te gösterilen 2 nolu geçiş  $k = 0$  için minimum enerji geçiştir. Eğer doğrudan geçişin geçiş olasılığı kuantum teorisi kullanılarak hesaplanırsa, karakteristik bağımlılığı;

$$\alpha^2 \propto (\hbar w_{pt} - E_g) \quad (2.10)$$

ile bulunur. Bundan dolayı  $\alpha^2$ 'nin  $\hbar w_{pt}$  ye karşı grafiği düz bir çizgi verir ve enerjiyle kesiştiği nokta  $E_g$  'yi verir. Doğrudan geçiş işlemi birinci dereceden bir işlemdir ve bu sebeple yüksek soğurma katsayısına karşılık gelir. Foton enerjisi yasak enerji bant aralığından daha büyük olduğunda soğurma katsayısı hızlı bir şekilde artar,  $10^5 - 10^6 \text{ cm}^{-1}$  aralığındadır. (3.4) denklemi  $E_g$  'den biraz büyük olan foton enerjilerinin küçük bir bölümü için geçerlidir.  $E_g$  'den büyük enerjili fotonlar için soğurma katsayısı sabit hale gelir ve küçük değişimler bantların üst üste gelmesinden ve durum yoğunluklarının değişmesinden kaynaklanır.

Valans bandından iletim bandına doğrudan optik geçişler optik soğurmayı iletim ve valans bandlarının ekstremumları  $k$  uzayındaki aynı noktada direkt geçiş yapar. Bu iki ekstremum farklı noktalarda olabilir. Böylece valans bandının en altında olan geçiş hem enerjinin hem de dalga vektörünün değişmesini gerektirir. Eğer geçiş olasılığı dolaylı geçiş için tanımlanırsa karakteristik bağımlılığı;



$$\alpha \propto \left[ \frac{\hbar\omega_{pt} + \hbar\omega_{pm} - E_g}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{pm}}{kT}\right) - 1} + \frac{(\hbar\omega_{pt} - \hbar\omega_{pm} - E_g)^2 \exp\left(\frac{\hbar\omega_{pm}}{kT}\right)}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{pm}}{kT}\right) - 1} \right] \quad (2.11)$$

şeklinde elde edilir. Burada 1. terim foton ile fononun birlikte soğurulmasına, 2. Terim ise foton soğurulmasıyla fonon yayınımına karşılık gelir.

Dolaylı geçişler için  $\alpha^{1/2} - \hbar\omega_{pt}$  grafiği çizilirse, enerji eksenini kesen iki farklı nokta elde edilir. Bu noktalar  $\hbar\omega_1$  ve  $\hbar\omega_2$ 'dir. Dolaylı bant aralığı  $E_g = (\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2)$  ile, fonon enerjisi ise  $\hbar\omega_{pm} = (\hbar\omega_2 - \hbar\omega_1)$  ile ifade edilir.

Dolaylı geçişler ikinci sıradaki işlemlerdir. Bundan dolayı direkt geçişlerdeki soğurma katsayılarından daha küçük soğurma katsayılarına sahiptirler. Dolaylı optik soğurma grafiklerinden ve fonon dağılım eğrisi yardımıyla Brillouin bölgesindeki iletkenlik bandının minimumunu belirlemek mümkündür.  $\hbar\omega_{pm}$  ve dağılım eğrisi yardımıyla  $K_{pm}$  belirlenebilir.

Eğer serbest elektronlar iletkenlik bandının en düşük enerjili durumlarını doldurursa, optik soğurma kenarı yük yoğunluğunun bir fonksiyonu olur. Böylesi bir olay safsızlık yoğunluğu çok fazla olursa meydana gelir. Bir yarıiletkenin dejenere olması Fermi enerji seviyesinin bant içinde yer alması demektir. Bundan dolayı bant içi durumların doldurulması Boltzmann kuyruğu ile değil tamamen Fermi fonksiyonu ile tanımlanmalıdır. İletkenlik bandının bu doldurulmuş hali serbest elektron modeline yaklaşır. Fermi enerji seviyesi

$$E_F = (\hbar^2/2m)(3\pi^2n)^{2/3} \quad (2.12)$$

denklemleri yardımıyla belirlenir.

Böylesi durumlarda çok küçük foton enerjisi bile elektronları valans bandından iletkenlik bandına geçirmek için yeterlidir. Bu geçişler dolaylı geçişlerdir.  $(E_F - E_C)$  serbest elektron yoğunluğu ile değiştiği için serbest elektron yoğunluğu değiştiğinde

materyalin soğurma kenarı da kayar. Bu durumda doğrudan geçişler valans bandının daha derin seviyelerinden olurken Şekil 2.5'te görüldüğü gibi dolaylı geçişler valans bandının tepesinden olmalıdır.

(3) Eğer serbest elektron-deşik çifti oluşturacak kadar enerji yoksa bu durumda bağlı elektron-deşik çifti oluşur. Bağlı elektron- deşik çiftine eksiton denir. Eksitonlar hiçbir net yüke sahip olamadan kristal boyunca enerji taşırlar. Eksitonu oluşturan elektron ve deşik termal yolla serbest elektron ve deşiğe dönüşebilir. Ya da foton yayınlıyarak yeniden birleşebilirler.

(4) Eğer kristalde kusurlar ve düzensizlikler varsa bunlar bandlar arası yasak enerji bölgesinde yeni ara geçiş seviyeleri oluştururlar. Böylelikle band aralığı enerjisinden daha küçük enerjilerde bile elektronlarla doldurulan kusur seviyelerinden iletim bandına veya valans bandından boş kusur seviyelerine elektronları uyararak mümkün olur. Her iki işlem optik soğurmanın artmasını sağlar. Foton enerjisi kusur seviyesinden iletkenlik bandına geçmek için gerekli olan enerjiden ya da valans bandından kusur seviyesine geçmek için gerekli olan enerjiden küçük olduğu zaman soğurma işlemi biter.

(5) Serbest elektron foton soğurması, aynı bantta daha yüksek enerji seviyelerine veya daha yüksek bandlara geçişe yardımcı olur. Bu işlem geniş bir foton enerjisi aralığında gerçekleşir. Bu uyarılma işlemi sırasında hem enerji hem de  $k$  (dalga vektörü) değişeceği için hem foton hem de fonon soğurulmalıdır. Ayrıca plazma rezonans soğurması da gerçekleşebilir. Bir çeşit elektron gazı gibi davranan serbest yüklerden dolayı oluşan optiksel soğurma plazma rezonans soğurması olarak bilinir [1].

#### 2.4.2. Soğurma katsayısının hesaplanması

Tek renkli ışık demetinin soğurucu özelliğe sahip örnek üzerine düşürüldüğü varsayılır ve gelen ışığın bir kısmının ilk yüzeyden ve diğer bir kısmında ışığın örnekten ayrıldığı yüzeyden yansıdığı gerçeği ihmal edilir [12]. Böylece gelen ışığın şiddeti  $I_0$  ve ortamdan geçen ışığın şiddeti  $I_T$  olmak üzere iki değere sahip olur. Örneğin çok ince olduğu varsayılırsa ışık  $\Delta x$  kalınlıktaki bölgeden geçtikten sonra gelen ışığın şiddeti  $-\Delta I$  kadar azalır, azalma ilk şiddet ve  $\Delta x$ 'e bağlıdır.

$$-\Delta I = I_T - I_0 = I_0 \alpha \Delta x \quad (2.13)$$

$\alpha$  sabiti soğurma katsayısıdır ve soğurucu ortamın ve ışığın dalgaboyunun karakteristiğini gösterir. Işığın şimdi iki ya da daha fazla ince  $\Delta x$  kalınlığındaki tabakalardan geçtiği varsayılır. Soğurma katsayısı, verilen materyalin karakteristiğini gösterecek ve gelen ışığın şiddetinden bağımsız olacaktır. Böylece  $\Delta x$  kalınlığındaki plakanın arkasına yerleştirilen ikinci plaka ile ilk plakadan geçen ışığın şiddeti biraz daha azalacaktır. Fakat buraya gelen ışık şiddeti birinciye gelenden az olacağından daha az kayıp olacaktır. Fakat mutlak kayıp az olsa da her iki tabakadan olan ışık kaybı oranı eşit olacaktır. Bu  $N$  tabaka olsa da geçerli olur.

$$\Delta I = -I_0 \alpha \Delta x \quad (2.14)$$

$$\alpha = -\frac{\Delta I}{I_0 \Delta x} \quad (2.15)$$

elde edilecektir. Burada  $\alpha$  soğurucu materyalin her birim kalınlıktan kaynaklanan azalma oranını veya soğuruculuğunu göstermektedir. Katmanları  $dx$  gibi çok küçük kalınlıklara indirgersek, ışık her katmanı geçerken soğurulan ilk ışık şiddeti oranının kesri olan  $\frac{dI}{I_0}$  oranı böylece;

$$\frac{dI}{I_0} = -\alpha dx \quad (2.16)$$

şekline gelecektir.

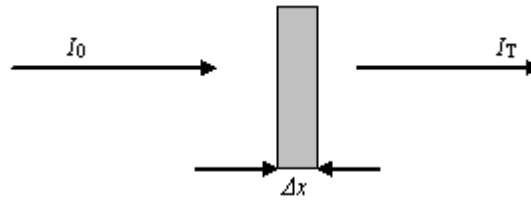
Toplam  $x$  kalınlığından geçen ışık şiddetindeki azalmayı bulmak için bu ifade,  $x = 0$  da  $I_0$  ve  $x = x$  te  $I_T$  olmak üzere integral alınır;

$$\int_{I_0}^{I_T} \frac{dI}{I} = -\alpha \int_0^x dx \quad (2.17)$$

$$\ln \left( \frac{I_T}{I_0} \right) = -\alpha x \quad (2.18)$$

$$I_T = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2.19)$$

Elde edilen bu eksponansiyel soğurma yasasıdır ve Lambert tarafından geliştirilmiştir.



**Şekil 2.7.** İnce bir tabakadaki soğurma [12]

Buradan gördüğümüz gibi soğurma için Beer- Lambert yasası;

$$\alpha = \frac{I}{I(\lambda)} \frac{dI(\lambda)}{dx} \quad (2.20)$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $I(\lambda)$  ışık şiddetini,  $x$  ortam içinde gidilen yolu ve  $\alpha$  soğurma katsayısını göstermektedir.

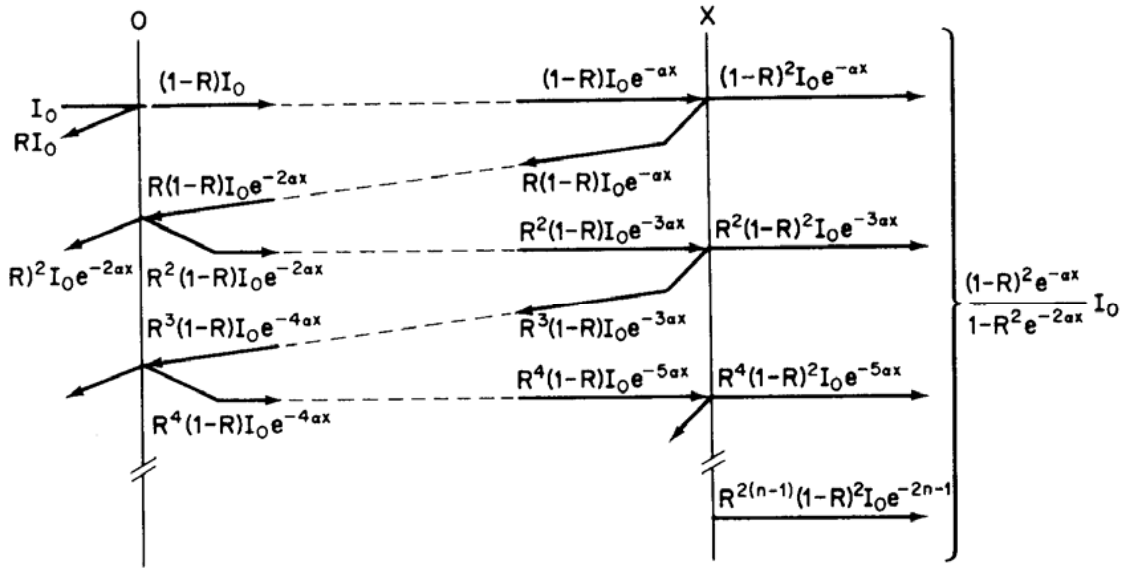
Yansıma ( $R$ );

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2 + k^2}{(n_2 + n_1)^2 + k^2} \quad (2.21)$$

şeklinde verilebilir.  $n$  ve  $k$  kırılma indisinin gerçek ve sanal kısımlarıdır. Görünür bölgede  $k$ ,  $n$ 'den çok küçük olduğundan Denklem (2.21);

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \quad (2.22)$$

şekline gelir. Toplam geçirgenliği yarıiletken (CdS, ZnS, ZnSe vb.) ince film için bulmak için şekilde gösterildiği gibi iki bölge alabiliriz.



Şekil 2.8. İnce bir filmde çok yansımali ışık geçirimi [12]

Girişim ihmal edildiği zaman  $d$  kalınlığındaki bir ince filme  $I_0$  şiddetinde tek renkli ışık düşürülürse film içine giren ışık miktarı  $I$ ;

$$I = (1 - R)I_0 \quad (2.23)$$

şeklinde yazılabilir. İkinci bölgeye ulaşan ışık şiddeti ise;

$$I = I_0(1 - R)e^{-\alpha d} \quad (2.24)$$

dır. Filmden geçen ışık miktarı;

$$I = I_0(1 - R)^2 e^{-\alpha d} \quad (2.25)$$

dır. Bu şekilde iç yansımalar devam ettirilirse yansıyan ışık miktarının her yansımada bir;

$$I = R^{2n}(1 - R)^2 I_0 e^{-(2n+1)\alpha d} \quad (2.26)$$

terimi kadar artığı görülür. Bu artış göz önüne alınırsa filmin toplam ışık geçirgenliğinin;

$$I = (1 - R)^2 I_0 e^{-\alpha d} (\sum_r R^{2n} e^{-2n\alpha d}) \quad (2.27)$$

olduğu görülür. Bu geometrik bir seridir. Böylece toplam geçirgenlik örnek tarafından yansıtılan ışık şiddetinin örnek üzerine gelen ışık şiddetine oranı şeklinde tanımlanır.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.28)$$

Bu iç yansımalar şekilde gösterildiği şekilde devam ettirilirse toplam geçirgenlik;

$$T = \frac{(1-R)^2 I_0 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (2.29)$$

şekline indirgenir. Soğurma birçok kaynakta optik yoğunluk olarak alınıyor bu değişik yoğunluk tanımlarından kaynaklanmaktadır. Optik yoğunluk;

$$\text{Optik Yoğunluk} = O.Y. = \log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (2.30)$$

şeklinde tanımlanır. Bunu geçirgenlik cinsinden yazarsak;

$$T = 10^{(-O.Y.)} \quad (2.31)$$

elde edilir ve Denklem (2.22) kullanılarak;

$$IR^2e^{-2\alpha d} + (1 - R)^2e^{-\alpha d} - T = 0 \quad (2.32)$$

şeklinde bir denklem elde ederiz. Burada  $e^{-\alpha d} = y$  ve  $e^{-2\alpha d} = y^2$  yaklaşımını kullanarak;

$$TR^2y^2 + (1 - R)^2y - T = 0 \quad (2.33)$$

ve son olarak  $\alpha$ ;

$$y = \frac{-(1 - R)^2 + \sqrt{(1 - R)^4 + 4R^2T^2}}{2TR^2} \quad (2.34)$$

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left[ \frac{(1 - R)^2 + \sqrt{(1 - R)^4 + 4R^2T^2}}{2TR^2} \right]$$

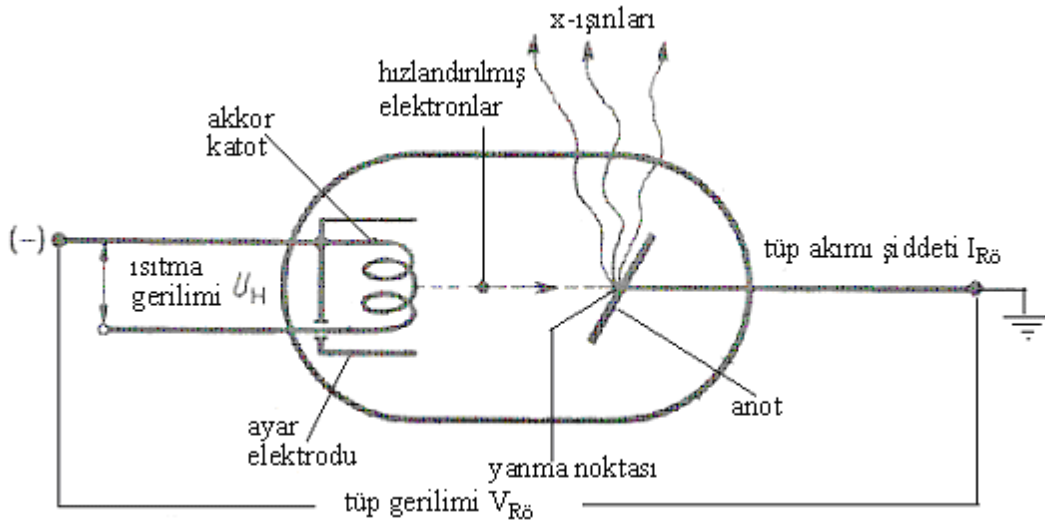
elde edilir. Böylece optik yoğunluk yardımıyla geçirgenlik belirlenebilir. Denklem (2.34) yardımıyla soğurma katsayısı hesaplanıp ve optik karakterizasyonda kullanılabilir.

## 2.5. Yarıiletkenlerin Yapısal Özellikleri

### 2.5.1. X-ışınları

#### 2.5.1.1. X-ışınlarının üretilmesi

X-ışınları, dalgaboyu yaklaşık  $1 \text{ \AA}$  olan elektromanyetik dalgalardır. X-ışınlarının dalgaboyu kristalin örgü sabitinin büyüklüğü ile hemen hemen aynı olduğu için kristal yapının analizinde kullanılır. X-ışını foton enerjisi Einstein bağıntısı  $E = h\nu$  ile verilir ( $h$  Planck sabiti,  $\nu$  frekans).  $h = 6,6 \cdot 10^{-27} \text{ erg-s}$  ve  $\lambda = 1 \text{ \AA}$  yerine yazılırsa enerji değeri  $E = 10^4 \text{ eV}$  olur. X-ışını üretiminin deneysel düzeneği Şekil 2.9'da gösterilmiştir. Vakum tüpünün katodundan yayılan elektronlar tüp içindeki büyük potansiyelle hızlandırılır. Yüksek kinetik enerjili elektronlar metalik hedefe çarparken, tüpün sonundaki anotta oluşan X-ışınları hedeften yayılır [13].



Şekil 2.9. Bir X-ışınları tüpünün şematik gösterimi [1].



### 2.5.1.2. X- ışınlarının kırınımı (XRD)

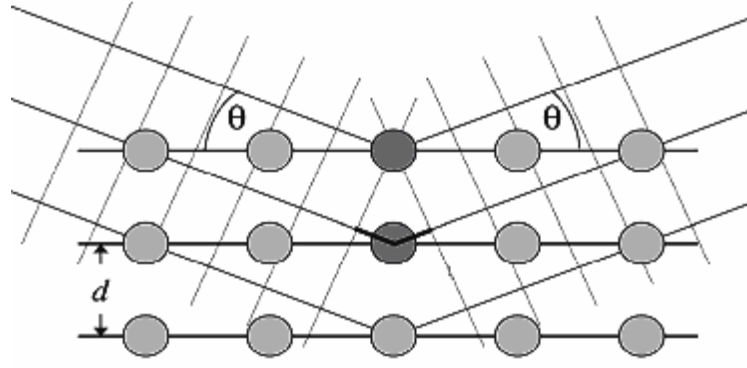
Gelen ve yansıyan ışınların kristal yüzeyinde veya içinde katettikleri yol, dalga boyunun tam katlarına eşitse kırınım meydana gelmektedir. Aksi takdirde ışınlar birbirini sönmüleyerek kaybolacaktır. Kırınım demetlerinin şiddetleri birim hücre içindeki atomların mevkilerini tayin eder ve atomların yerleri hakkında bilgi verir. Kırınım doğrultuları ise yalnız birim hücrenin şekli ve büyüklüğü ile ortaya çıkar. İlk bakışta X-ışınlarının kristalden kırınımı ile görünür ışığın aynadan yansımaları çok benzer görünmektedir. Çünkü her iki olayda da geliş açısı yansıma açısına eşit olmaktadır. Fakat kırınım ve yansıma birbirinden çok farklıdır.

Bir kristalin verdiği kırınım demeti gelen demetin yolu üzerinde bulunan bütün kristal atomlarının saçtığı ışınlar tarafından teşkil edilir. Görünür ışığın yansıması herhangi bir geliş açısında meydana gelmektedir ve bir aynadan yansıması hemen hemen yüzde yüz verimli olmaktadır. Kırınıma uğramış X-ışını demetinin şiddeti gelen demetin şiddetine nazaran çok zayıftır. Monokromatik X-ışınlarının kırınımı yalnız Bragg kanununu sağlayan özel açılarda meydana gelir [14].

Bragg kanununa göre, örgünün atomik tabakalardan yansıyan ve sonra karşılaşan ışınların güçlenme şartı

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.35)$$

şeklinde verilir. Burada  $\lambda$  kristal örgüsüne gelen x-ışınlarının dalgaboyu,  $\theta$  x-ışınları ile örgünün yüzeyi arasındaki açı,  $d$  kristaldeki atomlar arası mesafe ve  $n$  yansıma derecesini göstermektedir (Şekil 2.10).



**Şekil 2.10.** Bir kristalde x-ışını kırınımı [15]

Bragg yasasını iki şekilde kullanmak mümkündür:

1- Dalga boyu bilinen bir monokromatik X-ışını kullanarak bilinmeyen bir numunedeki kırınım meydana getirmek,  $\theta$  açılarını ölçmek suretiyle bilinmeyen düzlemler arası mesafeyi hesaplamak ve malzemenin kristal yapısı hakkında bilgi sahibi olmak.

2- Bilinen bir kristalden ve bilinmeyen bir malzemeden gelen X-ışınlarını geçirmek suretiyle belli açılarda kırınım uğrayan dalga boyunu saptamak ve bu sayede bilinmeyen numunedeki elementlerin kalitatif veya kantitatif analizlerini gerçekleştirmek [14].

### **2.5.2. Fotolüminesans (PL)**

Fotolüminesans, malzemenin dış bir ışık kaynağı ile uyarılması ile sebep olunan denge dışı durum neticesinde yayınlanan optik radyasyondur. Fotolüminesans (PL), yarıiletkenlerde kirlilikleri belirleyen ve malzemeye zarar vermeyen bir tekniktir. Özellikle sıg seviye kirliliklerini bulmak için uygun olmasına rağmen derin seviye kirlilikleri için de uygulanabilir. PL ile kirliliklerin tanımlanması kolaydır fakat kirliliklerin konsantrasyonunu ölçmek zordur. Yarıiletkendeki kirlilikler sadece ışımalı rekombinasyon (yeniden birleşim) yaptığında belirlenebilir [14].

## 2.6. Yarıiletkenlerin Elektriksel Özellikleri

Elektriksel iletkenlik, elektriksel özdirencin tersidir. Birim elektrik alan başına akım yoğunluğu olarak tanımlanan elektriksel iletkenlik  $\sigma$ ,

$$\sigma = \frac{|\vec{J}|}{|\vec{E}|} = \frac{J}{E} \quad (2.36)$$

bağıntısı ile verilir. Burada  $J$  akım yoğunluğunu,  $E$  ise elektrik alanın değerini gösterir. İletkenlik, serbest yüklerin madde içerisindeki hareketinin bir ölçüsü olduğundan; serbest yüklerin hareketliliği, yani mobiliteleri özdirenci etkileyen bir parametredir. Mobilite, yüklü bir taneciğin birim elektrik alan başına kazandığı hıza denir. Hızı  $v$  olan bir tanecik, şiddeti  $E$  olan bir elektrik alanın etkisi altındaysa; mobilitesi  $\mu$ ,

$$\mu = \frac{|\vec{v}|}{|\vec{E}|} = \frac{v}{E} \quad (2.37)$$

bağıntısı ile ifade edilir. Mobilitenin birimi  $m^2/Vs$ 'dir. Bu tanıma göre elektronların ve hollerin mobilitelerini ayrı ayrı yazmak mümkündür. Mobilite tanımına göre  $\mu_e$  elektronların mobilitesi,

$$\mu_e = \frac{|\vec{v}_e|}{|\vec{E}|} = \frac{v_e}{E} \quad (2.38)$$

ve hollerin mobilitesi  $\mu_h$ ,

$$\mu_h = \frac{|\vec{v}_h|}{|\vec{E}|} = \frac{v_h}{E} \quad (2.39)$$

bağıntısı ile verilir. (2.38) bağıntısındaki  $\vec{v}_e$  elektronların hızını, (2.39) bağıntısındaki  $\vec{v}_h$  ise hollerin hızını göstermektedir. Toplam mobilite, elektronların ve hollerin mobiliteleri toplamına eşit olduğuna göre,

$$\mu = \mu_e + \mu_h = \frac{v_e}{E} + \frac{v_h}{E} \quad (2.40)$$

bağıntısına eşit olur [16].

Bir yarıiletkene elektrik alan uygulandığında, serbest yükler belirli hızlarla sürüklenmeye başlar. Böylece yarıiletkende bir sürüklenme akımı oluşur. Yarıiletkene uygulanan elektrik alan  $\vec{E}$  ise;  $\vec{J}$  ile ifade edilen toplam akım yoğunluğu, elektronların oluşturduğu  $\vec{J}_e$  akım yoğunluğu ile hollerin oluşturduğu  $\vec{J}_h$  akım yoğunluğunun toplamıdır. Buna göre toplam akım yoğunluğu,

$$\vec{J} = \vec{J}_e + \vec{J}_h = -qn\vec{v}_e + qp\vec{v}_h \quad (2.41)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;  $-q, n$  ve  $\vec{v}_e$  sırasıyla, elektronların yükleri, yoğunlukları ve sürüklenme hızlarıdır. Benzer şekilde;  $q, p$  ve  $\vec{v}_h$  sırasıyla hollerin yükleri, yoğunlukları ve sürüklenme hızlarıdır.

Elektronların ve hollerin mobilite bağıntılarından yola çıkılarak, elektronların ve hollerin sürüklenme hızlarını veren bağıntılara ulaşmak mümkündür. Buna göre, elektronların sürüklenme hızı,

$$\mu_e = \frac{v_e}{E} \Rightarrow v_e = \mu_e E \quad (2.42)$$

ve hollerin sürüklenme hızı,

$$\mu_h = \frac{v_h}{E} \Rightarrow v_h = \mu_h E \quad (2.43)$$

bağıntısı ile verilir. (2.42) ve (2.43) bağıntıları, (2.41) bağıntısında  $\vec{v}_e$  ve  $\vec{v}_h$  yerine konulursa akım yoğunluğu,

$$\vec{J} = \vec{J}_e + \vec{J}_h = q(n\mu_e + p\mu_h)\vec{E} \quad (2.44)$$

bağıntısı ile ifade edilir. Bu bağıntı, (2.36) bağıntısında  $J$  yerine konulursa, yarıiletkenin iletkenliği için,

$$\sigma = q(n\mu_e + p\mu_h) \quad (2.45)$$

bağıntısına ulaşılır. Görüldüğü gibi bir yarıiletkenin iletkenliği, yük taşıyıcılarının yoğunluklarına ve mobilitelerine bağlıdır. Has bir yarıiletkende, elektron yoğunluğu hol yoğunluğuna eşit olduğundan elektriksel iletkenlik  $\sigma_i$ ,

$$\sigma_i = qn_i(\mu_e + \mu_h) \quad (2.46)$$

bağıntısına eşit olur. Has bir yarıiletkendeki toplam taşıyıcı yoğunluğu  $n_i$ , sıcaklığın fonksiyonu olarak;

$$n_i(T) = 2 \left( \frac{2\pi(\mu_e^* + \mu_h^*)^{1/2} kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-E_g/2kT} \quad (2.47)$$

bağıntısı ile verilir. Burada,  $\mu_e^*$  ve  $\mu_h^*$  sırasıyla; elektronların ve hollerin etkin kütleleri,  $k$  Boltzmann sabiti,  $h$  Planck sabiti,  $E_g$  ise yarıiletkenin yasak enerji aralığıdır. (2.47) bağıntısı, (2.46) bağıntısında  $n_i$  yerine yazıldığında has yarıiletkenlerin iletkenliği için,

$$\sigma_i = 2q(\mu_e + \mu_h) \left( \frac{2\pi(\mu_e^* + \mu_h^*)^{1/2} kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-E_g/2kT} \quad (2.48)$$

bağıntısı elde edilir [9]. (2.48) bağıntısına göre bir yarıiletkenin özdirenci  $\rho$  için,

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{q(n\mu_e + p\mu_h)} \quad (2.49)$$

bağıntısı bulunur. Yarıiletken n-tipi ise elektron yoğunluğu hol yoğunluğundan çok çok büyük olacağından ( $n \gg p$ ), (2.49) bağıntısındaki  $p\mu_h$  ifadesi ihmal edilir. Böylece n-tipi bir yarıiletken için özdirenç bağıntısı,

$$\rho = \frac{1}{qn\mu_e} \quad (2.50)$$

ile ifade edilir. p-tipi yarıiletkenlerde ise hol yoğunluğu elektron yoğunluğundan çok çok büyük olacağından ( $p \gg n$ ), (2.49) bağıntısındaki  $n\mu_e$  ifadesi ihmal edilir. Bu durumda da p-tipi bir yarıiletken için öz direnç bağıntısı,

$$\rho = \frac{1}{qn\mu_n} \quad (2.51)$$

olarak verilir [9].

## 2.7. İnce Film Büyütme Teknikleri

Yarıiletken ince filmleri elde etmek için kullanılan yöntemler arasında;

- Fiziksel Buhar Biriktirme Tekniği (PVD)
- Kimyasal Buhar Biriktirme Tekniği (CVD)
- Atmalı Katodik Vakum Ark Depolama Sistemi (PFCVAD)
- SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) Tekniği
- Kimyasal Büyütme Yöntemi
- Elektrokimyasal Büyütme Yöntemi

gibi birçok yöntem vardır.

## 2.8. Elektrokimyasal Büyütme Yöntemi

Elektro büyütme bir elektrolitik çözeltiden metal iyonlarının katot üzerinde indirgenerek depolanması olayıdır. Elektrokimyasal büyütme yöntemi, elektrokimyasal mikro fabrikasyon diye genelleştirilebilecek bir dizi işlem grubundan biridir. Elektrokimyasal mikro fabrikasyon, kendisine alternatif diğer teknolojiler üzerine bazı avantajlara sahiptir.

19. yüzyılın ortalarında, elektrolizle şekillendirme banknotlar için yazma düzlemlerinin üretimi için uygulanıyordu. Elektrokimyasal teknoloji elektronik endüstrisine düşük sonlu yazı devre tahtaları uygulamaları için 50 yıl önce girdi. Elektrokimyasal büyütme yöntemi, sert magnetik maddelerin üretilmesi için çok uygun bir yöntemdir. CoNi, CoNiP, CoW, CoWP, CoMnP, CoPtP ve CoP gibi teknolojik uygulamaya sahip

magnetik maddelerin yapımında kullanılır. Bu yüzden mikro sistem ve elektronik endüstrisinde hızla artan bir şekilde kullanılmaktadır [1]. Elektro büyütme oluşturulan banyo kompozisyonu, pH, akım yoğunluğu, sıcaklık, çalkalama gibi parametreler magnetik özellikleri değiştirebilir. Elektrokimyasal mikrofabrikasyon teknolojisinin ucuzluk avantajı ve yüksek bir doğruluk oranıyla yapılabilmesi nedeniyle, elektronik ve mikro sistem endüstrisinde artan bir şekilde gittikçe rol oynamaktadır [17].

Bugün elektrokimyasal teknoloji geniş bir şekilde ileri mikro elektronik makinelerin yapımında kullanılmaktadır. Bakır çipler dâhil, yüksek uç kaplamaları ve iç bağlantılar, ince film magnetik kafalar ve mikro-elektro-mekanik sistemler yapılmaktadır [1].

Elektrokimyasal mikro fabrikasyon işlemlerinin temel prensiplerinin (akım dağılımı, kütle transferi, elektrot kinetikleri, büyütme oranları, asitlik dereceleri, elektro depolamanın yapıldığı altlık özellikleri) teorik olarak anlaşılması ve aynı zamanda madde bilimi ve mühendislik, deneysel ve teorik aletleri elektrokimyasal bir şekilde üretilen maddelerin özellikleriyle ilişkilendirilmesine izin vermesidir. Elektrokimyasal mikro fabrikasyon teknolojisinin ucuzluk avantajı ve yüksek bir kesinlik oranıyla başarılabilmesi sayesinde, elektronik ve mikro sistem endüstrisinde artan bir şekilde rol oynayacağı bilinmektedir. Ek olarak elektro büyütme işlemi çevre dostu olarak israfı minimize etme açısından tercih edilmektedir. Etkili bir elektrokimyasal büyütme sisteminin gelişmesi, elektrot yüzeyinde arzulanan akım dağılımı ve kütle transferini sağlayan bir tasarımın dikkatlice dizayn ve üretimini gerektirir. Elektro büyütmenin en önemli aşamasında arzu edilen filmin üretilebilmesini sağlayacak elektrolit kompozisyonunun oluşturulması gelir. Çok çeşitli elektrokimyasal büyütme sistemleri mevcuttur. Bunların en çok kullanılanlarından bazıları; kanal akışlı, elektrolitik jet, yarılmış jet, çok ağızlı sistemlerdir. Numune yönlendirme, filtreleme koşulları, elektriksel kontak, elektrolitin ısıtılması, kararlı durum banyo kontrolü elektro-büyütme aleti dizayn ederken hesaba katılması gereken önemli ayrıntılardır. Asit baz ve tuzların sudaki çözeltilerine elektrolit denir. Elektrolitler elektriği ileten ortamlardır. Elektrolit içerisinde cereyan eden olaylara elektrot reaksiyonları adı verilir. Elektrot reaksiyonlarının metallerin yüzey işlemlerinde önemli bir rolü vardır. Bu reaksiyonların kullanıldıkları alanlar;

- Bir metalin yüzeyinin doğasını kontrol etme, örneğin büyütülen metalin tabakaları farklı şekillerde, elektronik veya mühendislik özelliklerinde olabilir. Bir oksit veya diğer bir inorganik bileşen anodize edilmiş yeni fiziksel özellikleri olan ürün elde edilmesine yarar.

- Metallerin yeniden kullanıma hazırlanması için tamiri veya temizlenmesi, istenmeyen bir oksit filmin kaldırılması veya mikron boyutta aşındırma yapılmasını sağlar.

- Uygun ve kontrollü bir kaynak sağlayarak elektro büyütme banyosundaki çözülmemiş metal seviyesinin korunmasına yardım eder.

- Seçici bir şekilde iç parçalarından metali açık devre çözültisi veya anodik yolla kaldırarak bakır kaplı yolların oluşturulmasında kullanılır.

- Aşınan veya oksitlenen parçaların yeniden üretilmesinde kullanılır.

Elektrokimyasal büyütme hücresinin temel parçaları bir elektrolitle kontak kurabilen bir anot ve bir katottur. Katotta, elektron kazanımı ile reaksiyona giren maddenin indirgenmesi gerçekleşir. Diğer bir deyişle elektronlar katottan maddeye elektrolit içinde transfer olurlar. Anotta, elektron kaybıyla reaksiyona giren maddenin oksidasyonu söz konusudur. Elektronlar elektrolit içinde anoda doğru transfer olurlar. Her iki elektrotta etkili elektron ileticisi ve genelde metal olmalıdır. Karbon, özel seramikler, iletken polimerler ve yarı iletkenlerde olabilir [18].

## **2.9. Elektrokimya**

Elektrokimya, elektriksel ve kimyasal etkilerin karşılıklı etkileşimiyle ilgilenen kimyanın bir dalıdır. Bu alan kimyasal reaksiyonlarla elektrik enerjisinin üretimi ve elektrik akımının geçişiyle ortaya çıkan kimyasal değişiklerin çalışmasından söz etmektedir.

Elektrokimyasal sistemlerde, kimyasal fazlar arasındaki ara yüzey, örneğin elektronik iletken (elektrot) ve iyonik iletken (elektrolitik) arasında yükün geçişiyle etkilenen faktörler ve prosesler ile ilişkilendirilmektedir.



### 2.9.1. Elektrotlar

Üç elektrotlu sistemlerde; referans elektrot, çalışma elektrodu ve karşıt elektrot olmak üzere üç elektrot mevcuttur.

**Referans elektrotlar:** Referans elektrotlar, yarı hücre potansiyeli sabit, çalışılan çözeltinin bileşiminden bağımsız ve potansiyel değeri bilinen elektrotlardır. Referans elektrot, çalışma elektrotunun potansiyelini belirlemede kullanılır, reaksiyon ile hiçbir ilgisi yoktur. İndirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin tam olarak belirlenebilmesi, bağlantılardaki ve çözelti içindeki potansiyel kaybının ve ayrıca çözelti direncinin giderilmesi için referans elektrot kullanılmalıdır.

**Standart hidrojen elektrot (SHE):** Standart Hidrojen Elektrot alışılmış analitik çalışmalarda nadiren kullanılır, fakat yarı reaksiyonlar için standart durum potansiyellerini tayin etmek için referans elektrot kullanılması önemlidir.

**Doymuş kalomel elektrot:** Yaygın olarak kullanılan referans elektrot doymuş kalomel elektrot (saturated calomel elektrot, SCE) dur.



SCE' nin potansiyeli SHE' ye göre 0,242 V dur.

**Gümüş-gümüş klorür (Ag/AgCl) elektrot:** Diğer bir referans elektrot gümüş-gümüş klorür elektrottur ve potansiyeli SHE'ye göre 0,197 V'dur. Literatürde 'Ag/AgCl' referans elektrodu potansiyel belirlemede yaygın olarak kullanılır [14].

**Çalışma ve karşıt elektrotlar:** Elektrokimyasal reaksiyon, çalışma elektrotunda gerçekleşir. Elektron transferi nedeniyle çalışma elektrotundaki elektriksel akım faradayik akım olarak ifade edilir. Karşıt elektrot çalışma elektrotundaki faradayik prosesi dengede tutmak için karşı yönde elektron transferi ile potansiyostatik devrede yer alır. Karşıt elektrottaki prosesle ilgilenilmez ve çoğu deneyde karşıt elektrotta

elektrolit türlerinden kaynaklanan küçük bir akım gözlenir. Ancak bu akım çalışma elektrotundaki prosesi etkilemez [14].

## **2.9.2. Elektriksel çift tabaka**

### **2.9.2.a. Faradayik ve faradayik olmayan yöntemler**

Faradayik ve faradayik olmayan proses tipleri elektrotta meydana gelir. Faradayik proses metal-çözelti arayüzeyinden geçen yüklerin tartışıldığı benzer reaksiyonlardan oluşur. Elektron geçişi yükseltgenme veya indirgenmenin meydana gelmesine sebep olur. Bu gibi reaksiyonlar Faraday Kanunu (akımın akışı geçen yükün miktarıyla orantılıdır) ile kontrol edilir, ve bu faradayik proses olarak adlandırılır. Meydana gelen faradayik prosesdeki elektrotlar çoğu kez yük-transfer elektrotu olarak adlandırılır. Bununla birlikte, yüzeye tutunma (adsorption) ve sıyrılma (desorption) meydana gelebilir ve elektrot-çözelti arayüzeyinin yapısı çözelti bileşiği veya potansiyel değişimiyle değişebilir. Bu prosesler nonfaradayik proses olarak adlandırılır. Yük arayüzeyde geçmemesine rağmen harici akımlar potansiyel, elektrot alanı veya çözelti bileşeni değiştiğinde akabilir. Hem faradayik hem de faradayik olmayan proses elektrot reaksiyonu olurken meydana gelir. Elektrot reaksiyonlarının araştırılmasında, genellikle Faradayik proses ile çalışılsa da, yük geçişi ve söz konusu reaksiyonlarla ilgili bilgi elde edebilmek için elektrokimyasal datalar kullanılarak, faradayik olmayan proseslerin de dikkate alınmasına ihtiyaç vardır [14].

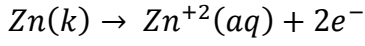
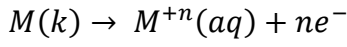
### **2.9.2.b. Çözelti-elektrot arayüzeyinin yapısı**

Bir metal elektrot elektrolit çözeltisine daldırılır ve yüzeyi elektriksel olarak yüklenirse; temas halinde bulunduğu çözültide elektrotta yakın olan zıt yüklü iyonlar çekilirken, benzer yüklü iyonlar itilir. Böylece iki fazın temas yüzeyinde pozitif ve negatif yükler oluşur ve arayüzeyde bir gerilim farkı meydana gelir. Ters işaretli bu yüklerin arayüzeyin iki tarafında birikmesiyle oluşan tabakaya Elektriksel Çift Tabaka denir.

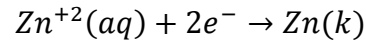
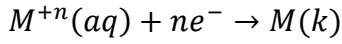
### 2.9.3. Reaksiyonlar

Reaksiyonlar farklı türler arasında elektron alış- verişi ile gerçekleşir. Hücre içinde iki tür reaksiyon meydana gelebilir.

Yükseltgenme reaksiyonları: Yükseltgenme reaksiyonları bir türün elektron kaybederek çözeltiliye iyon olarak geçmesidir. Bu durumda yükseltgenme reaksiyonu şu şekilde ifade edilebilir.

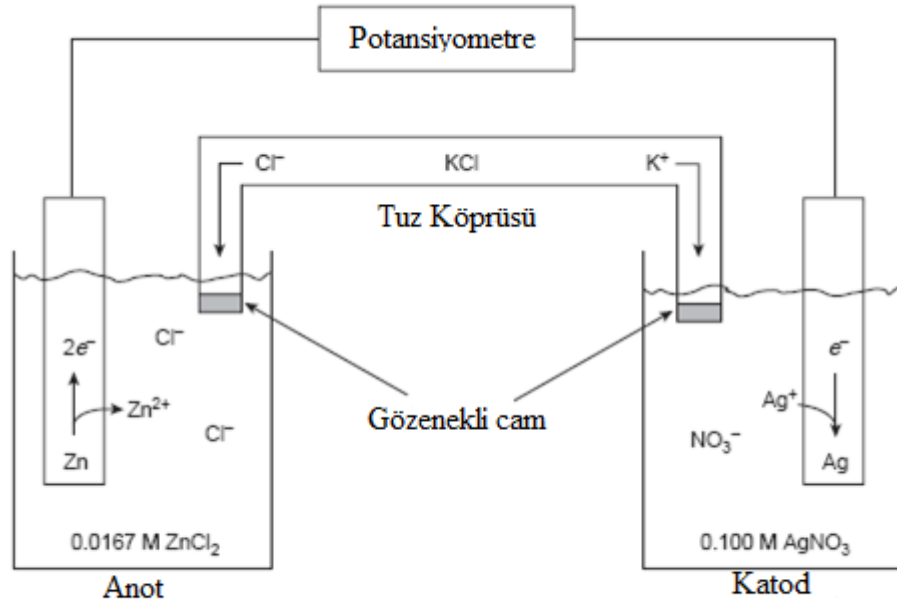


İndirgenme reaksiyonları: Çözeltideki iyonların elektrotla çarpışarak elektron kazanması sonucu elektrot üzerine o türün birikmesi şeklindeki reaksiyon indirgenme reaksiyonudur.



### 2.9.4. Elektrokimyasal hücreler

Faradayik akımlar akan elektrokimyasal hücreler galvanik veya elektrolitik hücreler olarak sınıflandırılır. Galvanik hücre iletkenle harici olarak bağlanmış elektrotlarda kendiliğinden meydana gelen reaksiyonların olduğu hücredir (Şekil 2.11). Bu hücreler kimyasal enerjiyi elektriksel enerjiye dönüştürmede kullanılır.



**Şekil 2.11.** Elektrokimyasal hücreler

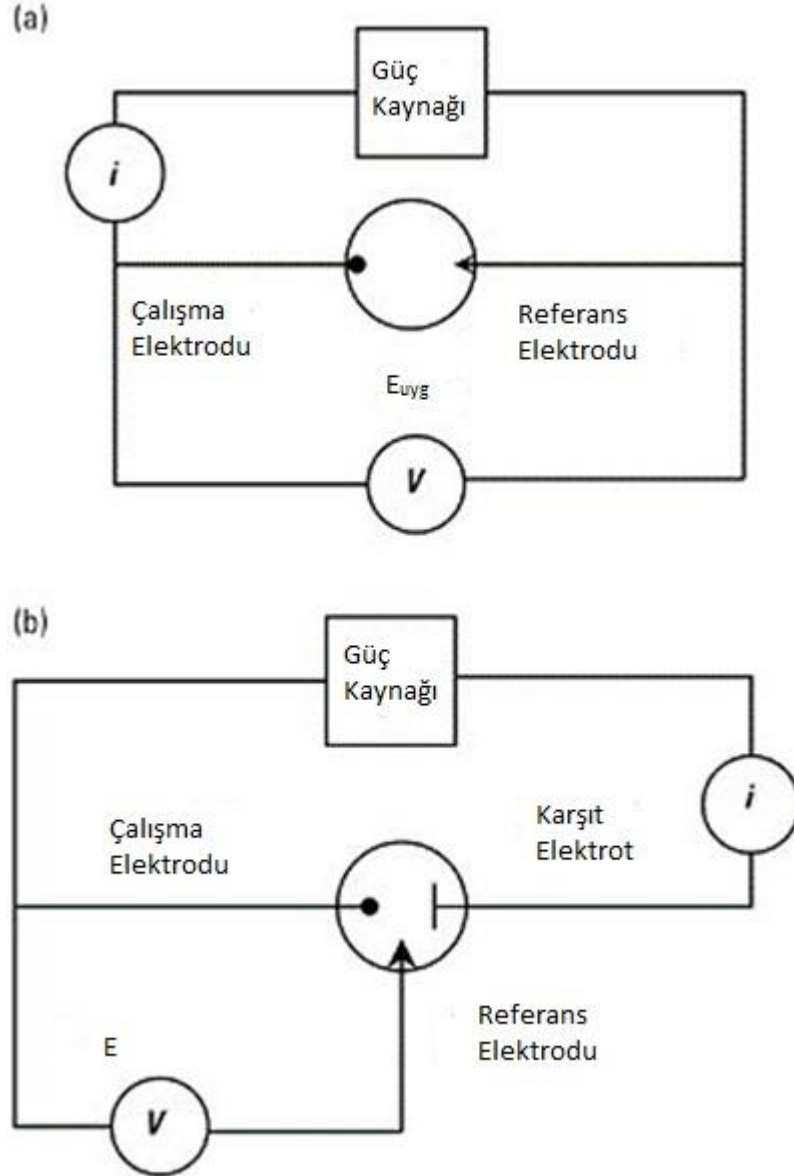
Elektrolitik hücrede hücrenin açık-devre potansiyelinden başka harici voltaj yüklenmesiyle oluşan reaksiyonlar meydana gelir. Bu hücrelerde elektrik enerjisinin harcanmasıyla meydana gelen kimyasal reaksiyonlar üzerinde çalışılır. İncelenen hücrede, indirgenmenin meydana geldiği elektrot katot, yükseltgenmenin meydana geldiği elektrot anot olarak ifade edilir. Elektrottan çözelti arayüzeyine geçen elektronlarla oluşan akım “katodik akım”dır, çözülden elektrot içindeki türlere olan elektron akışı da “anodik akım”dır. Elektrolitik hücrede katot anoda göre negatiftir; fakat galvanik hücrede katot anoda göre pozitifdir [14].

Elektrokimyasal hücreler elektrot sayısına göre ikiye ayrılır. İki elektrotlu ve Üç elektrotlu elektrokimyasal hücreler.

1. İki Elektrotlu Elektrokimyasal Hücreler: Bu tip hücrelerde referans elektrot ve çalışma elektrodu bulunur. Akım bu elektrotlar arasında uygulanır ve potansiyel fark ikisi arasındaki potansiyel farkıdır (Şekil 2.12(a)).

2. Üç Elektrotlu Elektrokimyasal Hücreler: Hücrede çalışma elektrotu, karşıt elektrot ve referans elektrot olmak üzere üç elektrot vardır. Bu tip hücrede potansiyel çalışma

elektrodu ile referans elektrot arasında ölçülür ve akımda çalışma elektrotuyla karşıt elektrot arasından okunur (Şekil 2.12(b)).



Şekil 2.12. (a) İki elektrotlu hücre ve (b) Üç elektrotlu hücre

### 2.9.5. Elektrot reaksiyonunun hızına etki eden değişkenler

Elektrokimyasal davranışların araştırılması elektrokimyasal hücrenin değişkenlerini sabit tutmayı ve başka değişkenleri (genellikle akım, potansiyel veya konsantrasyon) yani kontrol edilen değişkenlerdeki değişimleri gözlemeyi kapsar. Örneğin, potansiyometrik deneylerde,  $i = 0$  ve  $V$ ,  $C$  (kapasitans)'nin bir fonksiyonu olarak

belirlenir. Deneylerde akım akışı yokken, net faradayik reaksiyon meydana gelmez ve potansiyel sistemin termodinamik özellikleriyle yönlendirilir (fakat her zaman değil). Birçok değişken (elektrot alanı, kütle transferi ve elektrot geometrisi) potansiyeli doğrudan etkilemez [14].

### **2.9.6. Potansiyostat**

Potansiyostat olarak adlandırılan elektrokimyasal analiz cihazı, referans elektrotu karşı çalışma elektrotunun potansiyelini ayarlayan ve özellikle potansiyel kontrollü elektroliz için kullanılan elektronik bir aygıttır.

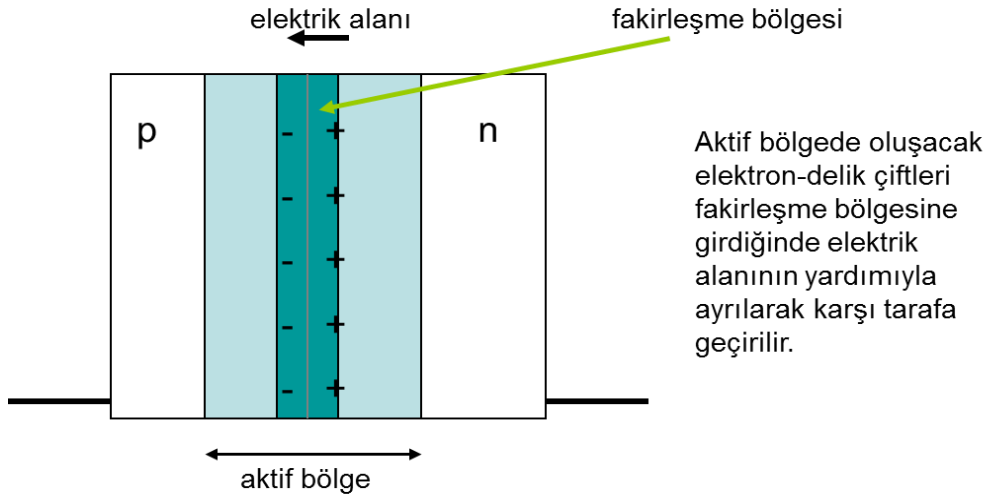
Elektrokimyasal hücrede, potansiyelleri zamanla doğrusal bir şekilde değişen ve iletken tuz içeren çözelti içine daldırılmış çalışma, karşıt ve referans elektrot olmak üzere üç elektrot bulunmaktadır. Sinyal kaynağı, integrasyon devrelerine benzer doğrusal taramalı potansiyel üreticidir. Kaynaktan gelen çıkış sinyali bir potansiyostatik devreye beslenir. Yani sinyal ilk olarak potansiyel kontrol devresine gelir. Referans elektrot içeren kontrol devresinin giriş direnci o kadar büyüktür ki ( $>10^{11}\Omega$ ), devreden hemen hemen hiç akım geçmez. Böylece, kaynaktan gelen akımın tamamı karşıt elektrottan çalışma elektrotuna taşınır. Potansiyostatta hücrenin çalışma elektrotuna bir akım ölçme devresi, referans elektrotu ise bir potansiyel izleyicisi bağlanmıştır. Potansiyel izleyicisi, hücreden hiçbir akım geçmeden referans elektrotun potansiyelini sürekli olarak gösterir. Ayrıca, kontrol devresi, çalışma elektrotu ve referans elektrot arasındaki potansiyelin doğrusal gerilim üreticinin çıkış potansiyeline eşit olmasını sağlamak için bu akımı ayarlar. Oluşan akım, potansiyele dönüştürülür. Ölçülen potansiyel, çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasındaki potansiyel değil, çalışma ile referans elektrot arasındaki potansiyeldir. Çalışma elektrotu, deney işlemi boyunca bilinen gerçek potansiyelindedir. Sonuç olarak bu potansiyel zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir [14].

### **2.10. p-n Eklemleri**

p-n eklemleri, tüm yarı iletken düzeneklerin (diyot, transistör, güneş pili vs.) temel yapısıdır.

Saf yarıiletkenlerin; akseptör (alıcı) atomlarıyla katkılanması sonucu p-tipi yarıiletkenler, donör (verici) atomlarıyla katkılanması sonucu n-tipi yarıiletkenler elde edilir. p-n eklemi teorik olarak p-tipi bir yarıiletkenle n-tipi bir yarıiletkenin birleştirilmesinden oluşur. Fakat p-tipi ve n-tipi yarıiletken maddelerin ayrı ayrı üretilip, sonra bunların birbirine yapıştırılmasıyla elde edilemez. p-n eklemi, kristalin büyütülmesi sırasında p-tipi ve n-tipi bölgeleri arasında oluşturulur. Basit bir p-n eklemi, uygun şartlar altında n-tipi bir yarıiletken içerisinde oluşturulacak p-tipi bir bölgeyle veya p-tipi bir yarıiletken içerisinde oluşturulacak n-tipi bir bölgeyle elde edilir.

p-n eklemi, bir yarıiletkenin iletkenliğinin bir tipten başka bir tipe değiştiği bölgedir. p-tipi bölge, n-tipi bölge ve bunların arasında yer alan p-n eklem bölgesi olmak üzere üç ayrı yarıiletken bölgesinden oluşur. p-n eklem bölgesinde hareketli yükler bulunmaz. Hareketli yük taşıyıcılarını azaltan bu bölgeye fakirleşme bölgesi denir (Şekil 2.13).



Şekil 2.13. p-n eklemde elektrik alan oluşumunun gösterimi

p-n eklemine oluşturulmasından termal dengeye ulaşmaya kadar, eklem bölgesinde meydana gelen elektriksel olaylar p-n eklemelerinin elektrostatikini oluşturur.

p-n eklemeleri incelenirken, p-tipi bir yarıiletkenle n-tipi bir yarıiletkenin fiziksel olarak birbirine eklendiği düşünülür. p-n eklemi oluşturulduğunda; temas bölgesinin yakınındaki serbest yükler, yoğunluklarının küçük olduğu bölgeye doğru hareket ederler. n-tipi bölgesinin çoğunluk yük taşıyıcıları olan serbest elektronlar p-tipi

bölgesine, p-tipi bölgesinin çoğunluk yük taşıyıcıları olan serbest holler n-tipi bölgesine geçerler. Bu geçişin sonucu olarak, eklem her iki tarafındaki atomlar iyonlaşırlar. Eklem p-tipi bölgesi negatif, n-tipi bölgesi pozitif yüklenir. Çoğunluk yük taşıyıcılarının yoğunluklarının az olduğu bölgeye doğru olan geçişleri, p-tipi ve n-tipi bölgeleri arasında termodinamik bir denge kuruluncaya kadar devam eder. Her iki bölgenin Fermi enerji seviyeleri aynı olduğunda yük geçişi durur ve eklem çevresinde bir elektrik alan oluşur. Bu elektrik alanın yönü, Şekil 2.13'te görüldüğü gibi n-tipi bölgeden p-tipi bölgeye doğru olurken, büyüklüğü kullanılan yarıiletkenlere ve bunların katkılanmalarına bağlı olarak değişir.

p-n eklemının oluşumu sırasında iyonlaşan donör ve akseptör atomları arasında kontak (temas veya difüzyon) potansiyeli denilen bir potansiyel farkı meydana gelir. Kontak potansiyelini meydana getiren yükler sabit olduğu için kontak potansiyeli ortadan kaldırılamaz. Bu potansiyel farkı, p-tipi bölgeden n-tipi bölgeye geçecek holler ve n-tipi bölgeden p-tipi bölgeye geçecek elektronlar için bir potansiyel duvarı oluşturur. Bununla birlikte kontak potansiyel farkı, p-n eklemının her iki tarafındaki azınlık yük taşıyıcılarının karşı bölgeye geçmesini sağlar. Bu şekilde n-tipi bölgedeki holler p-tipi bölgeye, p-tipi bölgedeki elektronlar n-tipi bölgeye geçerek sürüklenme akımlarını oluştururlar.

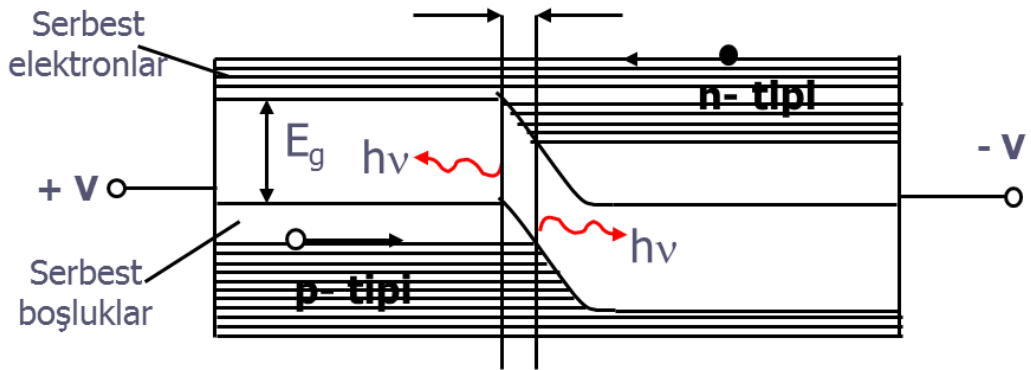
p-n ekleminde çoğunluk yük taşıyıcılarının oluşturduğu difüzyon akımları, azınlık yük taşıyıcılarının oluşturduğu sürüklenme akımları ile dengelenir. p-n eklemındaki temas potansiyel farkı, bir voltaj kaynağı değildir. Bu yüzden p-n ekleminden bir akım geçmesini sağlayamaz. Eğer temas potansiyel farkı bir voltaj kaynağı olsaydı; p-tipi bölgeden n-tipi bölgeye doğru bir akım geçerdi. Bunun için çoğunluk yük taşıyıcılarının bölgeler arasındaki potansiyel duvarını aşmaları gerekirdi. Fakat bu durumda p-n eklemının hiçbir zaman denge durumuna gelmemesi gerekirdi. Ayrıca herhangi bir akımın varlığında, p-n eklemi kısa devre yapıldığında; omik kontakın iç direncinden dolayı ısınması beklenir. Ne var ki yapılan deneylerde, omik kontakın ısınması sonucu devreden herhangi bir akımın geçmediği anlaşılmıştır. p-n eklemının kısa devre yapılması, yük taşıyıcılarına enerji sağlamaz; eklem dengede kalır ve p-n ekleminden herhangi bir akım geçmez.



Temas potansiyel farkı, enerji seviyelerinin n-tipi bölgede aşağıya doğru, p-tipi bölgede yukarıya doğru yer değiştirmelerine ve bunun sonucu olarak da, her iki bölgenin  $E_F$  Fermi enerji seviyelerinin eklem boyunca yatay ve sürekli olmalarına sebep olur. Termik denge durumundaki bir sistemde, Fermi enerji seviyeleri tüm sistem boyunca sabittir.

p-n eklemının n tarafındaki donör iyonları; difüzyon yoluyla p-tipi bölgeden n-tipi bölgeye geçen hollerle, p tarafındaki akseptör iyonları da, difüzyon yoluyla n-tipi bölgeden p-tipi bölgeye geçen elektronlarla birleşerek yok olurlar [9].

Termal denge durumundaki bir p-n eklemının enerji bant diyagramı Şekil 2.14'te gösterilmiştir.



Şekil 2.14. Termal denge durumunda p-n eklemının enerji bant diyagramı.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu çalışma Elektrokimyasal depolama yöntemiyle elde edilen ZnSe yarıiletken ince filmlerinin optiksel, yapısal, elektriksel özelliklerinin ve heteroeklem uygulamaları incelenmiştir.

#### 3.1. Elektrokimyasal Depolama Yöntemiyle ZnSe İnce Filmlerinin Elde Edilmesi

Gamry Reference 600 Potentiostat/Galvanostat cihazı ile ZnSe ince filmler, ITO (İndiyum Kalay Oksit) ve Si (Silisyum) üzerine elektrokimyasal olarak büyütülmüştür. Elektrokimyasal büyütme tekniği ile ZnSe ince filmi büyütmek için; Zn kaynağı olarak çinko perklorat ( $ZnClO_4$ ), Se kaynağı olarak selenious asit ( $H_2SeO_3$ ) ve selenyum dioksit ( $SeO_2$ ) bileşikleri kullanılmıştır.

ITO filmleri aseton içerisinde 3dk ultrasonik banyoya maruz bırakıldıktan sonra deiyonize su ile temizlenmiştir. Bu temizleme işleminden sonra ITO'nun direncini azaltmak için (Lee and Tak 2001) aşağıda fotoğrafı gösterilen Protherm marka fırında  $300^{\circ}C$ 'de 30 dk termal işleme tabi tutulmuştur (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Tavlama fırını

Si yarıiletkeni için temizleme aşamaları sırasıyla şunlardır:

10 dk aseton (ultrasonik banyoda)

10 dk metanol (ultrasonik banyoda)

Deiyonize su (ultrasonik banyoda)

RCA<sub>1</sub>: NH<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O (1:1:6)

Deiyonize su

%10 seyreltilmiş HF'de 30 s bekletme

RCA<sub>2</sub>: HCl:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O (1:1:6)

Deiyonize su

%10 seyreltilmiş HF'de 30 s bekletme

Deiyonize su

Azotla kurutma

ITO üzerine ZnSe ince film büyütme işlemi 0,05 M ZnClO<sub>4</sub> elektroliti ve 0,008 M SeO<sub>2</sub> destekleyici elektroliti ile hazırlanan çözeltide (pH 4) gerçekleştirilmiştir. ZnSe ince filmler -0,6 V katodik potansiyelde 1 saat süreyle ve 60 °C'lik çözelti sıcaklığında elde edilmiştir.

Si üzerine ZnSe ince film büyütme işlemi 0,05 M ZnClO<sub>4</sub> elektroliti ve 0,008 M H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> destekleyici elektroliti ile hazırlanan çözeltide (pH 3) gerçekleştirilmiştir. ZnSe ince filmler -1,4 V katodik potansiyelde 1 saat süreyle ve 60 °C'lik çözelti sıcaklığında elde edilmiştir.



**Şekil 3.2.** Elektrokimyasal ince film büyütme sistemi (Gamry Reference 600 Potentiostat/Galvanostat)

### 3.2. Yapısal, Optik ve Elektriksel Karakterizasyon

#### 3.2.1. X-ışınımı kırınımı ile tanecik büyüklüğünün hesabı

Malzemenin kristal ebadı X-ışını kırınımı vasıtasıyla ölçülebilir. Bu ölçüm X-ışını kırınımı sonucunda elde edilen pikin maksimum şiddetinin gözlendiği açıdaki yarı yükseklikteki genişlik ile ilişkilidir. Kristal ebadı Scherrer denklemi ile verilir.

$$\beta = \frac{\lambda}{t \cos \theta} \quad (3.1)$$

Denklem (3.1)'deki  $\beta$  X-ışını kırınımı sonucunda elde edilen pikin yarı yükseklikteki genişliği,  $t$  kristal ebadı,  $\lambda$  kullanılan X-ışınının dalga boyu,  $\theta$  düzlemin gözlendiği Bragg açısıdır. Scherrer denklemi normal olarak polikristal malzemelere uygulanır ve  $K$  (1'e yakın bir değer) gibi bir düzeltme faktörü içerir. Sonuç olarak Scherrer formülü

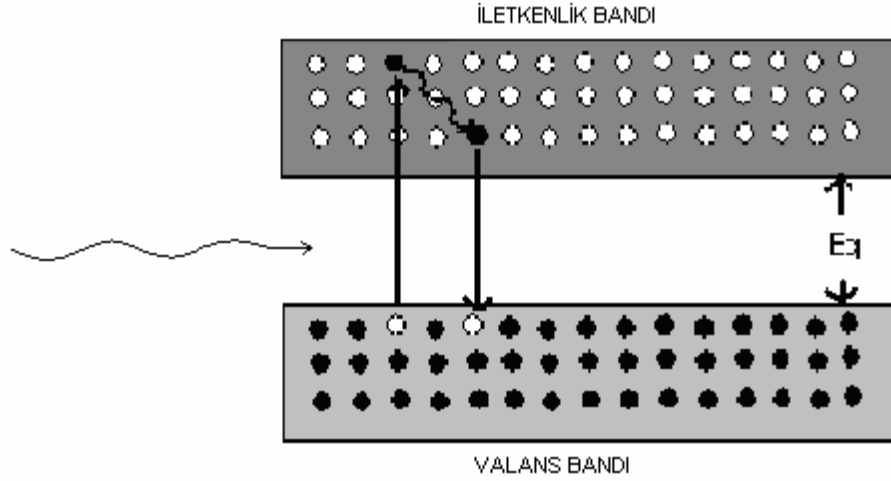
$$\beta = \frac{K\lambda}{t \cos \theta} \quad (3.2)$$

şeklini alır. Görüldüğü gibi kristal ebadı ve yarı yükseklikteki pik genişliği birbiri ile ters orantılıdır. Geniş pikler oldukça düşük kristal ebadına sahip olur ki; bu istenmeyen bir duruma karşılık gelmektedir. Dar pikler polikristal bir malzemede tek kristal bölgelerin büyük olması ile sonuçlanır. Bu aynı zamanda kristalin kalitesi hakkında da bilgi vermektedir [14].

### 3.2.2. Soğurmadan $E_g$ hesabı

Bir yarıiletken üzerine bir ışık düşürüldüğü zaman gelen fotonlar ya yarıiletken tarafından soğurulur ya da fotonun enerjisine ve yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığına ( $E_g$ ) bağlı olarak yarıiletken tarafından geçirilir. Eğer fotonların enerjisi yarıiletkenin bant aralığından daha büyük ise foton soğurulur, eğer fotonların enerjisi yarıiletkenin bant aralığından daha küçük ise fotonlar soğurulmadan geçerler. Yarıiletken malzemede kusurlar ve kirlilikler varsa, bunlar yarıiletkenin yasak enerji aralığı içerisinde tuzak seviyeleri oluşturur. Gelen fotonun enerjisi, yasak enerji aralığından küçük ama tuzak seviyelerinin enerjisine eşit veya büyükse yarıiletkenin spektral spektrumunda soğurma verebilir. Bu yöntemle bir yarıiletkenin bant aralığı doğru bir şekilde bulunabilir.

Eğer valans bandında çok sayıda elektron ve iletkenlik bandında da çok sayıda boş seviye mevcut ise, elektronların foton soğurma oranı yüksektir. Şekil 3.3'te valans bandındaki bir elektronun, yasak enerji aralığından daha büyük bir enerjiye sahip bir fotonla uyarılmasını göstermektedir. Burada uyarılan elektron, iletkenlik bandında termal dengeye gelinceye kadar örgü saçılmalarından dolayı enerji kaybeder, iletkenlik bandının tabanına gelir ve burada yasak enerji aralığı enerjisi kadarlık enerji yayımlayarak valans bandına geçer [19].



Şekil 3.3. Bir fotonun optik soğurması

Tabaka kalınlığı  $d$  olan bir saydam ortam üzerine dik doğrultuda  $I_0$  şiddetli bir ışık düşürülürse, ortam tarafından ışığın bir kısmı soğurulacak, geçen ışığın şiddeti azalacak ve  $I$  olacaktır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Işığın soğurulması

Ortamda sonsuz küçük bir  $dx$  kalınlığını göz önüne alınırsa, kalınlığı  $dx$  olan tabakada ışık şiddetinin zayıflaması ( $dI$ ); tabaka üzerine gelen ışığın şiddeti ( $I$ ) ve soğurucu tabaka kalınlığı  $dx$  ile doğru orantılı olur. Bu denklem (3.3) şeklinde ifade edilir.

$$dI = -\alpha I dx \quad (3.3)$$

Burada  $\alpha$  maddeyi karakterize eden ve gelen ışığın şiddetinden bağımsız bir orantı sabiti olup soğurma katsayısı olarak adlandırılır. Soğurma katsayısı birim uzunluk başına giriciliğin şiddetteki oransal değişimi olarak tanımlanabilir. Eksi işareti soğurucu

tabaka kalınlığının artması ile tabakadan geçen ışık şiddetinin azalmasını temsil etmektedir.

Ortam tek cins olduğundan, aynı zamanda her tabakadan gelen enerjinin aynı bağlı kısmının soğrulduğu kabul edildiğinden, ortamın soğurma yeteneğini karakterize eden  $\alpha$  değeri  $x$  koordinatından ve gelen ışık şiddetinden bağımsız olacaktır. Bu durum göz önüne alınarak (3.3) ifadesinin sıfırdan  $I$ 'ya integrali alınıp düzenlenirse

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (3.4)$$

Burada  $I_0$  gelen ışığın şiddeti,  $I$  ise yüzeyden çıkan ışığın şiddetidir.

Bir yarıiletken üzerine gelen fotonun dalgaboyu ile yarıiletkenin yasak enerji aralığı arasındaki ilişki bulunabilir. Işığın dalgaboyu ile yarıiletkenin yasak enerji aralığı arasındaki ilişki denklem (3.5)'teki verilir.

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad (3.5)$$

$h$  plank sabiti ( $6,62 \times 10^{-34}$  Js),  $\nu$  gelen fotonun frekansı,  $E_g$  yasak enerji aralığı,  $c$  ışık hızı ( $3 \times 10^8$  m/s) ve  $\lambda$  ışığın dalgaboyudur [19].

Bir yarıiletkenin yasak enerji aralığı, soğurma katsayısının karesi ile gelen ışığın enerjisine bağlı olarak çizilen grafiğin enerji eksenini fit yapılması ile bulunur. Soğurma ölçümleri Perkin Elmer firması tarafından üretilmiş UV-Vis Lambda-2 spektrometresi tarafından alınmıştır. Spektrometre yaklaşık 3 nm çözünürlüğe sahiptir ve 200-1100 nm arasında ölçüm yapabilmektedir.

### 3.2.3. Akım-voltaj karakteristiği

Akım-voltaj karakteristiği incelenerek diyotun idealite faktörü düz beslem tarafındaki değişiminden hesaplanabilir. İdealite faktörü; diyotun kalitesini belirleyen önemli bir birimsiz parametre olup  $n$  ile gösterilir. İdeal bir diyot için akımın iletiminde termiyonik emisyon mekanizmasının etkin olduğu düşünüldüğünde  $n=1$ 'dir ve  $n$  değeri 1'den

uzaklaştıkça diyot idealden uzaklaşıyor demektir.  $I$ - $V$  ölçümleri yardımıyla elde edilen diyotun düz beslem karakteristiğinden idealite faktörü ve metal-yarıiletken kontak arasında oluşan engel yüksekliği değerlerine ulaşılabilir. İdealite faktörünü hesaplamak için,

$$I = I_0 \left[ \exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (3.6)$$

denklemini kullanılır [14]. Bu denklem bir diyottan elde edilen akımın voltaj bağımlılığını verir. Bu ifade de  $eV \gg nkT$  olması durumunda 1 terimi, üstel terim yanında ihmal edilebilir. İfadenin yeni hali;

$$I = I_0 \left[ \exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) \right] \quad (3.7)$$

olur. Denklem (3.7)'nin her iki tarafının tabii logaritması alınıp, sonrada  $V$ 'ye göre türevi alınacak olursa idealite faktörü için,

$$n = \frac{e}{kT} \frac{dV}{d(\ln I)} \quad (3.8)$$

ifadesi elde edilir. Burada  $e$  elektronun yükü ( $1,6 \times 10^{-19}$  C),  $k$  Boltzmann sabiti ( $8,625 \times 10^{-5}$  eV/K) ve  $T$  Kelvin olarak sıcaklıktır.  $\ln I$ - $V$  grafiği çizildiğinde, grafiğin düz beslem tarafındaki lineer kısmına doğrusal fit uygulanarak, bu doğrunun eğiminden  $dV/d(\ln I)$  değeri elde edilir. Bu değerle birlikte yukarıda verilen sabitler de denklem (3.8) ifadesinde yerine yazılarak idealite faktörü elde edilir. Fit edilen doğrunun  $V=0$ 'da düşey eksenini kestiği nokta  $I_0$  doyma akım değerini verir.  $I_0$  doyma akım değeri,

$$I_0 = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_b}{kT}\right) \quad (3.9)$$

ile verilmektedir. Denklem (3.9)'un her iki tarafın tabii logaritması alınarak  $\phi_b$ 'ye göre düzenlenecek olursa engel yüksekliği,



$$e\phi_b = kT \ln \left( \frac{AA^*T^2}{I_0} \right) \quad (3.10)$$

ifadesiyle elde edilir. Burada  $A$  diyot alanı,  $A^*$  Richardson sabiti,  $T$  Kelvin cinsinden ortam sıcaklığı ve  $k$  Boltzmann sabitidir [14].

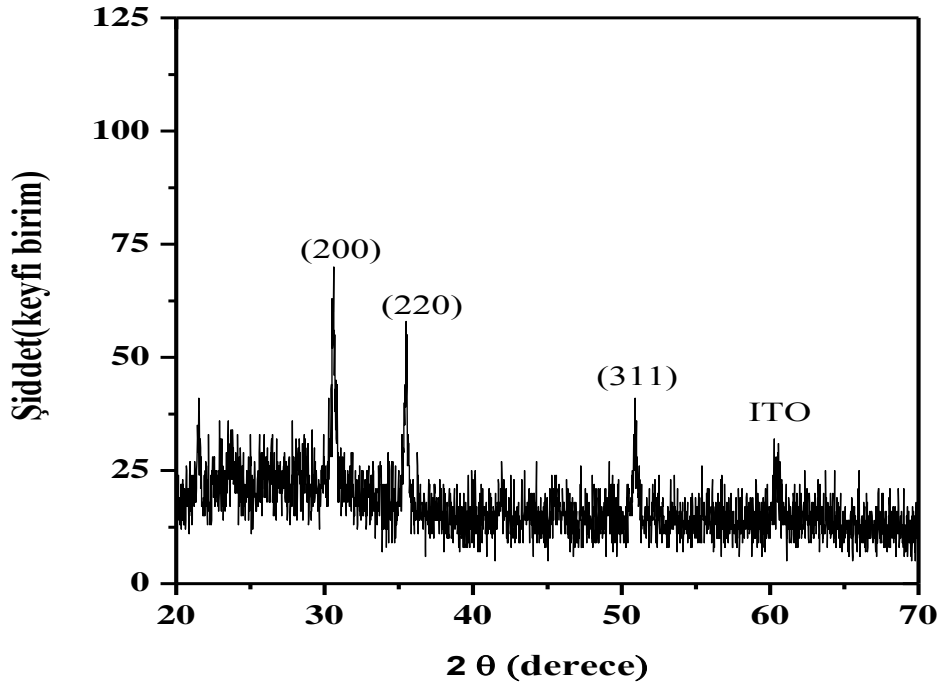
## 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

### 4.1. XRD Grafikleri

Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2’de belirtilen büyütme parametreleri kullanılarak ITO ve Si üzerine elektrokimyasal olarak büyütülen ZnSe ince filmlerinin X-ışını kırınım sonuçları Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de verilmiştir. X-ışını kırınım ölçümleri Rigaku RadB-DMAX II Bilgisayar Kontrollü X-ışınları Difraktometresi ile İnönü Üniversitesi Araştırma Laboratuvarında ölçüldü. Ölçümler difraktometredeki bakır hedeften Cu K $\alpha$  radyasyonunda karakterize edildi. Difraksiyon kırınımaları  $2\theta=2-80^\circ$  aralığında elde edildi.

**Çizelge 4.1.** ITO üzerine elektrokimyasal olarak büyütülen ZnSe ince filmin büyütme parametreleri

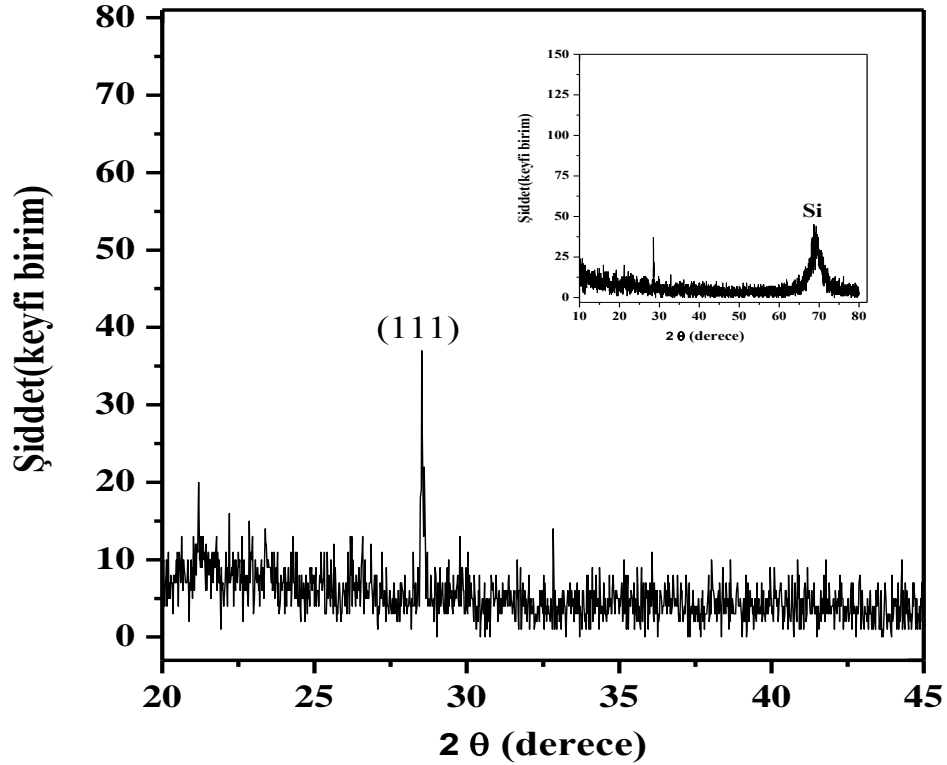
Numune Adı	Molarite	Molarite	pH	Sıcaklık (°C)	Potansiyel (V)	Zaman (s)
ZnSe	$5 \times 10^{-2}$	$8 \times 10^{-3}$ M	4	60	-0,6	3600
	ZnClO <sub>4</sub>	SeO <sub>2</sub>				



**Şekil 4.1.** ITO üzerine elektrokimyasal olarak büyütülen ZnSe ince filmin XRD grafiği

**Çizelge 4.2.** Si üzerine elektrokimyasal olarak büyütülen ZnSe ince filmin büyütme parametreleri

Numune Adı	Molarite	Molarite	pH	Sıcaklık (°C)	Potansiyel (V)	Zaman (s)
ZnSe	$5 \times 10^{-2}$	$8 \times 10^{-3} M$	3	60	-1,4	3600
	ZnClO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>				



**Şekil 4.2.** Si üzerine elektrokimyasal olarak büyütülen ZnSe ince filmin XRD grafiği

ITO üzerine elektrokimyasal olarak büyütülen ZnSe ince filmin XRD grafiğinde üç tane belirgin pik bulunmuştur. Bu piklerin açıları  $30,6^\circ$ ,  $35,6^\circ$ , ve  $50,9^\circ$  civarındadır. Elde edilen piklerin sırasıyla (200), (220) ve (311) düzlemlerine ait oldukları ve kübik bir yapı sergiledikleri belirlenmiştir.

Si üzerine elektrokimyasal olarak büyütülen ZnSe ince filmin XRD grafiğinden de görüldüğü gibi  $28,5^\circ$  civarında pik bulunmuştur. Bu pik (111) düzlemine ait olduğu ve kübik bir yapı sergilediği belirlenmiştir. Si üzerine büyütülen ZnSe filminin XRD grafiğinde Si pikinin (111) görülebilmesi için Şekil 4.2'nin içine çizilmiştir.

Elektrokimyasal büyütme tekniği kullanılarak Si üzerine büyütülen ZnSe ince filminin XRD analiz sonuçları incelendiğinde Si ile ZnSe ince filmin aynı kristal yapıyı sergilediği gözlenmiştir.

Elektrokimyasal büyütme tekniğiyle ITO ve Si üzerine büyütülen ZnSe filmlerinin tanecik büyüklüğü Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4'te verilmiştir. ZnSe filmlerin tanecik büyüklüğü (3.2) denkleminde hesaplanmıştır.

**Çizelge 4.3.** ITO üzerine elektrokimyasal olarak büyütülen ZnSe ince filmi için hesaplanan tanecik büyüklükleri

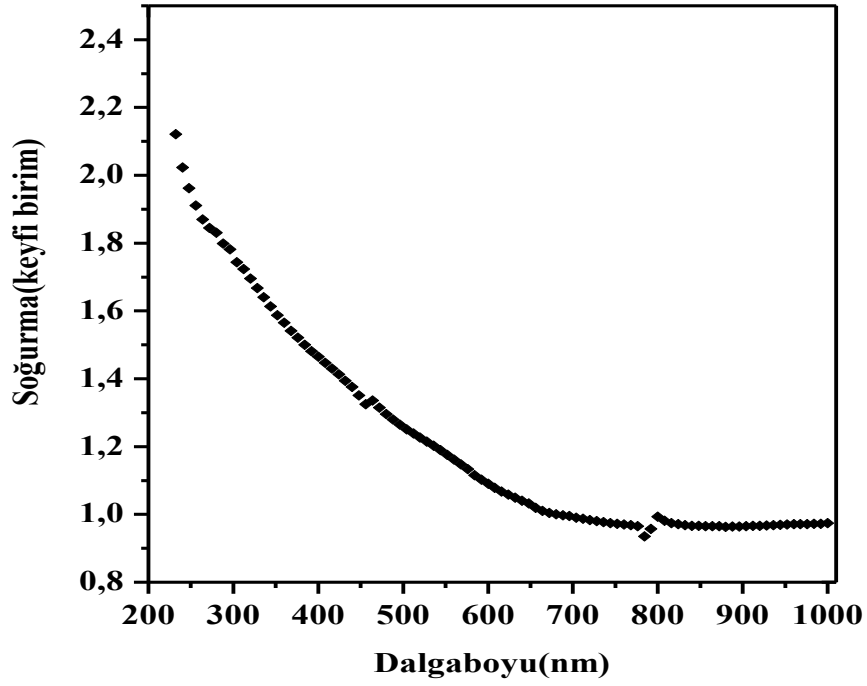
Numune Adı	FHWM	2 $\theta$	Tanecik büyüklüğü (D) (Å)
ZnSe	0,312	30,6	2,919
ZnSe	0,282	35,6	2,524
ZnSe	0,262	50,9	1,792
ITO	0,277	60,6	1,527

**Çizelge 4.4.** Si üzerine elektrokimyasal olarak büyütülen ZnSe ince filmin için hesaplanan tanecik büyüklüğü

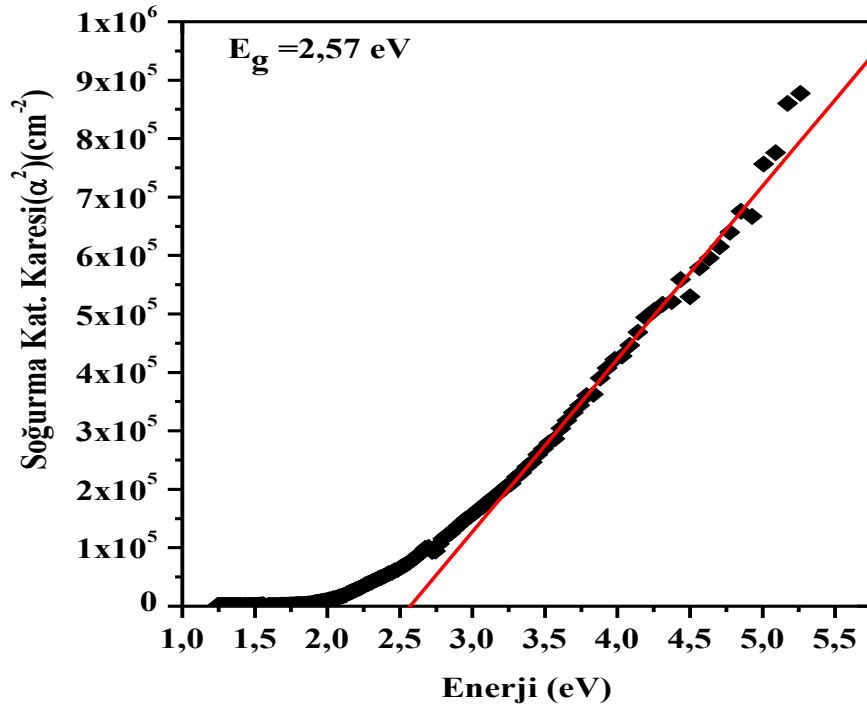
Numune Adı	FHWM	2 $\theta$	Tanecik büyüklüğü (D) (Å)
ZnSe	0,094	28,5	3,127

## 4.2. Soğurma Ölçüleri

Elektrokimyasal yöntem ile ITO üzerine büyütülen ZnSe ince filmin soğurma grafikleri Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te verilmiştir. Şekil 4.3'te ZnSe filmin soğurma grafiği ve Şekil 4.4'te ise soğurma katsayısının karesinin enerjiye göre grafiği çizilmiştir. Soğurma katsayısının karesinin ( $\alpha^2$ ) enerjiye ( $h\nu$ ) bağlı grafiğindeki eğrilere fit yapılarak ZnSe filmin yasak enerji aralığı ( $E_g$ ) belirlenmiştir. ITO üzerine büyütülen ZnSe ince filmin yasak enerji aralığı 2,57 eV olarak bulunmuştur.



Şekil 4.3. ITO üzerine elektrokimyasal olarak büyütülen ZnSe ince filmin soğurma grafiği

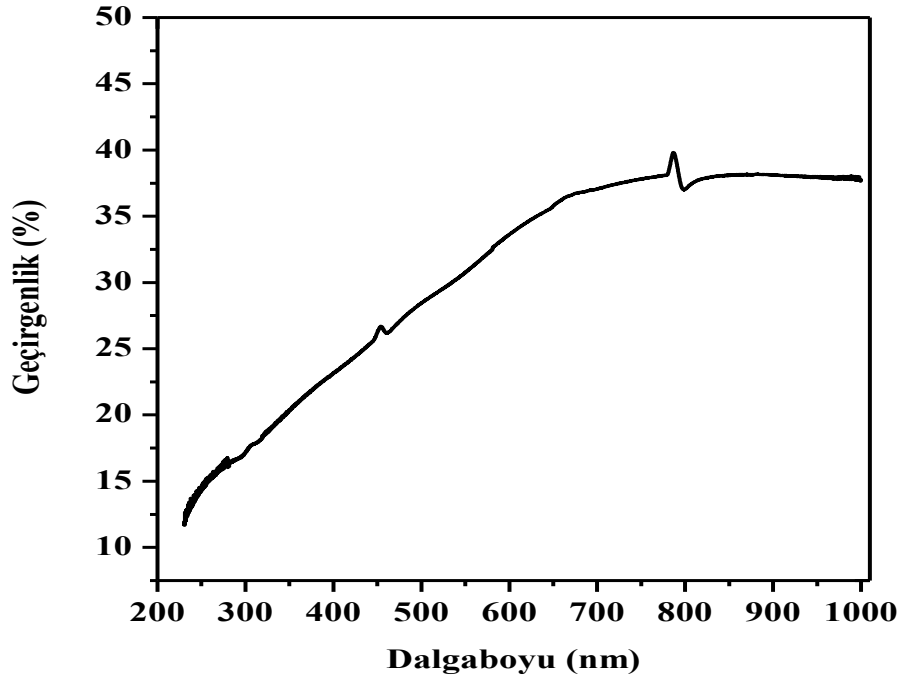


Şekil 4.4. ITO üzerine elektrokimyasal olarak büyütülen ZnSe filmin soğurma katsayısı ( $\alpha^2$ ) - enerji ( $h\nu$ ) grafiği

ITO üzerine elektrokimyasal olarak büyütülen ZnSe ince filmin dalga boyuna karşı geçirgenlik grafiği Şekil 4.5'te verilmiştir. Yarıiletkenlerin soğurma ile geçirgenlik arasında;

$$T = \exp(-A) \quad (4.1)$$

bağıntısı vardır. Burada  $T$  geçirgenlik ve  $A$  soğurmadır.

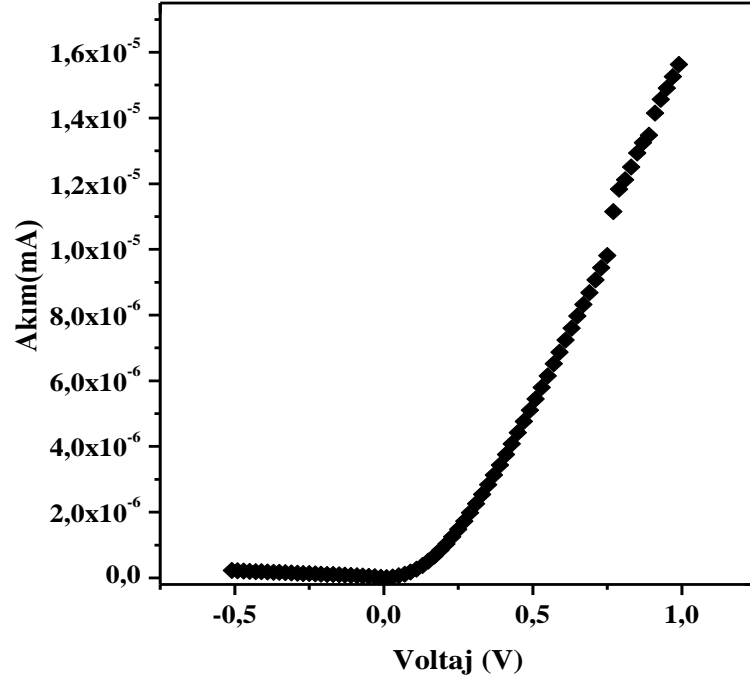


Şekil 4.5. ITO üzerine elektrokimyasal olarak büyütülen ZnSe ince filmin geçirgenlik – dalgaboyu grafiği

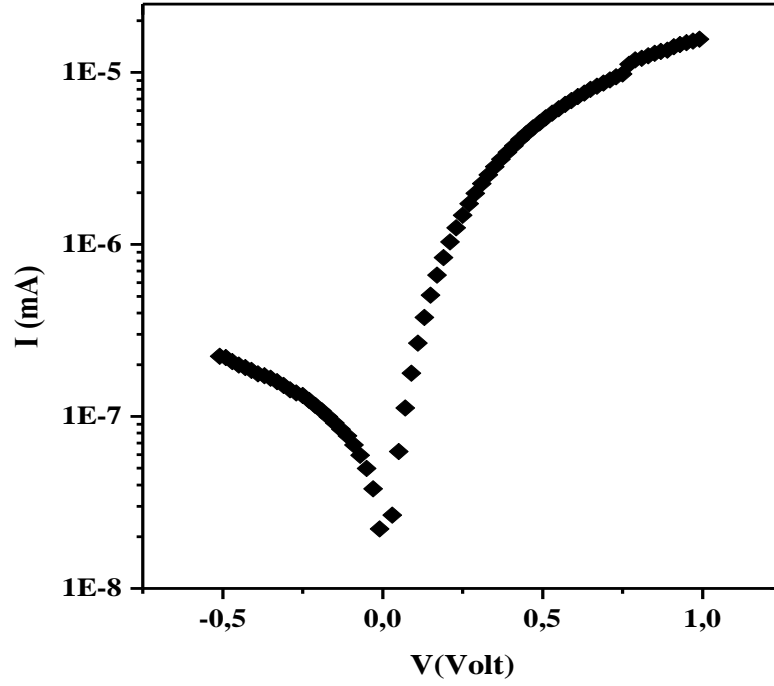
### 4.3. n-ZnSe/p-Si heteroeklemi

Si'nin bir tarafına alüminyum buharlaştırılarak omik kontak yapılmıştır. Elektrokimyasal teknikle Si üzerine ZnSe ince filmi büyütülmüş ve büyütme işleminden sonra schottky kontak yapmak için altın buharlaştırılmıştır. Bu işlemlerden sonra Keithley 487 picoammeter cihazı ile p tipi Si üzerine büyütülen ZnSe ince filmlerinin  $I$ - $V$  (akım-voltaj) karakteristiği incelenmiştir.

Omik kontak için alüminyum ve schottky kontak için altın buharlaştırıldı.



Şekil 4.6. n-ZnSe/p-Si heteroekleminin lin-lin I-V grafiği



Şekil 4.7. n-ZnSe/p-Si heteroekleminin lin-log I-V grafiği

*n*-ZnSe/*p*-Si heteroekleminin akım voltaj ilişkisini gösteren grafik Şekil 4.6. ve Şekil 4.7'de verilmiştir. *n*-ZnSe/*p*-Si heteroekleminin idealite faktörü 1,76 ve çalışma voltajı 0,201 V olarak bulunmuştur. *n*-ZnSe/*p*-Si heteroekleminin engel yüksekliği 0,654 eV ve ters beslem doyma akımı  $2,407 \times 10^{-8}$  A olarak hesaplanmıştır.



## 5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Elektroniğin temelini oluşturan yarıiletken teknolojisi, gün geçtikçe daha dayanıklı, daha kolay üretilen, daha ucuz yarıiletken malzeme üretebilme arayışı içinde olup bu yolda birçok bilim adamı araştırmalar ve deneme yanımlar gerçekleştirmektedir [19].

Daha çok analitik kimyacılar tarafından araştırılan Elektrokimyasal büyüme, yarıiletken film büyüme teknikleri arasında diğerlerinden yüksek bir kesinlik oranıyla başarılılabilmesi ve ucuzluk avantajlarına sahip bir yöntemdir. Bu yöntem son dönemlerde fizikçilerin de ilgisini çekmiştir. Bununla birlikte halen, fizikçilerin eksik oldukları ve tamamlamaları gereken noktalar bulunmakta ve gün geçtikçe bu eksiklikler de azaltılmaktadır [19].

Bu çalışmada Elektrokimyasal depolama yöntemiyle elde edilen ZnSe yarıiletken ince filmlerin optiksel, yapısal, elektriksel özellikleri ve heteroeklem uygulamaları incelendi.

ZnSe filmleri ITO ve p-tipi Si altlık malzemeler üzerine büyütüldü. Büyütme işleminde Zn kaynağı olarak  $ZnClO_4$  bileşiği ve Se kaynağı olarak  $H_2SeO_3$  ve  $SeO_2$  bileşiklerini kullandı.

Büyütülen filmlerin yapısal ve optiksel özellikleri XRD ve soğurma spektrumları teknikleri ile belirlendi.

Bölüm 4'te Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de verildiği gibi XRD spektrum grafiklerinden (200), (220), (311) ve (111) pikleri elde edilmiştir.

Soğurma ölçümleri ile; büyütülen filmin yasak enerji bant aralığı incelendi. ITO üzerine büyütülen ZnSe ince filmin yasak enerji aralığı 2,57 eV olduğu görüldü. Bu değer literatürle yakın bir uyum içerisindedir. Literatürde çok-karbon nanotüp/polivinil alkol (CNTs/PVA) altlık üzerine büyütülen ZnSe filminkiyle iyi uyum göstermektedir [20].

Değişik potansiyelerde büyütülen ZnSe ince filmin yasak enerji aralığı 2,52 - 2,61 eV arasında olduğu görülmüştür [2].

Ayrıca Şekil 4.5'te verilen geçirgenlik – dalgaboyu grafiğinden ZnSe ince filmin kalınlığı arttıkça geçirgenliğin azaldığı gözlemlendi.

Son olarak, ZnSe filmi p-tipi Si üzerine biriktirilerek ZnSe/p-Si heteroeklemi oluşturuldu ve bu eklemnin akım-voltaj (I-V) karakteristiği incelendi. Akım-voltaj grafiğinde doğrultma davranışı olduğu gözlemlendi. İdealite faktörü akım-voltaj grafiğinden 1,76 çalışma voltajı 0,201 V engel yüksekliği 0,654 eV ve ters beslem doyma akımı  $2,407 \times 10^{-8}$  A olarak hesaplandı.

Son yıllarda II-VI yarıiletkenlerle ilgili çalışmalar, yarıiletken ince filmlerin üzerine farklı bir yarıiletkenin kaplanması ve iletkenliğin artırılmasına yöneliktir. Filmlerin kalitesini arttırmak için farklı alttabanlar kullanılarak alttaban etkisi daha ayrıntılı bir şekilde incelenebilir. Film oluşumunu etkileyen çözelti pH'nın etkisi farklı depolama sıcaklıkları için araştırılabilir. Ayrıca iyon kaynaklarının konsantrasyon değişikliğinin filmin üzerindeki etkilerine bakılabilir [1].

## KAYNAKLAR

- [1] Yıldırım, E., “ZnSe Yarıiletken İnce Filmlerinin Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2013.
- [2] Dhanasekarana, V., Mahalingama, T., Jin-Koo Rhee, Chuc J.P., 2013. Structural and optical properties of electrosynthesized ZnSe thin films. *Optik* 124, 255-260.
- [3] Kwon, H.T., Park, C.M., 2014. Electrochemical characteristics of ZnSe and its nanostructured composite for rechargeable Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* 251, 319-324.
- [4] Mahalingam, T., Kathalingam, A., Velumani, S., Lee, S., Sun, M. H., Deak, K. Y., 2006. Electrochemical synthesis and characterization of zinc selenide thin films. *J. Mater. Sci* 41, 3553-3559
- [5] Kowalik, R., Zabinski, P., Fitzner, K., 2008. Electrodeposition of ZnSe. *Electrochimica Acta* 53, 6184-6190
- [6] Henriquez, R., Gomez, H., Riveros, G., Guillemoles, J. F., Froment, M., Lincot, D., 2004. Electrochemical deposition of ZnSe from dimethyl sulfoxide solution and characterization of epitaxial growth. *J. Phys. Chem. B* 108, 13191-13199
- [7] Riveros, G., Guillemoles, J. F., Lincot, D., Meier, H. G., Froment, M., Bernard, M. C., Cortes, R., 2002. Electrodeposition of Epitaxial ZnSe Films on InP and GaAs from an Aqueous Zinc Sulfate- Selenosulfate Solution, *Advanced Materials* 14, 1286-1290.
- [8] Bouroshian, M., Karoussos, D., Kosanovic, T. 2006. Photoelectrochemical properties of electrodeposited CdSe and CdSe/ZnSe thin films in sulphide-polysulphide and ferro-ferricyanide redox systems. *Solid State Ionics* 177, 1855-1859
- [9] Küpeli, A. Ö., “Güneş Pilleri ve Verimleri” Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.
- [10] Şat, F. “Yarıiletkenlerde İletkenlik Ölçümleri”, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- [11] Bube, R. H., 1992. *Electrons in Solids*, Academic Pres, New York, 329s,
- [12] Metin, H. “Çok Tabanlı Yarıiletken İnce Film Aygıtların Üretimi ve Modellemesi”, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2002.
- [13] Omar, M.A., 1993. *Elementary Solid State Physics: Principles and Applications*.

- [14] Asıl, H., “Geniş Bant Aralıklı ZnOnun, Elektrokimyasal Olarak Büyütülmesi, Karakterizasyonu ve Mümkün Elektronik Uygulamalarının Araştırılması”, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010.
- [15] <http://w3.gazi.edu.tr/~mkaradag/tezler/tugcearslan.pdf> (Erişim tarihi: Nisan 2014).
- [16] Kittel, C., 1996, Katılmal Fiziğine Giriş, (Çeviren: Bekir Karaoğlu), Güven Kitap Yayın Dağıtım Ltd. Şti, 434s.
- [17] Karahan, İ.H., “Elektrokimyasal depolama yoluyla elde edilen CuCo ve Cu-Co-Ni alaşım filmlerinin yapısal ve magnetorezistans özellikleri” Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2002.
- [18] Yavuz, İ., “İnce Filmlerin Kimyasal Depolama Yöntemi İle Üretilmesi ve Hesaplamalarının Yapılması”, Bitirme Çalışması, Mersin Üniversitesi, 2013.
- [19] Güney, H., “Geniş Band Aralıklı ZnO’nun Elektrokimyasal Yöntemlerle Tek Kristal Büyütülmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- [20] Jia, L., kou, H., Jiang, Y., Yu, S., Li, J., Wang, C., 2013. Electrochemical deposition semiconductor ZnSe on a new substrate CNTs/PVA and its photoelectrical properties. *Electrochimica Acta* 107, 71-77.
- [21] Kowalik, R., Szacilowski, K., Zabinski P., 2012. Photoelectrochemical study of ZnSe electrodeposition on Cu electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 674, 108-112.

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı** : Yıldray HAMURCU  
**Doğum Yeri** : Antakya  
**Doğum Tarihi** : 09.09.1979  
**Yabancı Dili** : İngilizce  
**Eğitim Durumu**  
**Lisans** : Mersin Üniversitesi, 2002, Mersin  
**Tezsiz Yüksek Lisans** : Mersin Üniversitesi, 2004, Mersin  
**Yüksek Lisans** : Kilis 7 Aralık Üniversitesi, 2014, Kilis