

**GERMANYUM MİKRO VE NANO YAPILARIN
DARBELİ LAZER İÇEREN ELEKTROKİMYASAL
ANODİZASYON YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMESİ**

Emin ÖZÜNAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**İleri Teknolojiler Anabilim Dalı
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı**

Yrd. Doç. Dr. Sabriye AÇIKGÖZ

Aralık-2016

**T.C.
KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GERMANYUM MİKRO VE NANO YAPILARIN DARBELİ LAZER İÇEREN
ELEKTROKİMYASAL ANODİZASYON YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Emin ÖZÜNAL**

Anabilim Dalı: İleri Teknolojiler

Programı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Sabriye AÇIKGÖZ

KARAMAN-2016

TEZ ONAYI

Emin ÖZÜNAL tarafından hazırlanan “**Germanyum Mikro ve Nano Yapıların Darbeli Lazer İçeren Elektrokimyasal Anodizasyon Yöntemi ile Üretilmesi**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İleri Teknolojiler Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Sabriye AÇIKGÖZ

Juri Üyeleri

İmza:

Prof. Dr. Haluk ŞAFAK
(Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü)

Doç. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU
(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Mühendislik
Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği)

Yrd. Doç. Dr. Sabriye AÇIKGÖZ
(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Mühendislik
Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği)

Tez Savunma Tarihi: 07/12/2016

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Doç. Dr. Ahmet İPEK
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Emin ÖZÜNAL

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

GERMANYUM MİKRO VE NANO YAPILARIN DARBELİ LAZER İÇEREN ELEKTROKİMYASAL ANODİZASYON YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMESİ

Emin ÖZÜNAL

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Sabriye AÇIKGÖZ

Aralık, 2016, 89 sayfa

Farklı şekil ve boyutlara sahip mikro ve nano yapıları yarıiletkenler 0.01 Ω -cm dirençli Antimon (Sb) katkılı ve kristal yönelimi (100) olan n tipi Germanyum(Ge) plakasının elektrokimyasal anodizasyonu ile hazırlanmıştır. Ge plakalar oda sıcaklığında içerisinde HF:C₂H₅OH (1:3) elektrolit çözeltisi bulunan çift elektrokimyasal asit hücresinde aşındırıldı. Anodizasyon koşullarını iyileştirmek için, anodizasyon süresi, akım yoğunluğu, aydınlatma yönü ve aydınlatma kaynağı gibi çeşitli parametrelerin elde edilen nano yapılar üzerinde etkileri incelendi. Ge plakalar katot ve anot yönünden halojen lamba, lazer gibi farklı ışık kaynakları tarafından aydınlatıldı. Anot yönünden farklı aydınlatma kaynaklarını kullanılması ile nano-piramit, nano-çubuk, nano-koni ve nano-plaka gibi farklı Ge yüzey morfolojilerinin elde edilebileceği gösterildi. En homojen ve sürekli Ge nano piramit yapısı 30mA/cm² akım yoğunluğunda 45 dakika 470 nm lazer ile aydınlatılarak hazırlanan numunede elde edilmiştir. Ge nano piramitlerin 400-600 aralığında foto ışımaya yaptığı gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Germanyum, Elektrokimyasal anodizasyon, Darbeli lazer, Nano yapılar

* Bu çalışma 114F451 nolu TÜBİTAK projesi tarafından desteklenmiştir.

ABSTRACT

Ms Thesis

FABRICATION OF GERMANIUM MICRO AND NANOSTRUCTURES BY LASER INDUCED ELECTROCHEMICAL ANODIZATION METHOD

Emin ÖZÜNAL

**Karamanoğlu Mehmetbey University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Advanced Technologies**

Supervisor: Asist. Prof. Sabriye AÇIKGÖZ

Aralık, 2016, 89 pages

Semiconductor micro and nanostructures with different shapes and sizes are prepared by electrochemical anodization of n-type Sb doped (100) oriented germanium (Ge) wafers with resistivity of 0.01 Ω -cm. Ge wafers are etched in an electrochemical double cell with a HF:C₂H₅OH (1:3) electrolyte solution at room temperature. The effects of various parameters such as the illumination source, illumination side, current density, anodization time on the obtained Ge nanostructures are investigated in order to optimize anodization conditions. Ge wafers are illuminated by different light sources such as halogen lamp, laser from anode and cathode side. It is demonstrated that different Ge surface morphologies such as nano-pillars, nano-rods, nano-sheets and nano-pyramids can be obtained using different anode side illumination source. The most uniform and continuous Ge nanopyramid array is obtained at the current density of 30mA/cm² for 45 min under 470nm laser illumination. It is observed that Ge nanopyramids exhibit a broad photoluminescence band between 400 and 600 nm.

Keywords: Germanium, Electrochemical anodization, Pulsed laser, Nanostructures.

* This work is supported by TÜBİTAK under grant number 114F451.

ÖN SÖZ

Yaptığım çalışmalar boyunca yardımını ve desteğini hiç esirgemeyen, bana her konuda kolaylık sağlayan değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Sabriye AÇIKGÖZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez ve deneysel çalışmam süresince bana bilgi, deneyim ve tecrübelerini aktaran değerli Arş. Gör. Hasan YÜNGEVİŞ ve Ayşegül ŞAHİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Beni yetiştiren ve bu günlere getiren annem Samiye ÖZÜNAL ve babam Muzaffer ÖZÜNAL'a teşekkürlerimi sunarım.

114F451 nolu proje ile bu tez çalışmasına vermiş olduğu maddi desteklerden dolayı TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Emin ÖZÜNAL
Aralık, 2016

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖN SÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI	5
2.1. Yarı İletken Malzemeler	5
2.1.1. Saf Yarı İletkenlerde Band Teorisi ve Fermi Enerji Seviyesi	7
2.1.2. Katkılı Yarı İletkenlerde Band Teorisi ve Fermi Enerji Seviyesi.....	23
2.1.2.1. N Tipi Yarı İletkenler	24
2.1.2.2. P Tipi Yarı İletkenler	26
2.2. Nano Yapılı Yarı İletkenler	28
2.2.1. İki Boyutta Durum Yoğunluğu	28
2.2.2. Tek Boyutta Durum Yoğunluğu	33
2.2.3. Sıfır Boyutta Durum Yoğunluğu	35
2.3. Nano Yapılı Yarıiletken Üretim Teknikleri.....	36
2.3.1. Litografi Yöntemi	36
2.3.1.1. Elektron Işın Demeti Litografi Yöntemi.....	36
2.3.1.2. X Ray Litografi Yöntemi	38
2.3.2. Kimyasal Buhar Depozisyonu Yöntemi	39
2.3.3. Moleküler Işın Epitaksi Yöntemi.....	40

2.3.4. Lazer Ablasyonu Yöntemi	43
2.3.5. Elektrokimyasal Anodizasyon Yöntemi	44
2.3.6. Metal İçeren Elektrokimyasal Anodizasyon Yöntemi	45
2.3.7. Lazer İçeren Elektrokimyasal Anodizasyon Yöntemi	47
3. MATERYAL ve METOT	49
3.1. Materyal	49
3.1.1. Anodizasyon Sürecinde Kullanılan Kimyasal Malzemeler	49
3.1.2. Anodizasyon Sürecinde Kullanılan Cihazlar	49
3.1.3. Anodizasyon Sürecinde Kullanılan Aydınlatma Kaynakları	49
3.1.4. Karakterizasyonda Kullanılan Cihazlar	50
3.1.4.1. Fotoluminesans Spektrofotometresi (PL)	50
3.1.4.2. FEG Tabancalı Taramalı Elektron Mikroskop (FESEM)	50
3.1.4.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	51
3.2. Metot	52
3.2.1. Elektrokimyasal Anodizasyon Yöntemi ile Mikro ve Nano Yapıların Üretimi ...	52
3.2.1.1. Tek Hücreli Elektrokimyasal Anodizasyon Yöntemi	52
3.2.1.2. Çift Hücreli Elektrokimyasal Anodizasyon Yöntemi	52
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	54
4.1. Elektrokimyasal Anodizasyon Yöntemi ile N-Tipi Germanyum Mikro ve Nano Yapıların Üretimi	54
4.1.1. Tetravalent Çözünme	55
4.1.2. Divalent Çözünme	55
4.2. Kontrol Parametrelerinin Mikro ve Nano Yapı Üzerindeki Etkisi	57
4.2.1. Aydınlatma Kaynağının Etkisi	57
4.2.2. Katot Yönünden Aydınlatma Kaynağının Etkisi	60
4.2.3. Aydınlatma Yönünün Etkisi	63
4.2.4. Akım Yoğunluğunun Etkisi	66

4.2.5. Anodizasyon Süresinin Etkisi	68
4.2.6. Lazer Şiddetinin Etkisi.....	70
4.2.7. Elektrolit Türünün Etkisi	72
4.3. Germanyum Nano Yüzeylerin Fotoışıma Özellikleri	76
5. SONUÇLAR.....	81
6. KAYNAKLAR	83
7. ÖZGEÇMİŞ	89

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Yarı iletkenlerin yasak bant aralıkları (Kittel, 1996; McKelvey, 1966) 6	
Çizelge 2.2. Bazı yarıiletkenlerin etkin kütle değerleri ve durum yoğunlukları(Neamen, D.A., 2003) 21	
Çizelge 2.3. 300K de yaygın olarak kabul edilendengede olan katkılı yarıiletkenlerin yük yoğunlukları (Neamen, D.A., 2003) 23	
Çizelge 4.1. Farklı Akım yoğunluklarında 45 dk anodizasyona tabi tutulan Germanyum plakalardaki kütle kaybı..... 68	
Çizelge 4.2. Farklı sürelerdeve 30 mA/cm ² akım yoğunluğunda anodizasyona tabi tutulan Germanyum plakalardaki kütle kaybı..... 70	
Çizelge 4.3. Farklı şiddette lazer ile aydınlatılarak ve 30 mA/cm ² akım yoğunluğunda 45 dk anodizasyona tabi tutulan Germanyum plakalardaki kütle kaybı 71	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. (a) İletken, (b) Yarı iletken, (c) Yalıtkan.....	5
Şekil 2.2. (a) Yarı iletkenin ısı ıy arılı m ı, (b) ıy arının kaldırılması.....	6
Şekil 2.3. Tek boyutlu kristal örgü içerisindeki atomların temsili gösterimi	8
Şekil 2.4. Tek bir atomun elektron ile proton arasındaki uzaklığa bağı lı olarak oluşturduğı potansiyel enerji diyagramı.....	8
Şekil 2.5. Birden fazla atomun kristal örgü içerisinde oluşturduğı potansiyel enerji diyagramı	9
Şekil 2.6. Özdeş kare bir kuyunun temsili gösterimi.....	9
Şekil 2.7. Özdeş iki kare kuyunun temsili gösterimi ($a > d$)	10
Şekil 2.8. Özdeş iki kare kuyunun temsili gösterimi ($a < d$)	10
Şekil 2.9. Kuyu sayısına bağı lı olarak enerji bantlarının oluşumu	11
Şekil 2.10. Atomlar arası mesafeye bağı lı olarak bant yapısının temsili gösterimi	11
Şekil 2.11. Brillouin hücresinin temsili gösterimi	12
Şekil 2.12. İndirgenmiş E-k diyagramı.....	13
Şekil 2.13. kristal örgüsü içerisindeki elektronların dışarıdan uygulanan elektrik alan yardımıyla hızlandırılması	13
Şekil 2.14. (a) Boyutları L_x, L_y, L_z olan yarıiletken parçası, (b) birim uzunluktaki dalga sayısı	15
Şekil 2.15. k vektörünün üç boyutlu temsili gösterimi.....	16
Şekil 2.16. (a) Maksimum dalga boyu uzunluğu, (b) minimum dalga boyu uzunluğu .	17
Şekil 2.17. k uzayındaki 1/8 kürenin temsili gösterimi	18
Şekil 2.18. Band yapısını gösteren temsili resim.....	21
Şekil 2.19. Has yarıiletken için Fermi enerji seviyesinin konumu (Kittel, 1996)	22
Şekil 2.20. N tipi yarı iletkenin yapısı	24

Şekil 2.21. N-tipi yarıiletken için Fermi enerji seviyesinin (a) yoğunluğu ve (b) konumu (Neamen, D.A., 2003).....	25
Şekil 2.22. P tipi yarı iletkenin yapısı.....	26
Şekil 2.23. P-tipi yarıiletken için Fermi enerji seviyesinin (a) yoğunluğu, (b) konumu (Neamen, D.A., 2003).....	27
Şekil 2.24. Katkılama oranının Fermi enerji seviyesi üzerindeki etkisi (Neamen, D.A., 2003)	27
Şekil 2.25. İki boyutlu bir yarıiletken parçasının temsili resmi.....	29
Şekil 2.26. İki boyutta ($q=1$) durumunda k 'nin temsili gösterimi (Manasreh, O., 2011)	30
Şekil 2.27. İki boyutta ($q=1$) durumunda oluşan disk'in temsili gösterimi	30
Şekil 2.28. (a) İki boyutta band aralıkları, (b) iki boyutta durum yoğunluğu	32
Şekil 2.29. İki boyutta sınırlandırılmış kuantum çubuğun temsili gösterimi (Manasreh, O., 2011).	33
Şekil 2.30. Tek boyutta durum yoğunluğu grafiği (Manasreh, O., 2011).	34
Şekil 2.31. Üç boyutta sınırlandırılmış kuantum noktanın temsili gösterimi(Manasreh, O., 2011)	35
Şekil 2.32. Sıfır boyutta durum yoğunluğu grafiği (Manasreh, O., 2011)	35
Şekil 2.33. (a) Projeksiyon baskılı (b) Doğrudan yazdırmalı elektron ışın litografisi (Liu, M ve ark, 2010).....	37
Şekil 2.34. (a) Çizgi dizilimi, (b) Kare dizilimli, (c) Hegzogonal hole dizilimli nanoyapılı SiO_2 'in elektron ışın litografisi tarafından üretilmesi(Chen ve ark, 2006).....	37
Şekil 2.35. X Ray litografisinin temsili gösterimi (Liu, M ve ark, 2010)	38
Şekil 2.36. X Ray litografisi yöntemi kullanılarak silikon substrat üzerinde tipik nokta deseni oluşumu (Fujita, J.,ve ark, 1996)	38
Şekil 2.37. Kimyasal buhar depozisyonu yöntemi ile nano yapıların üretimi (Keleşoğlu, 2011)	39
Şekil 2.38. Kimyasal buhar depozisyonu yöntemi ile SiO_2 üretimi (Pierson, 1999)	40

Şekil 2.39. Moleküler Işın Epitaksisi yöntemi (Artur, J.R, 2001).....	41
Şekil 2.40. Üç temel büyütme metodunun şematik diyagramı (Zoubi, T.A, 2013)	42
Şekil 2.41. (a) (Chu, P.C,ve ark, 2014) ve (b) (Artur, J.R, 2001) Si (100) Alttaş üzerine MBE ile büyütme.....	42
Şekil 2.42. Vakumlu ortamda lazer ablasyonun şematik gösterimi (Riabinina, Dve ark, 2007)	43
Şekil 2.43. (a) 1 Torr, (b) 2 Torr, (c) 4 Torr vakumlu ortamda lazer ablasyonu tarafından nano yapılı silikonun üretimi (Riabinina, D ve ark, 2007)	43
Şekil 2.44. Elektrokimyasal Anodizasyon yönteminin temsili gösterimi	44
Şekil 2.45. Metal biriktirme işleminin şematik gösterimi (McSweeney, W ve ark, 2014)	45
Şekil 2.46. Si Wafer üzerinde Ag^+ iyonlarının anodizasyonu (McSweeney, W ve ark, 2014)	46
Şekil 2.47. Metal destekli elektrokimyasal anodizasyon yöntemi ile farklı asit oranlarında üretilen gözenekli silikonun SEM görüntüleri ($\rho = [HF]/([HF] + [H_2O_2])$) (Chartier ve ark, 2008).....	46
Şekil 2.48. (a) Beyaz ışık (b) Mavi LED, (c) CW He-Ne lazer, (d) Darbeli lazer Farklı ayınlatma kaynakları kullanılarak üretilen gözenekli silikonun SEM görüntüleri (Acıkgoz, ve ark, 2012)	47
Şekil 2.49. Lazer içeren elektrokimyasal anodizasyon yönteminin temsili gösterimi ...	48
Şekil 2.50. Lazer dalga boyu ile sütun boyutunun değişim grafiği (Acıkgoz, ve ark, 2012)	48
Şekil 2.51. (a) 337nm Darbeli lazer, (b) 405nmDarbeli lazer, (c) 467nmDarbeli lazer (Acıkgoz ve ark, 2012)	48
Şekil 3.1. KMÜ Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde bulunan PTI (Photon Technology International) Quanta Master 30 Phosphorescence/Fluorescence Spectrofluorometer marka fotoluminesans spektrofotometresi	50

Şekil 3.2. Boğaziçi Üniversitesi AR-GE Merkez Laboratuvarları Elektron Mikroskopi ve Mikroanaliz biriminde bulunan The Philips XL30 ESEM-FEG/EDAX system Marka FEG tabancalı taramalı elektron mikroskobu	51
Şekil 3.3. KMÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Atomik Kuvvet Mikroskobu.....	51
Şekil 3.4. Tek hücreli elektrokimyasal anodizasyon şeması	52
Şekil 3.5. Çift hücreli elektrokimyasal anodizasyon şeması	53
Şekil 3.6. Çift hücreli elektrokimyasal anodizasyon yönteminin deneysel düzeneği	53
Şekil 4.1 (a) yarıiletken yüzeyin fotonlara maruz kalması (b) (+)yükü boşluklar negatif yükü olan katot tarafındaki yüzeye doğru çekilmesi	54
Şekil 4.2. Ge atomlarının divalent çözünmesinin şematik gösterimi (Garralaga, Rojas, E. J, 2010).....	56
Şekil 4.3. (a)Beyaz LED (b) Halojen lamba (c) Darbeli lazer (470 nm) ile anot yönünde aydınlatılarak hazırlanan germanyum yüzeylerin AFM resmi	58
Şekil 4.4. (a) ve (b) Beyaz LED, (c) ve (d) Halojen lamba, (e) ve (f) Darbeli lazer (470 nm), (g) ve (h) Darbeli lazer (405 nm) ile anot yönünde aydınlatılarak hazırlanan germanyum yüzeyleri SEM resmi	59
Şekil 4.5. Halojen lamba ile katot yönünde aydınlatma yapılarak hazırlanan (a) Germanyum yüzeyin AFM resmi, (b) SEM resmi	61
Şekil 4.6. Katot yönünden aydınlatma kaynağının etkisi (a) halojen lamba	61
(b) 470 nm ve (c) 405 nm darbeli lazerler	61
Şekil 4.7. (a) ve (b) Germanyum yüzeyinde oluşan deliklerin ön yüzünden alınan,.....	63
(c) arka yüzünden alınan SEM görüntüsü.....	63
Şekil 4.8. Çift kutuplu elektrokimyasal anodizasyon ile hazırlanan germanyum yüzeyin (a) AFM resmi, (b) ve (d) Halojen lamba ile çift kutuplu aydınlatma yapılarak hazırlanan Germanyum yüzeyin SEM resmi, (c) 470nm Darbeli lazer ile çift kutuplu aydınlatma yapılarak hazırlanan Germanyum yüzeyin SEM resmi	65
Şekil 4.9. Darbeli lazer ile katot yönünde aydınlatılan numunelerde akım yoğunluğunun etkisi.....	67

(a) 20 mA/cm ² (b) 25 mA/cm ² (c) 30 mA/cm ² (d) 40 mA/cm ² (e) 50 mA/cm ² (f) Akım yoğunluğunun kütle değişimi üzerindeki etkisi	67
Şekil 4.10. Anodizasyon süresinin etkisi(a) 15 dk, (b) 30 dk, (c) 45dk, (d) 90 dk, (e) 135 dk	69
(f) Anodizasyon süresinin kütle değişimi üzerindeki etkisi.....	69
Şekil 4.11. Lazer şiddetinin etkisi (a) 2,4 mW, (b) 3,2 mW, (c) 4 mW, (d) Lazer şiddetinin kütle değişimi üzerindeki etkisi	71
Şekil 4.12. HCl-Saf su çözeltisi içinde anot yönünden halojen lamba ile aydınlatılarak hazırlanan numunenin (a) önyüzeyinin SEM resmi (b) arka yüzeyinin JPEG resmi (c) GeO ₂	72
Şekil 4.13. Darbeli lazer ile katot yönünde aydınlatılan numunelerde Elektrolit türünün etkisi (a) HCL- Etanol ve (b) HF-Etanol	73
Şekil 4.14. HCL-Etanol ile hazırlanmış katot yönünde aydınlatılan numunelerde aydınlatma kaynağının etkisi (a) Halojen lamba, (b) dalga boyu 470nm olan darbeli bir lazer.....	74
Şekil 4.15. HCl-Saf su çözeltisi içinde halojen lamba ile hazırlanan numunenin SEM resmi (a), gözenekler arasında kalan bölgenin detaylı bir SEM resmi (b), yüzeyde oluşan oksit tabakası (c)	75
Şekil 4.16. (a) HCl-Saf su çözeltisi içinde katot yönünden darbeli lazer (470 nm) ile aydınlatılarak hazırlanan numunenin SEM resmi (b) gözenekler arasında kalan bölgenin detaylı bir SEM resmi (c) yüzeyde oluşan oksit tabakası	75
Şekil 4.17. Germanyum nano yüzeylerin foto ışım spektrumları	76
Şekil 4.18. Hidrojen peroksidin (H ₂ O ₂) Germanyum nano yüzeyler üzerindeki foto ışım etkisi.....	77
Şekil 4.19. Katot yönünden aydınlatma kaynağının germanyumun fotoışım spektrumu üzerindeki etkisi.....	78
Şekil 4.20. Lazer şiddetinin germanyumun fotoışım spektrumu üzerindeki etkisi	79
Şekil 4.21. Asit çözeltisinin türünün germanyumun fotoışım spektrumu üzerindeki etkisi	80

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

GaAs

Ge

GeO₂

H₂O₂

SEM

AFM

PL

LED

HF

HCL

C₂H₅OH

µm

nm

Å°

°C

eV

mA

mW

MHz

mg

$F_f(E)$

E_F

k_B

T

$k_B T$

$\rho(E)$

λ

n

p

Açıklamalar

Galyum Arsenik

Germanyum

Germanyum Dioksit

Hidrojen peroxide

Taramalı elektron mikroskobu

Atomik Kuvvet Mikroskobu

Fotoluminesans Spektrofotometresi

Işık yayan diyot

Hidroflorik asit

Hidroklorik asit

Ethanol

Mikrometre

Nanometre

Angström

Santigrat derece

Elektronvolt

Miliamper

Miliwatt

Megahertz

Miligram

Fermi Dirac dağılım fonksiyonu

Fermi enerji seviyesi

Boltzman sabiti

Sıcaklık

Termal enerji

Birim hacimdeki enerji yoğunluğu

Dalga boyu

İletim bandındaki elektronun yoğunluğu

Değerlilik bandındaki boşluk yoğunluğu

m_h^*	Boşluğun etkin kütlesi
m_e^*	Elektronun etkin kütlesi
m_c^*	İletim bandındaki elektronun kütlesi
m_v^*	Değerlilik bandındaki elektronun kütlesi
$n(E)$	Yük yoğunluğu
$\psi_k(\vec{r})$	Dalga fonksiyonu
\vec{k}	Dalga vektörü
a	Atomlar arası mesafe
a_0	Kuantum nokta yarıçapı
∇	Diferansiyel operatörü
n_i	intrinsic yoğunluk
$E_{dış}$	Dışsal enerji
h	Planck Sabiti (6.62x10 ⁻³⁴ J.s)
E_g	Yarıiletkenin Yasak Band Genişliği
ϵ	Yarıiletkenin dielektrik katsayısı
ϵ_0	Boşluğun geçirgenliği(8,55x10 ⁻¹² C/Nm ²)

1. GİRİŞ

Yarı iletken malzemeler keşfedildiği günden beri, dayanıklılığı ve ucuz maliyeti nedeniyle pek çok uygulamada kullanılmıştır. Diyot, transistör ve çeşitli devre elemanları yarı iletken teknolojisinin bilinen ilk aygıt uygulamalarıdır. Nano teknolojinin hızlı gelişim süreci, bütün malzeme çeşitlerinde olduğu gibi yarı iletken malzemeleri ve uygulama alanlarını da önemli ölçüde etkilemiştir. Nano yapılar makroskobik boyuttaki malzemeler ile karşılaştırıldığı zaman iyileştirilmiş mekanik, optik, manyetik ve katalitik özelliklere sahiptirler. Söz konusu mikro ve nano boyutta yapıların güneş pilleri, elektronik aygıtlar, yeni lazerler, kimyasal ve biyosensörler gibi optik ve elektronik aygıtların tasarlanmasında etkin bir şekilde kullanılabilmesi nedeniyle, bu tür yapıların basit ve maliyeti az yöntemlerle üretilmesi ciddi oranda dikkatleri üzerine toplayan bir konu haline gelmiştir (Salcedo, W.J ve ark., 2004; Di Francia ve ark., 2005; Kim ve ark., 2012; Ramizy ve ark., 2011b). Elektron ve odaklanmış iyon litografisi, moleküler ışın epitaksi, kimyasal buhar depozisyonu ve lazer ablasyonu gibi yöntemler kullanılarak yarıiletken nano yapılar başarılı bir şekilde üretilebilmektedir. Ancak bu tür yöntemlerle nano yüzey üretilebilmesi için vakum ortamı, pahalı cihazlar ve uzun bir çalışma süreci gerekmektedir. Bu yöntemlerin başka bir dezavantajı ise, üretilen nano yüzeylerin düzenli, homojen ve tekrar edilemeyen bir yapıda olmasıdır. Son yıllarda, pek çok araştırmanın gayesi yapısal özellikleri kontrol edilebilir yarıiletken nano yüzeyler oluşturmak için yeni yöntemler geliştirmeye odaklanmıştır.

Bu noktada diğer yöntemlerden çok daha ucuza mal olan ve oldukça basit bir kurulumla sahip elektrokimyasal anodizasyon yöntemi karşımıza çıkmaktadır. Yarı iletken yüzeylerin elektrokimyasal anodizasyon sürecine tabi tutulması ilk kez 1956 yılında A. Uhlir tarafından denenmiştir. Bell laboratuvarında başlatılan bu çalışmanın asıl amacı, mikro elektronik devrelerde kullanılabilmek için silisyum plakalara şekil vermektir. Ancak, beklenildiği gibi anodizasyon sonrasında silisyum plakalar çözünmemiş ve yüzeylerinde kahverengi bir film tabakasının oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu film tabakasının subfluoride olduğu iddia edilmiş ve yaklaşık 25 yıl boyunca bu konuda başka hiçbir çalışma yapılmamıştır (Uhlir, 1956). 1980'li yıllara yaklaşırken, anodizasyon sonrasında silisyum plaka yüzeyinde oluşan tabakanın aslında silisyum ile aynı kristal yapıya sahip gözenekli bir malzeme olduğu anlaşılmıştır (Labunov ve ark., 1979). Canham ise elektrokimyasal anodizasyon tekniği ile üretilen silisyum nano

yapıların UV ışık ile aydınlatıldığı zaman yaklaşık 600 nm dalga boyuna sahip kendiliğinden foto ışıma yaptığını keşfetmiştir (Canham, L.T, 1990, 1993). Yarıiletken bir malzemenin görünür bölgede ışıma yapabiliyor olması, bilim dünyasında oldukça büyük bir ilgi görmüş ve silisyum nano yapıların optoelektronik aygıt tasarımlarında kullanılabilirliği araştırılmaya başlanmıştır (Richter ve ark., 1991; Hirschman ve ark., 1996).

Elektrokimyasal anodizasyon yöntemi ile üretilen gözenekli silisyum nano yapıların düzenli bir boyut dağılımına sahip olmaması, tasarlanacak aygıtların kararlılığı ve verimliliği açısından bir dezavantaj oluşturmaktadır (Yano ve ark., 1998). Bu nedenle, hem akademik hem de endüstriyel alanda çalışan pek çok araştırmacı düzenli ve homojen yarıiletken nano yapılar oluşturabilmek için farklı teknikler geliştirmeye çalışmıştır. Elektron ve odaklanmış iyon litografisi, kimyasal buhar depozisyonu, lazer ablasyonu yöntemleri ile düzenli silisyum nano yapılar başarılı bir şekilde elde edilmiştir (Giguere ve ark., 2006; Kalem ve ark., 2009; Sychugov ve ark., 2010). Ancak bu tekniklerin her biri oluşturulacak nano yapının şekil ve boyutu üzerinde belirleyici olabilecek az sayıda kontrol parametresine sahip olan ve maliyeti yüksek cihazlar gerektiren yöntemlerdir. Son yıllarda ise, hem çok daha kolay ve hem de ucuz olan elektrokimyasal anodizasyon yöntemini yarı iletken yüzeyinde nano çubuk, nano tepelik, nano küre gibi düzenli yapıların elde edilebileceği bir yöntemle dönüştürülmesi üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Bu yöntem üzerinde yoğunlaşılmasının en önemli nedenlerinden biri, asit konsantrasyonu, akım şiddeti, yarı iletkenlerin katılanma şekli, anodizasyon süresi ve aydınlatmada kullanılan ışık kaynağı gibi çok sayıda kontrol parametresine sahip olmasıdır. Her bir parametrenin değiştirilmesinden hem oluşan gözenekli yapının şekli hem de foto ışımının karakteri etkilenmektedir. Örneğin, Khalili tarafından yapılan bir çalışmanın sonucuna göre anodizasyon süresi, asit yoğunluğu ve akım şiddeti arttıkça silisyum yüzeyinde oluşan gözenekleri boyutunun küçülürken, foto ışımının maksimum değeri 600 nm'den 500 nm'ye doğru kayar (Khalili ve ark., 2007). Geleneksel anodizasyon yönteminde asit çözeltisi içine daldırılan yarıiletken levhanın yüzeyi beyaz ışık ile aydınlatılır. Beyaz ışık doğası gereği içinde çok sayıda farklı dalga boyu değerine sahip ışınlar içermektedir. Aydınlatma için monokromatik bir ışık kaynağının seçilmesi durumunda, gözenekli silisyum yüzeyinde oluşan foto ışımının şiddeti ciddi oranda değiştiği gözlemlenmiştir. Dalga boyu 450 nm olan bir ışık kaynağı foto ışımının şiddetini 100 kat arttırırken, dalga boyu 700 nm olan bir ışık kaynağı ışıma şiddeti

üzerinde hiçbir etki oluşturmamıştır (Naddaf ve ark., 2007). Burada açıkça görülmektedir ki, monokromatik ve dalgaboyu değeri düşük olan ışık kaynaklarının kullanılması elektrokimyasal anodizasyon sürecinin sonuçlarını iyileştirir. Monokromatik yapısının yanı sıra eş uyumlu (coherent) karakterde ışıma yapabilme özelliğine sahip ışık kaynakları olarak bilinen lazerler de elektrokimyasal anodizasyon sürecinde aydınlatma kaynağı olarak kullanılmıştır. Lazer şiddetinin oluşan gözenekli silisyumun yüzeyin yapısı ve ışıma karakteri üzerindeki etkisi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Argon- ion lazerinin kullanıldığı bir çalışmada lazer şiddetinin 10 mW/mm^2 değerinin üzerinde olması halinde, silisyum sütunların oluşmaya başladığı ifade edilmiştir (Ngan ve ark., 1997). Aynı lazerin kullanıldığı başka bir çalışmada ise anodizasyon süresinin arttırılmasının foto ışıma şiddeti üzerinde pozitif bir etki oluşturduğu sonucuna varılmıştır (Omar ve ark., 2008). H. S. Mavi ve çalışma grubu ise anodizasyon yönteminde kullanılacak lazerin foton enerjisinin silisyumun bant aralığına yakın bir değerde olmasının, gözenekli silisyum oluşumunu kolaylaştıracağını düşünmüş ve sürekli modda çalışan Nd-YAG lazerini elektrokimyasal anodizasyon yöntemine dahil etmiştir (Mavi ve ark, 2001). Nd-YAG lazeri beklenildiği gibi anodizasyon sürecini hızlandırmış ve çok daha ince bir gözenekli silisyum tabakası oluşmasına neden olmuştur. Bunların dışında He-Cd diyot lazer (325 nm), GaAs diyot lazer (780 nm), diyot lazer (635 nm) gibi sürekli modda çalışan pek çok lazer elektrokimyasal anodizasyon tekniğinde kullanılmıştır (Ramizy ve ark., 2010; Ramizy ve ark., 2011a). Ancak hiçbirinde istenildiği gibi düzenli ve homojen silisyum nano yapılar üretilenmemiştir. Elektrokimyasal anodizasyon yönteminde aydınlatma kaynağı olarak darbeli lazerlerin kullanılması ise yeni bir fikir olup bu konuda henüz yeteri kadar çalışma yapılmamıştır. Literatürde, bu yöntemi kullanılarak yarı iletken mikro ve nano yapıların (mikro ve nano boyutta konik tepcikler) üretilbildiği birkaç çalışma bulunmaktadır (Acıkgoz ve ark., 2012; Medvid ve ark., 2013).

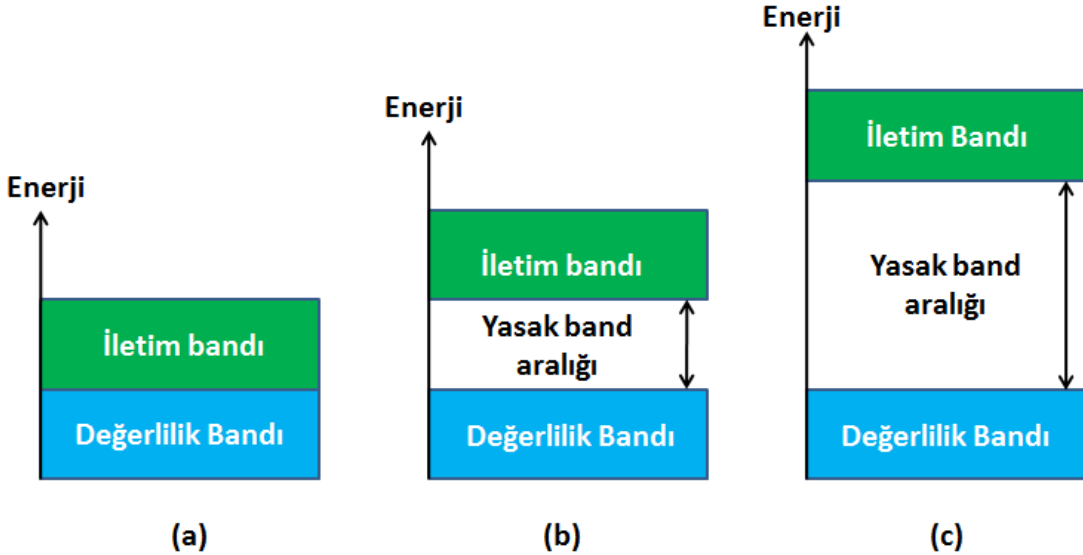
Boyutları nanometre mertebesine indirildiği zaman, görünür bölgede foto ışıma yapabilir hale dönüşen tek yarıiletken silisyum değildir. Yıllardır silisyum gölgesinde kalan ve üzerinde çok az çalışmanın yapıldığı Germanyum (Ge) ve Galyum arsenik (GaAs) gibi yarı iletkenler de aynı karaktere sahiptirler. 1940'lı yıllarda, germanyum transistörlerin anahtar özelliklerini göstermek için ilk tercih edilen yarıiletken ve o dönemde pek çok araştırmacı bu element üzerinde odaklanmıştı (Bardeen ve ark., 1948). Ancak, bant aralığının dar olması ve yüzeyinde oluşan oksit tabakasının çok kolay

çözünebilir olması dezavantaj olarak görülmüş ve germanyum üzerinde yapılan çalışmalar durma noktasına gelmiştir. Literatürde, elektrokimyasal anodizasyon, elektrik şokları ile uyarma, metal parçacıklar vasıtasıyla eritme, kimyasal buhar depozisyonu gibi yöntemler kullanılarak gözenekli germanyum tabakasının oluşturulabilmiştir (Chang ve ark., 2000; Kartopu ve ark., 2004; Fang ve ark., 2006). Germanyum yüzeyinde gözenekli ve foto ışımaya yapabilen bir tabakanın oluşturulması ile Germanyumun içinde sakladığı pozitif özellikleri gün ışığına çıkmaya başlamıştır. Örneğin; germanyum yarıiletkenler arasında dielektrik katsayısı en yüksek olan ve bu özelliği sayesinde fotonik kristal uygulamaların da kullanılabilen bir elementtir (Vugt ve ark., 2002). Buriak ve grubu tarafından yapılan çalışmalar, geçmişte dezavantaj olarak görünen kalıcı oksit tabakasının var olmaması özelliğinin aslında yüzey modifikasyonlarını kolaylaştırdığını göstermiştir (Buriak, 2002). Elektrokimyasal anodizasyon yöntemi ile silisyum nano yüzeylerin elde edilmesi ve karakterizasyonu ile ilgili binlerce çalışma olmasına rağmen, Germanyum hakkında çok az sayıda çalışma bulunmaktadır (Miyaziki ve ark., 1995; Chang ve Hummel, 2000). Bu çalışmalarda da genellikle foto ışımaya özelliği incelenmiştir. Yüzey karakteristiği ve nano yapıların elde edilmesi ile ilgili sadece A.K. Shukla ve grubu ilgilenmiştir. Anodizasyon yönteminde aydınlatma ışık kaynağı olarak sürekli modda çalışan Argon-ion lazeri kullanarak, Ge nano yapılar elde etmişlerdir (Kumar ve ark.,2008). Ancak, Ge nano yapıların SEM ve AFM görüntülerine bakıldığında üretilen nano yüzeyin düzenli ve homojen bir yapıya sahip olmadığı görülmektedir. Literatürde, elektrokimyasal anodizasyon tekniği ile düzenli ve homojen nano yapıların elde edilebildiği bir çalışma bulunmamaktadır. Bu tez çalışmasında elde edeceğimiz verilerin literatürde ki bu boşluğu doldurması hedeflenmektedir.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

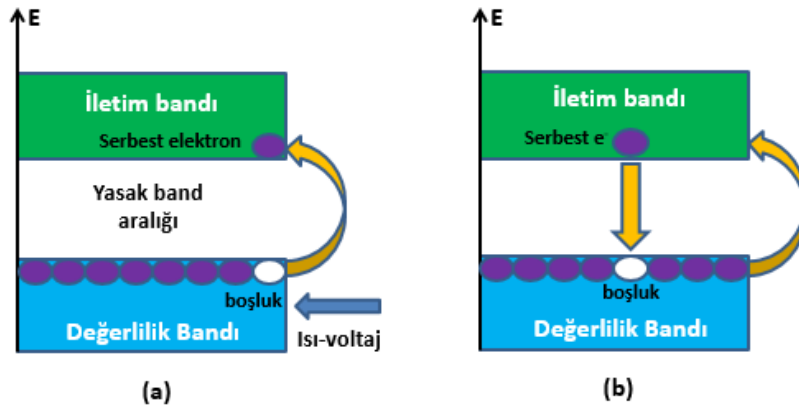
2.1. Yarı İletken Malzemeler

Katı malzemeler iletkenler, yarı iletkenler ve yalıtkanlar olmak üzere üçe ayrılırlar. Bu malzemeleri birbirinden ayıran en önemli özellik iletkenlikleridir. Bir malzemenin iletken hale geçebilmesi için elektronun, değerlilik bandından iletkenlik bandına çıkabilmesi gerekir. Yani elektronun bant boşluğunu geçmesine yetecek kadar veya daha fazla enerjiye sahip olması gerekir. Elektronlar bu enerjiyi ısı, voltaj, foton gibi uyarılarla elde edip iletkenlik bandına atlarlar. Bu noktada bant mesafesi bir malzemenin iletkenlik özelliğinde önemli bir rol oynar. Şekil 2.1.(a)' da görüldüğü gibi iletken malzemelerde iletkenlik bandı ile değerlilik bandı bitişik ya da iç içe geçmiş şekildedir. Bu durum kontrolsüz ve sürekli şekilde elektron alışverişine neden olur ki buda malzemenin elektronikte kullanılmasını elverişsiz hale getirir. Yalıtkanlarda ise, şekil 2.1.(b)' de görüldüğü gibi bant aralığının çok geniş olması elektronların iletkenlik bandına atlamasını zorlaştırır. Çok yüksek enerjiler uyarıcı olarak uygulansa dahi, bu bir elektronu iletkenlik bandına transfer etmek için yetmez. Bu iki malzemedan ayrı olarak yarı iletkenler şekil 2.1.(c)' de görüldüğü gibi elektrik iletkenliği bakımından iletkenler ile yalıtkanlar arasında kalan maddelerdir.



Şekil 2.1. (a) İletken, (b) Yarı iletken, (c) Yalıtkan

Şekil 2.2.(a)' da görüldüğü gibi yarıiletken bir malzeme ısı, ışık, voltaj gibi uyarılarla uyarıldığı zaman değerlilik bandındaki elektronlar yasak band aralığını geçmek için gerekli enerjiyi elde eder ve iletim bandına atlarlar. Şekil 2.2.(b)' de görüldüğü gibi değerlilik bandında oluşan boşluk başka bir elektron tarafından doldurulur. Böylece boşluk hareket etmese de hareket ediyormuş gibi bir görünüm oluşur. Bu sayede elektriksel iletkenlik sağlanır. Uygulanan enerji ortadan kaldırıldığında ise serbest elektron değerlilik bandına geri döner ve yalıtkanlık yeniden sağlanmış olur. Şekil 2.2.(b)' de görüldüğü gibi yarıiletkenlerde elektriksel iletim hem boşluk(hole) hemde elektronlar tarafından sağlanır. Bu özellikleri sayesinde elektronik sanayinin vazgeçilmez yapı taşı oluştururlar.



Şekil 2.2. (a) Yarı iletkenin ısıl uyarılması, (b) uyarının kaldırılması

Yarı iletkenler periyodik tabloda IV.grubu III-V grubu ve II-VI olarak ayrılırlar. Değerlilik yörüngelerinde 4 elektron bulunduran IV. grup elementlerine örnek olarak Silisyum ve Germanyum verebiliriz. III-V grubu bileşiklerine GaAs, II-VI grubuna ise, ZnS bileşik yarı iletkenini örnek olarak gösterebiliriz. Çizelge 2.1.'de bazı yarıiletkenlerin yasak band aralığı verilmiştir. Her yarı iletkenin kendine özel bir yasak band aralığı vardır. Bu yasak band aralığı yarıiletkenlerin karakteristik özelliğini belirler.

Çizelge 2.1. Yarı iletkenlerin yasak bant aralıkları (Kittel, 1996; McKelvey, 1966)

Silikon	1,12eV
Galyum Arsenik	1,43eV
Germanyum	0,67eV

2.1.1. Saf Yarı İletkenlerde Band Teorisi ve Fermi Enerji Seviyesi

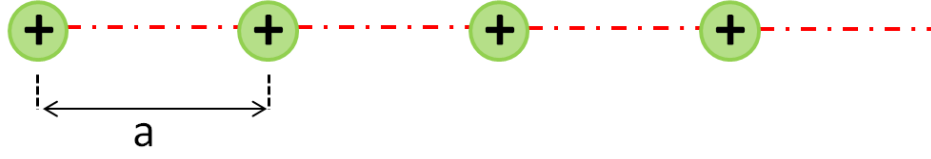
Termal dengede olan bir yarıiletken için enerji seviyelerine elektronların yerleşimi Fermi Dirac dağılım fonksiyonu ile tanımlanabilir. Herhangi bir T sıcaklığında yeterli kinetik enerjiyi kazanan bir elektronun E enerji seviyesine yerleşebilme olasılığı F(E) Fermi Dirac dağılımı fonksiyonuna göre

$$F(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/k_B T}} \quad (2.1)$$

şeklinindedir. Burada k_B Boltzman sabiti, $k_B T$ termal enerji ve E_F ise Fermi seviyesinin enerjisidir. Bir yarıiletkenin iletim bandındaki elektron yoğunluğunu bulmak için öncelikle çok küçük bir enerji aralığı olan dE 'deki yük yoğunluğu $n(E)$ ifade edilmelidir. $n(E)$ elektron yoğunluğu, birim hacimdeki izinli enerji seviyelerinin yoğunluğu $\rho(E)$ ile bu enerji seviyelerinin işgal edilme olasılığı olan $F(E)$ 'nin çarpımı olarak tanımlanabilir. Bu durumda iletim bandındaki elektron yoğunluğu olan $n(E)$ iletim bandının en alt enerji seviyesi olan E_C 'den en üst seviyesi olan $E_{üst}$ seviyesine integre edilmesi sonucunda bulunabilir.

$$n = \int_{E_C}^{E_{üst}} n(E) dE = \int_{E_C}^{E_{üst}} \rho(E) F(E) dE \quad (2.2)$$

Üç boyutlu yarıiletken bir malzeme içindeki elektron yoğunluğu olan $n(E)$ 'nin ifade edilebilmesi için öncelikle elektronların momentum uzayında sahip olabileceği izinli enerji seviyelerinin yoğunluğu $\rho(E)$ tanımlanmalıdır. Momentum uzayında elektronun izinli k durumları ve enerji seviyeleri arasındaki ilişkinin ve buna bağlı olarak $\rho(E)$ 'nin ifade edilmesi ise kristal örgü içinde periyodik olarak dizilmiş atomlar arasına hapsedilen elektronlar için Schrödinger denkleminin çözülmesi ile mümkün olabilir. Tek elektron ve protona sahip olan bir hidrojen atomu için Schrödinger denklemini çözmek ve elektronun enerjisi ile k dalga vektörü arasındaki ilişkiyi türetmek kolaydır. Ancak, söz konusu olan çok sayıda elektron ve atom içeren bir katı kristal ise Schrödinger denklemini çözerek, elektronun hareketini ve enerji değerlerini türetmek hiç de kolay bir iş değildir. Örneğin, şekil 2.3' de verilen tek boyutlu kristal örgüyü ele alalım. Atomlar arası mesafe a olsun.

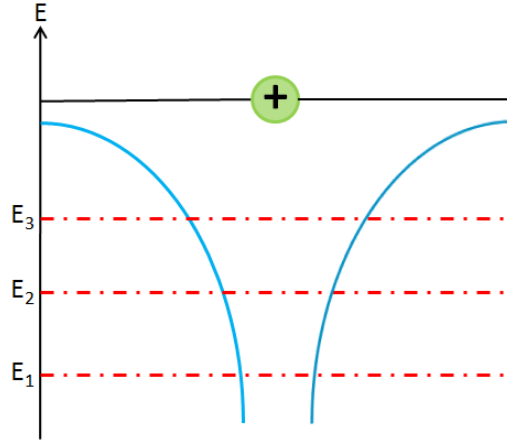


Şekil 2.3. Tek boyutlu kristal örgü içerisindeki atomların temsili gösterimi

Tek bir atomun elektron üzerinde oluşturduğu potansiyel enerji

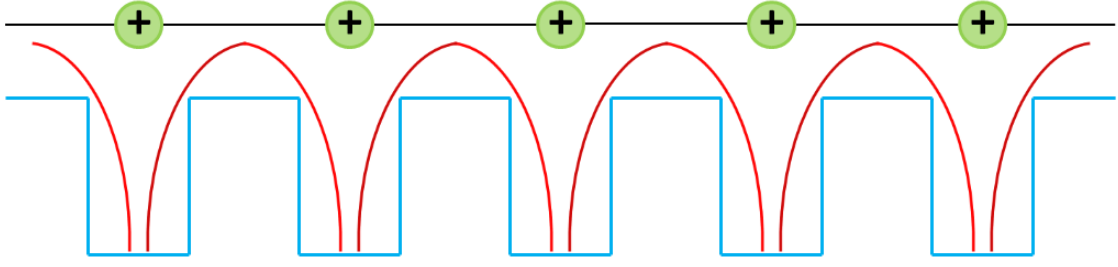
$$U = -k \frac{q_1 q_2}{r} \quad (2.3)$$

şeklindedir ve elektron ile proton arasında uzaklık ile ters orantılıdır. Şekil 2.4’ de görüldüğü gibi r değeri sıfıra doğru yaklaştıkça potansiyel enerjinin değeri de sonsuza doğru gider.



Şekil 2.4. Tek bir atomun elektron ile proton arasındaki uzaklığa bağlı olarak oluşturduğu potansiyel enerji diyagramı

O halde, kristal örgü içerisinde periyodik olarak ard arda sıralanan atomların her biri elektron üzerinde aynı etkiyi oluşturacaktır. Bu durumda, kristal içinde bulunan elektron kristal örgü ile özdeşleşen periyodik bir potansiyelin etkisinde kalacaktır. Şekil 2.5’ de bu periyodik fonksiyon gösterilmektedir. Böyle bir periyodik potansiyelin etkisinde kalan elektron hareket denklemi Kroning-Penney modeli kullanılarak daha kolaylaştırılabilir. Bu modelde, tek boyutlu kristal örgüden oluşan periyodik kuyu potansiyeline benzetilerek analiz edilmeye çalışılır. Elektronun ard arda eklenmiş özdeş kare kuyular içerisinde hapsedildiği düşünülür.



Şekil 2.5. Birden fazla atomun kristal örgü içerisinde oluşturduğu potansiyel enerji diyagramı

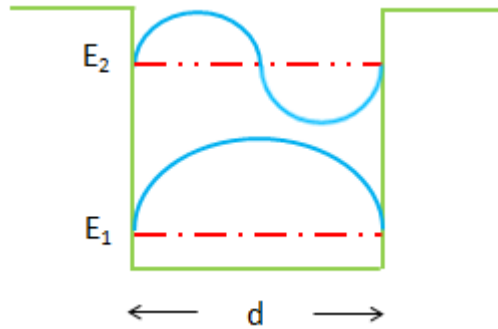
Çözümüne ulaşmak amacıyla, öncelikle şekil 2.6’ da görülen bu periyodik özdeş kare kuyu potansiyellerinden yalnızca bir tanesini ele alalım. Kuyu içinde hapsedilen elektron dalga fonksiyonunun duran dalga şeklinde olduğu Schrödinger denkleminin çözülmesiyle açıkça görülür. Bu enerji özfonksiyonları

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.4)$$

şeklinde k dalga vektörüne bağlı olarak elde edilir. Dalga vektörü k elektron hareketini tanımlayan duran dalgaların dalga boyu ile ters orantılıdır.

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.5)$$

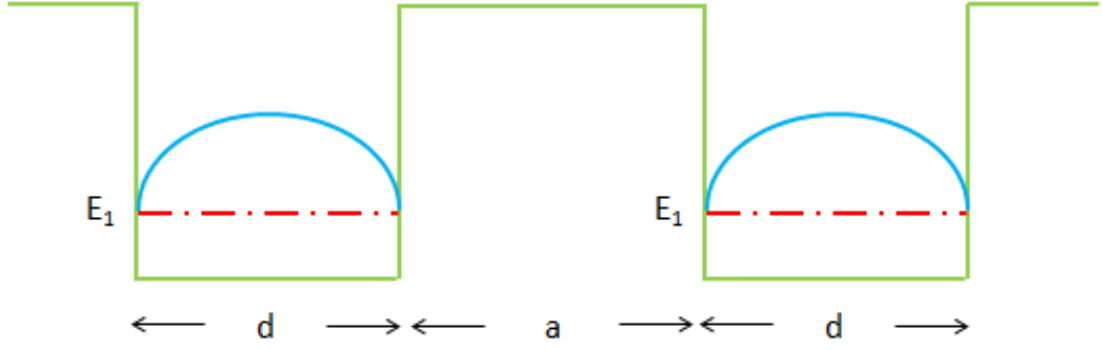
Elektronun sahip olacağı minimum enerji değeri olan E_1 maksimum dalga boyuna sahip olan duran dalganın oluşturduğu durumdur. Yani, dalga boyunun kare kuyunun genişliğinin iki katına eşit olduğu durumdur.



Şekil 2.6. Özdeş kare bir kuyunun temsili gösterimi

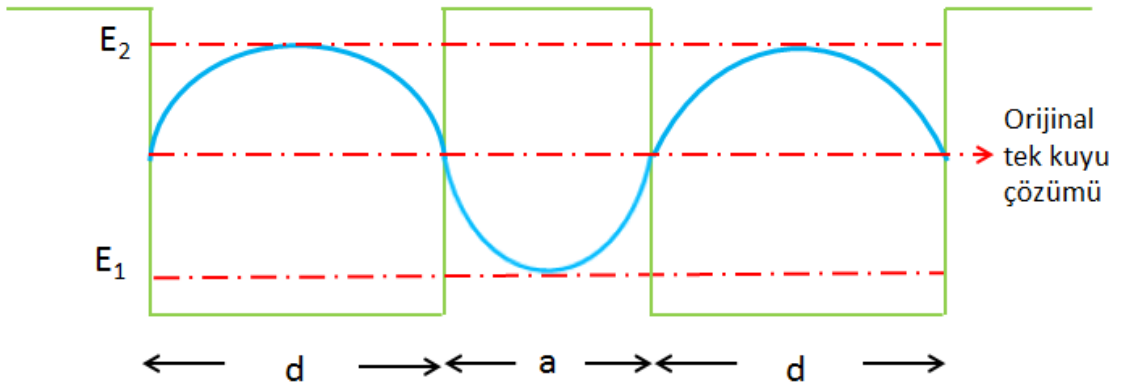
Şimdi elektronun ard arda iki kare kuyu potansiyelin bulunduğu bir ortamda olduğunu düşünelim.

Şekil 2.7’ de görüldüğü gibi, iki kuyu arasındaki uzaklık (a) kuyu genişliğinden (d) yeteri kadar büyükse iki kuyu birbirinden bağımsız kabul edilebilir. Her iki kuyu içinde de birbirinden bağımsız olarak özdeş enerji öz durumları oluşur.

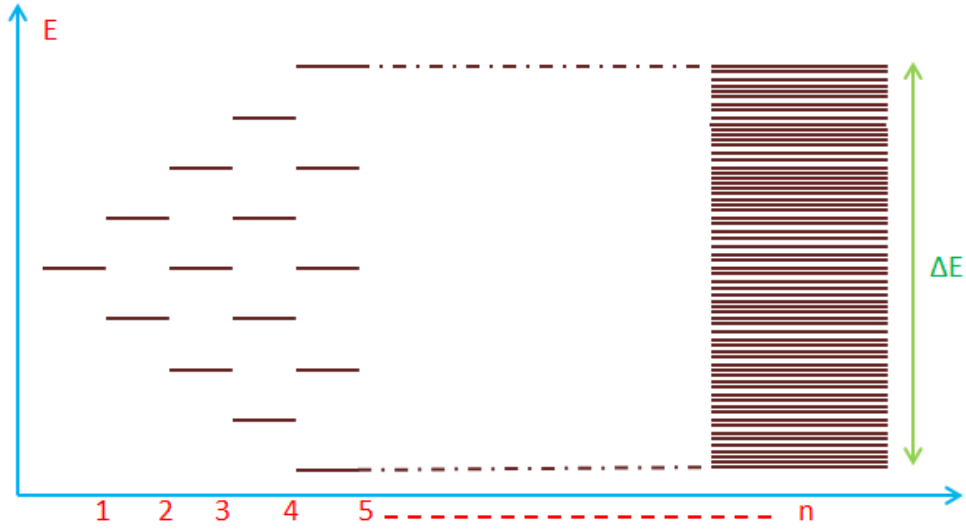


Şekil 2.7. Özdeş iki kare kuyunun temsili gösterimi ($a > d$)

Eğer iki kuyu arasındaki mesafe daralır ise bu kez her iki kuyu içindeki çözümler Şekil 2.8’ de görüldüğü gibi örtüşür ve üst üste binmeye başlar. Böylece her iki kuyu içinde de özdeş iki farklı enerji öz fonksiyon çözümleri oluşur. Yani tek kuyu çözümünde oluşan orijinal enerji öz değeri kaybolup yerine iki farklı enerji öz değeri oluşur. Kristal içindeki kuyuların sayısı arttıkça izinli enerji seviyelerinin sayısı da artar ve bu enerji seviyeleri birbirine iyice yaklaşır izinli bir enerji bandına döner. Kuyuların sayısının artması, kristal içindeki atomlar arası mesafenin daralması anlamına gelir. Atomlar arası mesafe azaldıkça (yarı iletkenlerde $\sim 5\text{Å}$) Şekil 2.9’ da görüldüğü gibi izinli enerji bantları ortaya çıkar. Enerji bantlarının oluşmasının nedeni böyle açıklanabilir.

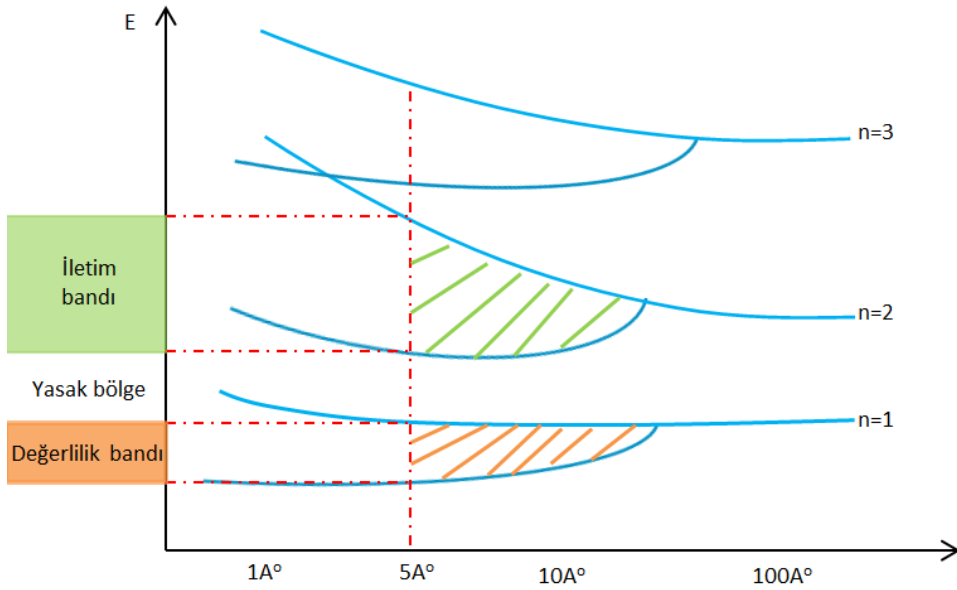


Şekil 2.8. Özdeş iki kare kuyunun temsili gösterimi ($a < d$)



Şekil 2.9. Kuyu sayısına bağlı olarak enerji bantlarının oluşumu

Malzemelerde izinli enerji bantlarının şekli ve konumu atomlar arası mesafeye bağlı olarak değişebilir. Şekil 2.10' da atomlar arası mesafe ile bant yapıları arasındaki ilişkiyi gösteren bir grafik verilmiştir. Atomlar arası mesafe 100\AA 'dan büyük ise izinli enerji seviyeleri sanki keskin çizgilermiş gibi birbirinden ayrılırken, atomlar arası mesafe küçüldükçe enerji seviyeleri ayrışmaya ve izinli enerji bant aralarına dönüşmeye başlar. Yarıiletkenlerde atomlar arası mesafe yaklaşık 5\AA civarlarındadır. 5\AA da enerji seviyeleri geniş izinli enerji bantları şeklindedir. Yarıiletkenlerde enerji bantlarından bahsedilmesinin nedeni budur.



Şekil 2.10. Atomlar arası mesafeye bağlı olarak bant yapısının temsili gösterimi

Elektronlar ile dolu olan en dış yörünge değerlilik bandı olarak adlandırılır. Değerlilik bandının hemen üstündeki boş yörünge ise iletim bandıdır. Değerlilik ve iletim bandı arasında yasak band aralığı bulunmaktadır. Yasak band aralığının oluşumunu anlamak için elektron E-k diyagramlarını daha ayrıntılı incelemek gerekir.

Bloch tarafından Schrödinger denklemi kristal içinde çözmek için, bir yaklaşım yapılmıştır. Kristal içinde elektronu etkileyen potansiyel, örgü noktalarına yerleşmiş olan atomların merkezindeki pozitif yüklerden kaynaklanır ve periyodik bir yapıya sahiptir. Ayrıca elektronun bulunma olasılığında periyodik yapıdadır. Bloch tarafından öne sürülen yaklaşıma göre, elektron hareketini tanımlayan dalga fonksiyonu periyodik bir yapıda olmalıdır.

$$\psi_k(\vec{r}) = U_k(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (2.6)$$

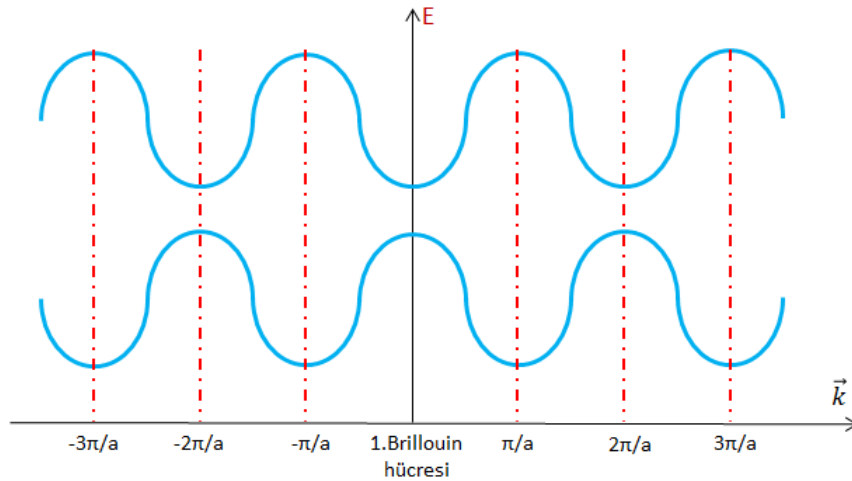
Periyodik fonksiyon olan $U_k(\vec{r})$ denklem (2.7)'deki koşulu sağlar.

$$U_k(\vec{r} + \vec{a}) = U_k(\vec{r}) \quad (2.7)$$

Burada a değeri atomlar arası uzaklıktır. $\psi_k(\vec{r})$ dalga fonksiyonunu Schrödinger denkleminde yerine yazarsak;

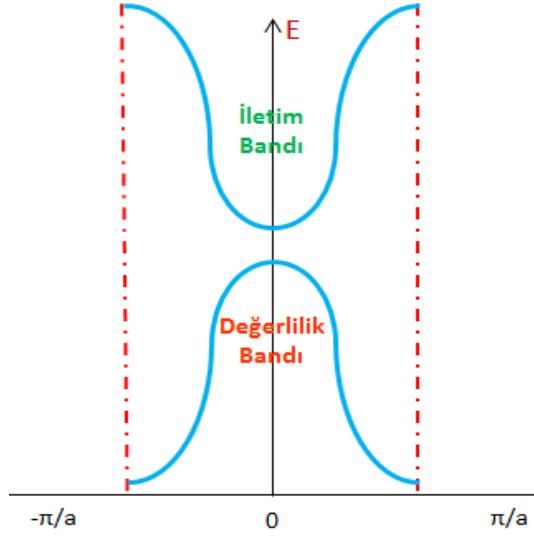
$$\nabla^2\psi_k(\vec{r}) + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\psi_k(\vec{r}) = 0 \quad (2.8)$$

Schrödinger dalga denklemini çözdüğümüz zaman Şekil 2.11' de görüldüğü gibi elde edilen enerji özfonksiyonlarında periyodik bir yapıda olduğu görülür.



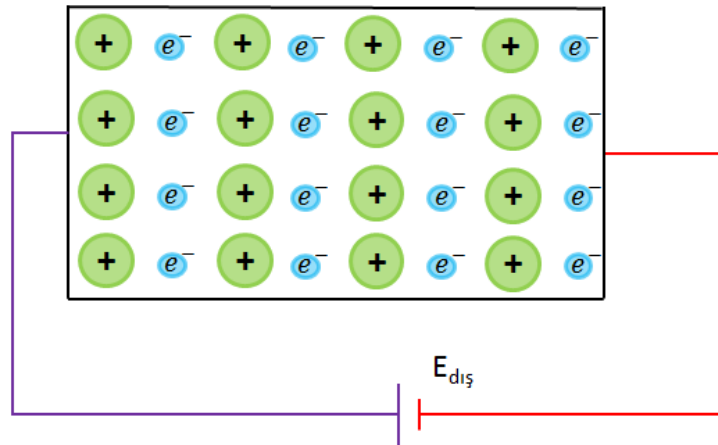
Şekil 2.11. Brillouin hücresinin temsili gösterimi

Enerjinin özfonksiyonları ve özdeğerleri periyodik yapıda olduğu için, eğer birinci Brillouin hücresi aralığı olan $-\pi/a < k < \pi/a$ bölgesinde E-k ilişkisi biliniyorsa, E fonksiyon tamamı biliniyor demektir. Şekil 2.12’ de verilen indirgenmiş E-k diyagramı malzemenin birçok özelliğini açıklamaktadır.



Şekil 2.12. İndirgenmiş E-k diyagramı

Burada dikkat edilmesi gereken diğer bir hususta denklem (2.8)’deki m kütle değeridir. Serbest halde bulunan elektronların kütlesi birbirine eşittir. Ancak kristal içinde elektron hareket ederken etrafında bulunan atomların oluşturduğu elektrostatik kuvvetin etkisi altında kalır. Kristal alan adı verilen bu etki iç kuvvetlerin etkisi olarak düşünülebilir. Böyle bir kristale şekil 2.13’ de görüldüğü gibi dış elektrik alan uygulandığını düşünelim.



Şekil 2.13. kristal örgüsü içerisindeki elektronların dışarıdan uygulanan elektrik alan yardımıyla hızlandırılması

Elektrona etki eden toplam kuvvet dış kuvvet ile iç kuvvetin toplamı şeklindedir. Newton'un ikinci yasasına göre, \vec{F}_{net} kuvveti denklem (2.9)' da görüldüğü gibi momentumun zamana göre türevine eşit olmalıdır.

$$\vec{F}_{net} = \frac{d\vec{P}}{dt} \quad (2.9)$$

Burada kristal içindeki kuvvetlerin ifade edilebilmesi pek mümkün değildir. Bu zorluktan kurtulmanın bir yolu, yük taşıyıcıların (elektronlar ve boşlukların) kristal içinde hareket ederken, “etkin kütle” adı verilen bir kütleyle sahipmiş gibi davrandıklarını kabul etmektir. Etkin kütle ile tanımlanmasıyla kristal içindeki elektrona etki eden iç kuvvetlerin elektron üzerindeki etkisi elektronun kütlelerine yansıtılmış olur. Bu durumda $F_{dış}$ kuvvetin etkisi altında elektronun kütlesi etkin kütleyle (m^*) sahipmiş gibi davranır.

Kristal içindeki elektronların sadece dış kuvvetler etkisi altında bir dalga gibi davrandığını düşünürsek, bu dalganın momentumu

$$p = \hbar k \quad (2.10)$$

şeklindedir. O halde, Newton'un ikinci yasasına göre,

$$\vec{F}_{dış} = \frac{d\vec{P}}{dt} = ma \quad (2.11)$$

olmalıdır. Denklem (2.10)' daki momentum değerini Denklem (2.11)' de yerine yazdığımız zaman

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = ma \quad (2.12)$$

olarak bulunur. Elektron dalgasının ivmesini bu dalganın grup hızı ifadesinden bulabiliriz. Bir dalganın grup hızı, enerjisinin momentuma göre türevi alınarak bulunabilir.

$$v_g = \frac{dE}{dP} = \frac{dE}{dk} \frac{dk}{dP} \quad (2.13)$$

$$v_g = \frac{dE}{dP} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \quad (2.14)$$

Newton'un yasasında grup hızının tanımını kullanalım.

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = m \frac{dV_g}{dt} \quad (2.15)$$

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = m \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \right) \quad (2.16)$$

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = m \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \frac{dk}{dk} \frac{dE}{dk} \quad (2.17)$$

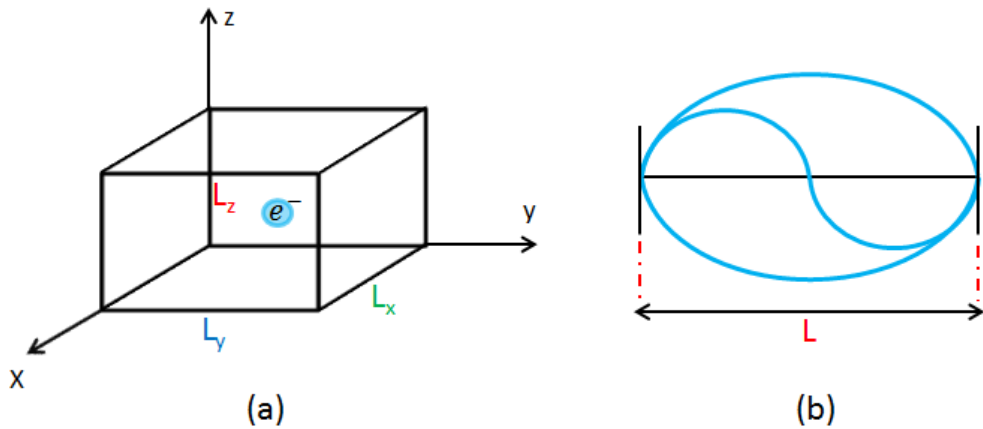
$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = m \frac{1}{\hbar} \frac{d\vec{k}}{dt} \frac{d^2E}{dk^2} \quad (2.18)$$

Yukardaki denklem (2.18)' in sağlanabilmesi için, elektronun kütlesi serbest elektron kütlesinden farklı olmalıdır. Etkin kütle olarak adlandırılan bu yeni kütle için değeri ise,

$$m^* = \left[\frac{1}{\hbar} \left(\frac{d^2E}{dk^2} \right) \right]^{-1} \quad (2.19)$$

şeklindedir.

Boyutları L_x, L_y, L_z olan şekil 2.14. (a)'daki gibi üç boyutlu bir yarıiletken parçası ele alalım. Elektron hareketini tanımlayan dalga fonksiyonu yarıiletken sınırlarında sıfır olmalıdır.



Şekil 2.14. (a) Boyutları L_x, L_y, L_z olan yarıiletken parçası, (b) birim uzunluktaki dalga sayısı

Bu sınır koşullarının sağlanabilmesi için, elektron dalga fonksiyonları şekil 2.14. (b)' deki gibi “duran dalgalar” şeklinde olmalıdır. Elektronun kristal içindeki hareketini tanımlayan düzlem dalganın duran dalgalar oluşturma koşulu ise,

$$2(\vec{k})(\vec{r}) = 2k_x x + 2k_y y + 2k_z z = 2N\pi \quad (2.20)$$

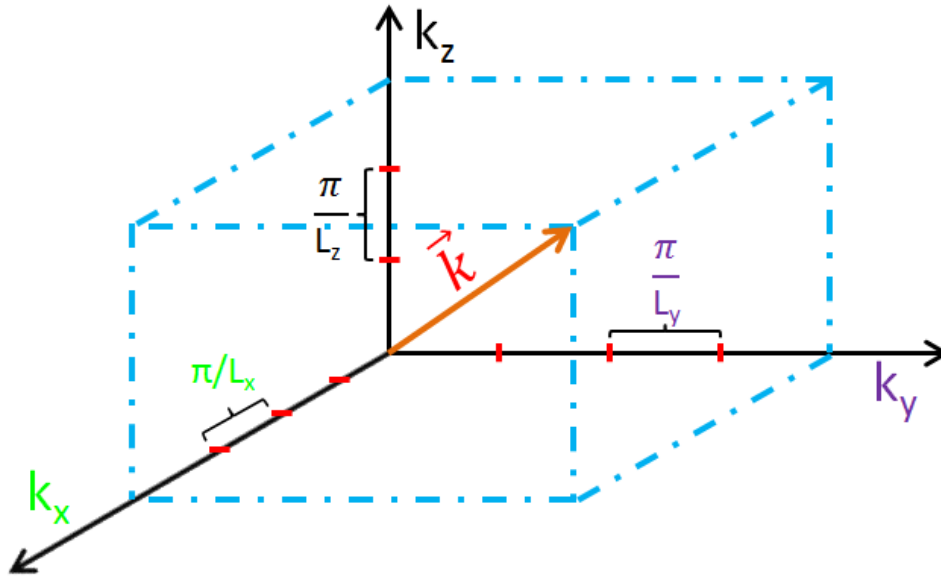
şeklindedir. Her bir k bileşeni duran dalga koşulunu sağlamalıdır.

$$2k_x x = m2\pi ; 2k_y y = p2\pi ; 2k_z z = q2\pi \quad (2.21)$$

$$k_x = \left(\frac{\pi}{L_x}\right)m ; k_y = \left(\frac{\pi}{L_y}\right)p ; k_z = \left(\frac{\pi}{L_z}\right)q \quad (2.22)$$

$$|\vec{k}| = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} \quad (2.23)$$

(m, p ,q=1,2,3.....) değerlerine bağlı olarak k_x , k_y ve k_z farklı değerler alabilir. Bu durumda \vec{k} vektörü kesikli değerlere sahip olur. Üç boyutlu \vec{k} dalga vektörünün temsili bir gösterimi şekil 2.15' de verilmiştir.



Şekil 2.15. \vec{k} vektörünün üç boyutlu temsili gösterimi

Yığınsal bir yarıiletken içinde bulunan elektronların sahip olabileceği kaç tane izinli k değeri ve buna bağlı olarak izinli enerji değeri vardır. Bu soruya cevap bulmak için, her bir boyutu 1mm ($L_x = L_y = L_z = 1\text{mm}$) olan bir yarıiletken parçası ele alalım.

\vec{k} 'nin en küçük değeri şekil 2.16. (a)'daki gibi elektronun dalga boyunun (duran dalga) maksimum değerini aldığı zamandır. Yani, $\lambda_{max} = 2L_x$ eşit olduğunda k_{min} değerine sahip olur. Bu durumda,

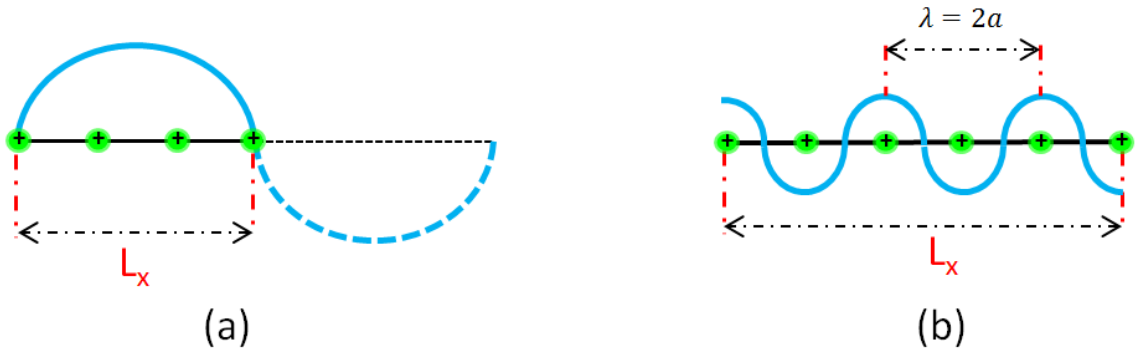
$$k_{min} = \frac{2\pi}{\lambda_{max}} = \frac{2\pi}{2L_x} = \frac{\pi}{1mm} = \pi \times 10^3 m^{-1} \quad (2.24)$$

şeklinde olacaktır. Elektronun L_x ile sınırlanmış bölgelerde hareketini düşünersek elektron bu aralıkta duran dalgalar oluşturacak şekilde ilerler.

Şekil 2.16. (b)'deki gibi De Broglie dalga boyu minimum değere sahip olduğu zaman, \vec{k} maksimum değere sahip olur. Minimum dalga boyu değeri örgü sabitinin iki katına eşit olacaktır. Yarıiletkenlerde örgü sabitinin 5\AA civarında olduğu dikkate alınır, maksimum k dalga vektörü

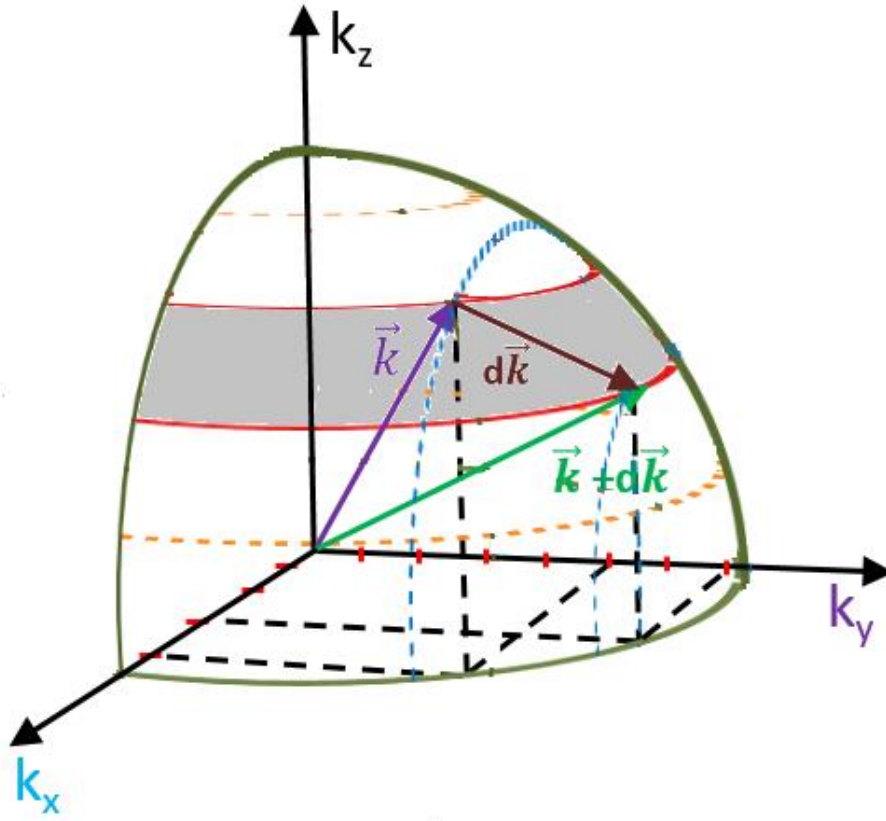
$$k_{max} = \frac{2\pi}{\lambda_{min}} = \frac{2\pi}{2a} = \frac{\pi}{5\text{\AA}} = 2\pi \times 10^9 m^{-1} \quad (2.25)$$

olarak bulunur. k dalga vektörünün minimum ve maksimum değerleri arasında milyonlarca izinli enerji seviyesi bulunduğu görülmektedir. Bu izinli enerji seviyeleri birbirine çok yakın olduğundan, sürekli bir enerji aralığı (bandı) olarak değerlendirilebilirler.



Şekil 2.16. (a) Maksimum dalga boyu uzunluğu, (b) minimum dalga boyu uzunluğu

Durum yoğunluğu hesaplanırken, sadece pozitif \vec{k} değerleri dikkate alınır. Çünkü duran dalga sınır koşulları uygulanırken, pozitif ve negatif \vec{k} değerleri birlikte değerlendirilmiştir. Şekil 2.17' deki gibi k_x, k_y ve k_z 'nin yalnızca pozitif değerleri dikkate alındığında, bunların bir kürenin $1/8$ 'ine karşılık geldiğini görürüz. O halde \vec{k} ile $\vec{k} + dk$ dalga vektörleri arasında kalan izinli k durumlarının sayısını bulmaya çalışalım.



Şekil 2.17. \vec{k} uzayındaki 1/8 kürenin temsili gösterimi

Her bir durumun hacmi;

$$V_{küp} = \frac{\pi}{L_x} \frac{\pi}{L_y} \frac{\pi}{L_z} \quad (2.26)$$

şeklindedir ve küpün köşelerinde sekiz farklı durum vardır. Fakat her bir atom farklı sekiz küp tarafından paylaşılır. Aynı basit kübik birim hücrede olduğu gibidir. Durum sayısını bulmak için, \vec{k} ile $\vec{k}+dk$ arasında kalan hacim \vec{k} uzayında her bir durumun kapladığı hacme bölünür ve iki ile çarpılır. Burada 2 çarpanı biri pozitif diğeri negatif spinli olmak üzere iki farklı elektron bulunabileceği kuantum durumun varlığından kaynaklanmaktadır. Bu durumda, durum sayısı;

$$2 \times \frac{\frac{1}{8} 4\pi k^2 dk}{\frac{\pi}{L_x} \frac{\pi}{L_y} \frac{\pi}{L_z}} \quad (2.27)$$

olarak bulunur. Durum yoğunluğu ise, \vec{k} ile $\vec{k}+dk$ arasındaki durum sayısı ile malzemenin tamamının hacminin ($L_x L_y L_z$) oranına eşittir. O halde durum yoğunluğu,

$$\rho(k)dk = \frac{L_x L_y L_z \pi k^2 dk}{\pi^3 L_x L_y L_z} = \frac{k^2}{\pi^2} dk \quad (2.28)$$

şeklindedir ve

$$\rho(k)dk = \rho(E)dE \quad (2.29)$$

eşitliğini kullanarak,

$$\rho(E) = \frac{\rho(k)}{dE/dk} = \frac{k^2}{\pi^2} \frac{1}{dE/dk} \quad (2.30)$$

olarak bulunur. İletim bandındaki bir elektronun enerjisinin

$$E = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c^*} \quad (2.31)$$

olduğunu biliyoruz. O halde, denklem (2.30)'daki yerine türevi yazılırsa,

$$\rho(E) = \frac{k^2}{\pi^2} \frac{2m_c^*}{\hbar^2} \frac{1}{2k} \quad (2.32)$$

şeklinde bulunur. Son olarak k değeri denklem (2.31)'den E cinsine çevrilerek denklemde yerine yazılırsa, iletim bandında bulunan birim hacimdeki izinli enerji seviyelerinin yoğunluğu

$$\rho_c(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2} \quad (2.33)$$

olarak bulunur. İletim bandındaki elektron yoğunluğu ise

$$n = \int_{E_c}^{\infty} \rho_c(E) F_e(E) dE \quad (2.34)$$

integrali ile bulunabilir. İntegral çözüldüğünde

$$n = 2 \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{-(E_c - E_F)/k_B T} \quad (2.35)$$

$$n = N_C e^{-(E_C - E_F)/k_B T} \quad (2.36)$$

olarak bulunur. Değerlilik bandındaki boşluk yoğunluğunu bulmak için ise, öncelikle değerlilik bandındaki bir boşluğun enerjisi olan

$$E = E_V - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_v^*} \quad (2.37)$$

eşitliğini kullanarak değerlilik bandında bulunan birim hacimdeki izinli enerji seviyelerinin yoğunluğunu bulunur. Bu durumda,

$$\rho_v(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_v}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_V - E)^{1/2} \quad (2.38)$$

olarak bulunur. Ardından değerlilik bandındaki boşluk yoğunluğu olan

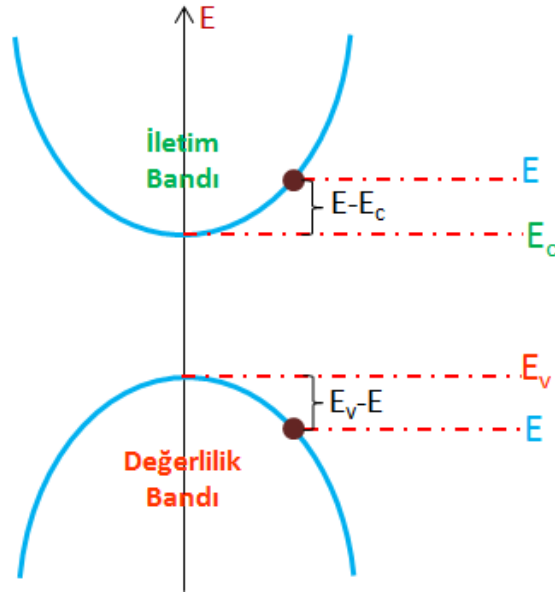
$$p = \int_{-\infty}^{E_V} \rho_v(E) (1 - F_e(E)) dE \quad (2.39)$$

denkleminde $\rho_v(E)$ yerine yazarak, değerlilik bandındaki boşluk yoğunluğu

$$p = 2 \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{-(E_F - E_V)/k_B T} \quad (2.40)$$

$$p = N_V e^{-(E_F - E_V)/k_B T} \quad (2.41)$$

olarak bulunur (Neamen, D.A., 2003). Şekil 2.18' de iletim ve değerlilik bandında bulunan birim hacimdeki izinli enerji seviyelerinin yoğunluğu temsili resimde verilmiştir.



Şekil 2.18. Band yapısını gösteren temsili resim

Çizelge 2.2.'de görüldüğü gibi saf yarıiletkenlerde, elektron yoğunluğu boşluk yoğunluğuna yakın değerler almıştır ve birbirine eşit kabul edilirler (Neamen, D.A., 2003). Başka bir deyişle değerlilik bandından iletim bandına geçen her elektron arkasında bir boşluk bırakır. Bu nedenle iletim bandındaki elektronların yoğunluğu ile değerlilik bandındaki boşlukların yoğunluğu birbirine eşittir.

Çizelge 2.2. Bazı yarıiletkenlerin etkin kütle değerleri ve durum yoğunlukları (Neamen, D.A., 2003)

	$N_C(cm)^3$	$N_V(cm)^3$	m_n^*/m_0	m_p^*/m_0
Silikon	$2,8 \times 10^{19}$	$1,04 \times 10^{19}$	1.08	0,56
Galyum Arsenik	$4,7 \times 10^{17}$	7×10^{18}	0,067	0,48
Germanyum	$1,04 \times 10^{19}$	6×10^{18}	0,55	0,37

Bu durumda $n = p$ ise;

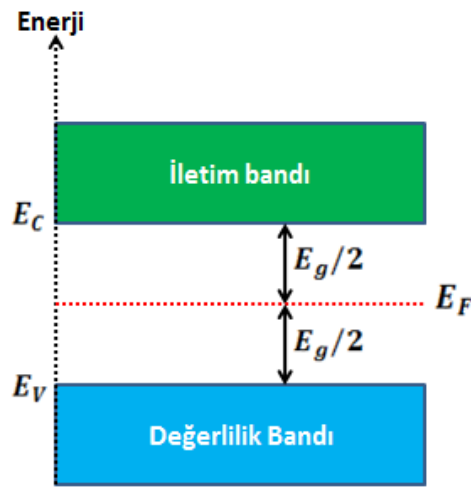
$$N_C \exp\left(\frac{E_F - E_C}{k_B T}\right) = N_V \exp\left(\frac{E_V - E_F}{k_B T}\right) \quad (2.42)$$

$$\frac{N_V}{N_C} = \frac{N_C \exp\left(\frac{E_F - E_C}{k_B T}\right)}{N_V \exp\left(\frac{E_V - E_F}{k_B T}\right)} \quad (2.43)$$

$$\ln \frac{N_V}{N_C} = \ln \exp \left(\frac{2E_F - E_C - E_V}{k_B T} \right) \quad (2.44)$$

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln \frac{N_V}{N_C} \quad (2.45)$$

olarak bulunur. Burada $\frac{k_B T}{2} \ln \frac{N_V}{N_C}$ terimi sıcaklığa bağlı bir düzeltme terimidir. Sonuç olarak bulduğumuz bu denklem şekil 2.19'da gösterildiği gibi katkısız yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesinin yasak band aralığının tam ortasında olduğunu gösterir.



Şekil 2.19. Has yarıiletken için Fermi enerji seviyesinin konumu (Kittel, 1996)

Bu durumda

$$n = p = n_i \quad (2.46)$$

olarak kabul edilir. Saf yarıiletken malzemede elektron ve boşlukların yoğunluğu eşit olduğunda “intrinsic yoğunluk” n_i şeklinde tek bir ifade ile temsil edilebilir. Örneğin 300K'deki saf silikon için $n_i = 1,45 \times 10^{10} \text{ cm}^3$ tür. Bu durumda saf bir yarıiletken için

$$np = n_i^2 \quad (2.47)$$

şeklinindedir. Bu ilişki kütle etkisi yasası (Mass action law) olarak bilinmektedir. Dengede olan katkılı yarıiletkenlerin yük yoğunlukları hesaplanırken de bu yasadan faydalanılmaktadır. Değerleri yerine yazacak olursak,

$$n_i^2 = N_C e^{-(E_C - E_F)/k_B T} N_V e^{-(E_F - E_V)/k_B T} \quad (2.48)$$

$$n_i^2 = N_C N_V \exp \left[\frac{-(E_C - E_V)}{kT} \right] \quad (2.49)$$

$$n_i^2 = N_C N_V e^{-E_g/kT} \quad (2.50)$$

olarak bulunur. Bazı saf yarıiletkenlerin intrinsic yük yoğunlukları çizelge 2.3' de verilmiştir.

Çizelge 2.3. 300K de yaygın olarak kabul edilen dengede olan katkısız yarıiletkenlerin yük yoğunlukları (Neamen, D.A., 2003)

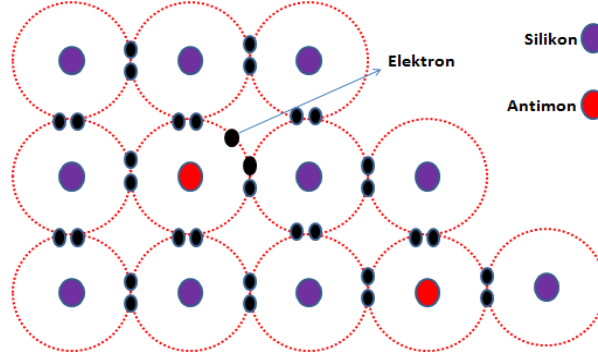
Silisyum	$n_i = 1,5 \times 10^{10} \text{ cm}^3$
Galyum Arsenik	$n_i = 1,8 \times 10^6 \text{ cm}^3$
Germanyum	$n_i = 2,4 \times 10^{13} \text{ cm}^3$

2.1.2. Katkılı Yarı İletkenlerde Band Teorisi ve Fermi Enerji Seviyesi

Yarı iletkenlerde katkılanma cinsinin ve katkılanma oranının, elektron ve boşluk yoğunluklarını ve Fermi enerji seviyelerini nasıl değiştirdiğini inceleyelim. Safsızlıkların eklenmesi yarıiletken içindeki elektron ve boşlukların dağılımlarını değiştirmektedir. Yük taşıyıcıların yoğunluklarının değişmesi yarıiletkenlerin Fermi enerji seviyesini değişmesine sebep olacaktır. Saf yarıiletkenlerde yasak bant aralığının orta seviyesine denk gelen Fermi düzeyi, katkılı yarıiletkenlerde katkılanma cinsine göre iletim bandına yada değerlilik bandına doğru kayacaktır. Ayrıca saf yarıiletkenlerin katkılanması sonucunda serbest elektron ve boşluk konsantrasyonunun artması nedeniyle iletkenlikleri de istenilen düzeyde artırılabilir. Bu nedenle katkılı yarıiletkenler elektronik devre elemanlarında, optik ve fotonik cihazlarda ve güneş hücrelerinde çokça tercih edilmektedir. N-tipi ve p-tipi olmak üzere iki farklı tip katkılı yarıiletken vardır.

2.1.2.1. N Tipi Yarı İletkenler

N-tipi yarı iletkenlerde, şekil 2.20.'de görüldüğü gibi, saf yarıiletken (silisyum veya germanyum) atomları içerisine 5 değerlilik elektronuna sahip antimon, arsenik, bizmut ve fosfor gibi atomların belli bir oranda eklenmesi ile yeni bir kristal yapı oluşturulur. N-tipi yarıiletkenlerde serbest elektron sayısı yada yoğunluğu boşluk yoğunluğundan daha fazladır.



Şekil 2.20. N tipi yarı iletkenin yapısı

Saf yarıiletkenler için tanımlanan kütle etkisi yasası katkılı yarıiletkenler içinde geçerlidir. Elektron yoğunluğu katkılanan donör atomlarının yoğunluğuna eşit kabul edileceğinden boşlukların yoğunluğunda kütle etkisi yasası kullanılarak hesaplanabilir. Bu durumda n-tipi yarıiletkende elektron ve boşluk yoğunluğu

$$n_n = N_D = N_C e^{-\frac{-(E_C - E_F)}{kT}} \quad (2.51)$$

$$p^n = \frac{n_i^2}{n_n} = \frac{n_i^2}{n_D} \quad (2.52)$$

şeklinde ifade edilebilir. N-tipi yarıiletkenin Fermi enerji seviyesi denklem 2.51' kullanılarak hesaplanabilir. Elektron yoğunluğu için her iki tarafın ln' ni alınırsa

$$N_D = N_C e^{-\frac{-(E_C - E_F)}{kT}} \quad (2.53)$$

$$\ln(N_D) = \ln N_C - \frac{(E_C - E_F)}{kT} \quad (2.54)$$

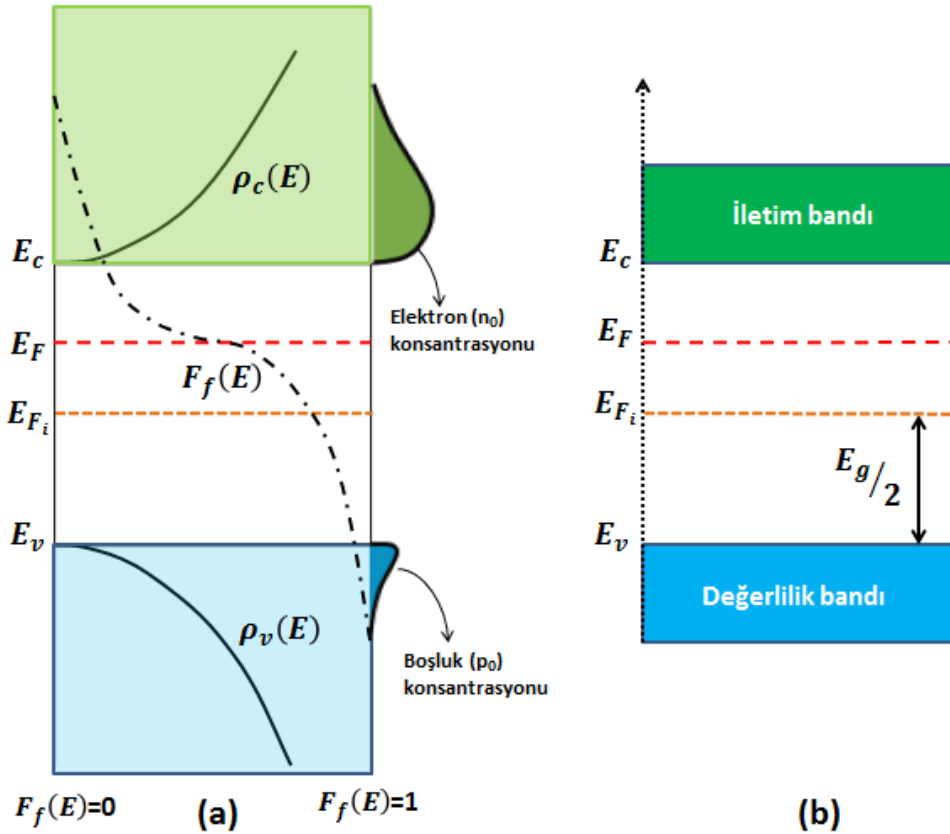
denklemini elde ederiz.

$$\ln\left(\frac{N_D}{N_C}\right) = -\frac{E_C}{kT} + \frac{E_F}{kT}; \frac{E_F}{kT} = \ln\left(\frac{N_D}{N_C}\right) + \frac{E_C}{kT} \quad (2.55)$$

Denklemin her iki tarafı kT ile çarpılırsa

$$E_F = kT \ln\left(\frac{N_D}{N_C}\right) + E_C; E_F = E_C - kT \ln\left(\frac{N_C}{N_D}\right) \quad (2.56)$$

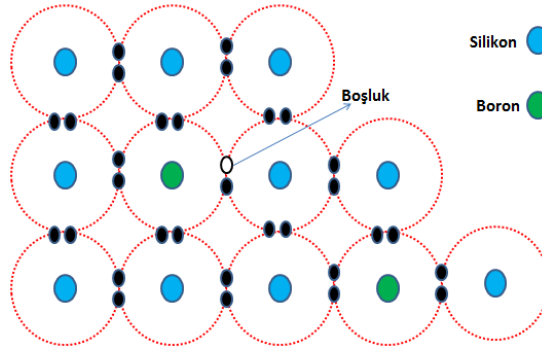
Sonuç olarak n-tipi yarıiletkenin Fermi enerji seviyesi elde edilmiş olur. Bu ifadeden de anlaşılacağı üzere E_F enerji düzeyi artık yasak bant aralığının ortasında değildir. Şekil 2.21. (a) ve (b)' de gösterildiği gibi E_F seviyesi iletim bandına yaklaşmıştır. Katkılama oranının Fermi enerji seviyesini doğrudan etkilediği açıktır (Neamen, D.A., 2003).



Şekil 2.21. N-tipi yarıiletken için Fermi enerji seviyesinin (a) yoğunluğu ve (b) konumu (Neamen, D.A., 2003)

2.1.2.2. P Tipi Yarı İletkenler

P-tipi yarıiletkenlerde ise boşluk (hole) yoğunluğu elektron yoğunluğundan çok daha fazladır. Saf silisyum veya germanyum atomu içerisinde, 3 değerlilik elektronuna sahip indiyum, boron, alüminyum ve galyum gibi atomların belli bir oranda eklenmesi sonucunda p tipi yarıiletken meydana gelir. Bu yapıda iletkenlik şekil 2.22.' de görüldüğü gibi boşluklar tarafından sağlanır. Toplamda yedi elektron olacağından bir boşluk (hole) diye tabir edilen yapı boşta kalır. Bu sayede iletkenlik artırılmış olur.



Şekil 2.22. P tipi yarı iletkenin yapısı

Katkılanan alıcı atomların yoğunluğu N_A 'nın yarıiletkendeki boşluk yoğunluğuna eşit olduğu kabul edilirse, kütle etkisi yasası kullanılarak elektron ve boşluk yoğunlukları için aşağıdaki ifadeler yazılabilir.

$$P_p = N_A = N_V e^{-\frac{-(E_F - E_V)}{kT}} \quad (2.57)$$

$$n_p = \frac{n_i^2}{P_p} = \frac{n_i^2}{N_A} \quad (2.58)$$

P-tipi yarıiletkende Fermi enerji seviyesi aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

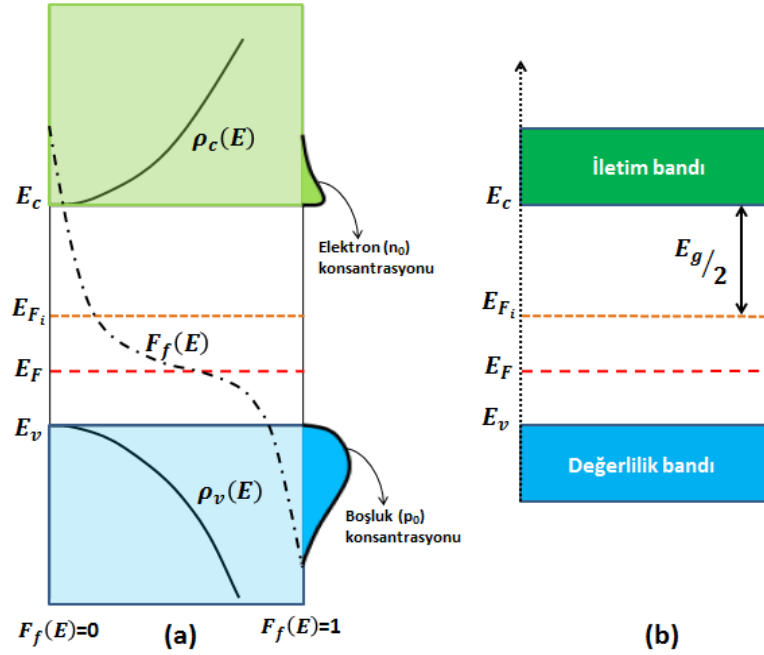
$$N_A = N_V e^{-\frac{-(E_C - E_F)}{kT}} \quad (2.59)$$

$$\ln(N_A) = \ln N_V - \frac{-(E_F - E_V)}{kT} \quad (2.60)$$

$$\ln\left(\frac{N_A}{N_V}\right) = -\frac{E_F}{kT} + \frac{E_V}{kT}; \quad \frac{E_F}{kT} = -\ln\left(\frac{N_A}{N_V}\right) + \frac{E_V}{kT} \quad (2.61)$$

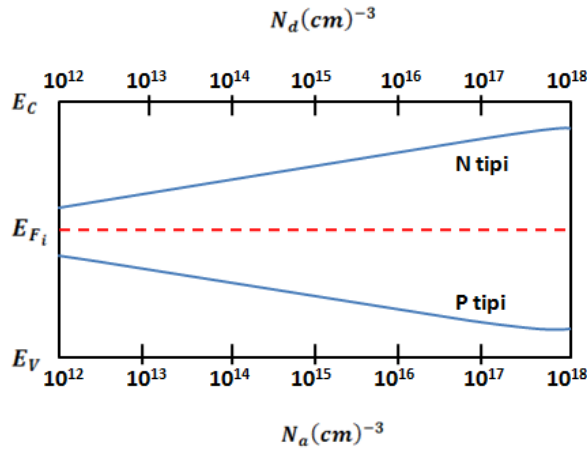
$$E_F = E_V + kT \ln \left(\frac{N_V}{N_A} \right) \quad (2.62)$$

Elde edilen denklem (2.62)' ye göre p-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji düzeyi değerlilik bandına yaklaşmıştır. Şekil 2.23.(a) ve (b)' de görüldüğü gibi E_F seviyesi değerlilik bandına yaklaşmıştır.



Şekil 2.23. P-tipi yarıiletken için Fermi enerji seviyesinin (a) yoğunluğu, (b) konumu (Neamen, D.A., 2003)

Katkılama oranının Fermi enerji seviyesini doğrudan etkilediği açıkça görülmektedir. Aşağıda şekil 2.24' de verilen grafik bu ilişkiyi daha net bir şekilde ortaya koymaktadır (Neamen, D.A., 2003).



Şekil 2.24. Katkılama oranının Fermi enerji seviyesi üzerindeki etkisi (Neamen, D.A., 2003)

2.2. Nano Yapılı Yarı İletkenler

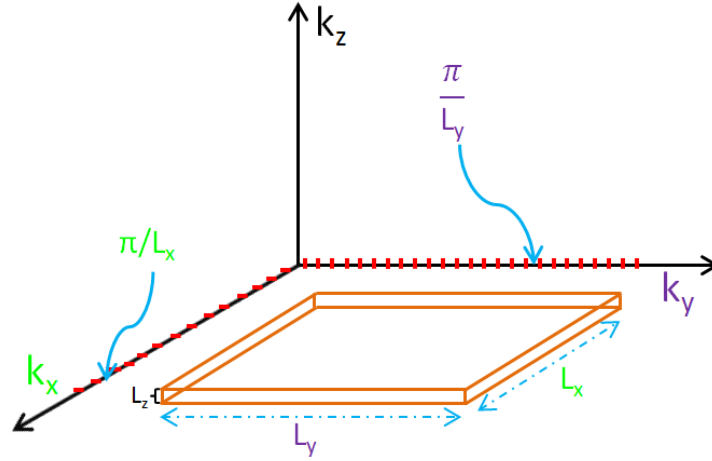
Nano teknolojinin hızlı gelişim süreci, bütün malzeme çeşitlerinde olduğu gibi yarı iletken malzemeleri ve uygulama alanlarını da önemli ölçüde etkilemiştir. Nano yapılar makro boyuttaki malzemeler ile karşılaştırıldığı zaman iyileştirilmiş mekanik, optik, manyetik ve katalitik özelliklere sahiptirler. Nano boyutta yarı iletken malzemenin fiziksel özellikleri değişir ve enerji spektrumunun kesikli yapısı daha belirgin bir hal alır. Bu durum kuantum sınırlama etkisi ile açıklanabilir. Kuantum sınırlama etkisi, yarıiletken parçacıkların boyutları katı haldeki Bohr uyarım (excitation) yarıçapının büyüklüğüne daha yakın yada küçük olduğu anda ortaya çıkar. Bir parçacığın Bohr yarıçapı aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$a_0 = \frac{\hbar^2 \epsilon}{e^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (2.63)$$

Burada m_e^* ve m_h^* sırasıyla elektron ve boşluğun etkin kütlesi, e elektron yükü ve ϵ yarıiletkenin dielektrik katsayısıdır. Üç boyutta bir yarı iletkenin durum yoğunluğu denklem (2.33)' de gösterilmiştir. Durum yoğunluğunun enerjinin kareköküyle doğru orantılı olduğu görülmektedir. Yarıiletken malzemenin boyutunun iki yada daha aşağıya çekilmesi durumunda durum yoğunluğu değişecektir.

2.2.1. İki Boyutta Durum Yoğunluğu

Yarıiletken bir boyutun çok küçüldüğünü yani, nanometre yada angström gibi atomik mertebelere indirildiğini düşünelim. Örneğin L_z boyutu 20\AA 'a indirgenmiş olsun ve atomlar arası mesafe 5\AA olsun. L_x ve L_y boyutlarında 1mm civarında olsun. Şekil 2.25' de görüldüğü gibi tanımlanan bir yarıiletken parçası kuantum kuyu olarak adlandırılır.



Şekil 2.25. İki boyutlu bir yarıiletken parçasının temsili resmi

L_x ve L_y boyutları 1mm mertebesinde olduğu zaman, minimum ve maksimum k değerleri arasında milyonlarca izinli k değeri bulunur. Ancak, L_z boyutu için artık durum farklıdır. Bu durumda maksimum k değeri ;

$$k_{max} = \frac{2\pi}{\lambda_{min}} = \frac{2\pi}{2a} = \frac{\pi}{5A^o} \quad (2.64)$$

q değerleri için k değeri ;

$$(q = 1 \text{ için}) k = \frac{q\pi}{L} = \frac{\pi}{L_z} = \frac{\pi}{20A^o} \quad (2.65)$$

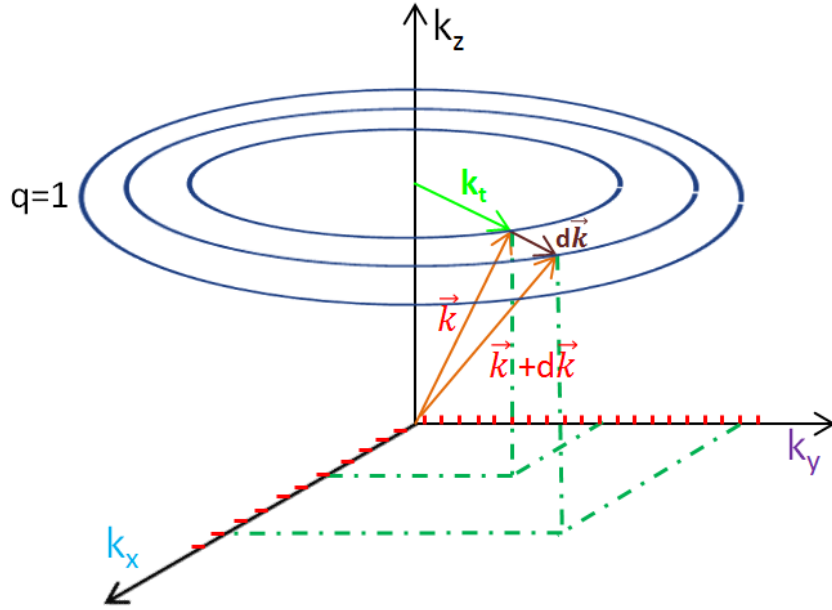
$$(q = 2 \text{ için}) k = \frac{q\pi}{L} = \frac{2\pi}{L_z} = \frac{2\pi}{20A^o} \quad (2.66)$$

$$(q = 3 \text{ için}) k = \frac{q\pi}{L} = \frac{3\pi}{L_z} = \frac{3\pi}{20A^o} \quad (2.67)$$

$$(q = 4 \text{ için}) k = \frac{q\pi}{L} = \frac{4\pi}{L_z} = \frac{\pi}{5A^o} \quad (2.68)$$

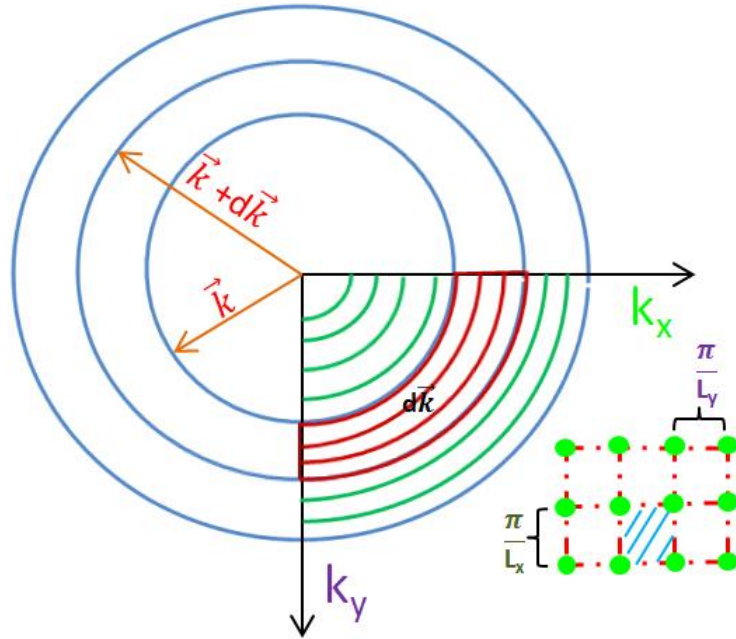
olarak bulunur. Görüldüğü gibi ($q=4$) değerine gelindiğinde, k_z maksimum değere ulaşmış olur. Yani k_z 'nin daha fazla artması mümkün değildir. Bu durumda k_z sadece dört tane izinli duruma sahip olur. L_z boyutu milimetre mertebesindeyken, milyonlarca izinli k_z değeri bulunmasına rağmen, L_z boyutu angström mertebesine indirildiğinde, yalnızca dört izinli durum var olabilir.

Şekill 2.26' da görüldüğü gibi durum sayısını bulmak için, k ile $k+dk$ arasında kalan alanın hesaplanması gerekir.



Şekil 2.26. İki boyutta ($q=1$) durumunda \vec{k} 'nin temsili gösterimi (Manasreh, O., 2011)

Bunun içinde öncelikle şekil 2.27'de görüldüğü gibi ortaya çıkan diskin 1/4' i alınır. Bunun nedeni sadece pozitif k_x ,ve k_y ' nin pozitif değerleri dikkate alındığında, bunların bir diskin 1/4'üne karşılık gelmesidir.



Şekil 2.27. İki boyutta ($q=1$) durumunda oluşan disk'in temsili gösterimi

Şekil 2.27’de görüldüğü gibi her bir atom dört kare tarafından paylaşılır. Bu durumda tek bir kare içinde bir atom bulunur ve izinli olan her bir durumun alanı;

$$A_{disk} = \frac{\pi}{L_x} \frac{\pi}{L_y} \quad (2.69)$$

Durum yoğunluğunu bulmak amacıyla öncelikle enerjiyi tanımlamamız gerekir. Çünkü artık L_z boyutu angström mertebesine indirgenmiştir. Bu nedenle L_x ve L_y boyutlarını ayrı, L_z boyutunu ayrı belirtmemiz gerekir. Biz enerjinin

$$E = E_c + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_c^*} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_c^*} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_c^*} \quad (2.70)$$

olduğunu biliyoruz. Yeni transverse vektör tanımlayalım. Bu durumda;

$$k_t = ik_x + jk_y; \quad E = E_c + E_{q1} + \frac{\hbar^2 k_t^2}{2m_c^*} \quad (2.71)$$

şeklinindedir. Durum sayısını bulmak için, k ile $k+dk$ arasında kalan alan \vec{k} uzayında her bir durumun kapladığı alana bölünür ve iki ile çarpılır. Burada 2 çarpanı biri pozitif diğeri negatif spinli olmak üzere iki farklı elektron bulunabileceği kuantum durumun varlığından kaynaklanmaktadır.

$$Durum\ sayısı = 2 \times \frac{\frac{1}{4} 2\pi k_t dk_t}{\frac{\pi}{L_x} \frac{\pi}{L_y}} = \frac{k_t}{\pi} L_x L_y dk_t \quad (2.72)$$

olarak bulunur. Durum yoğunluğu ise, k ile $k+dk$ arasındaki durum sayısı ile malzemenin tamamının hacminin oranına eşittir. Bu durumda durum yoğunluğu,

$$\rho(k_t) dk_t = \frac{\frac{k_t}{\pi} L_x L_y dk_t}{L_x L_y L_z} = \frac{k_t}{\pi} \frac{dk_t}{L_z} \quad (2.73)$$

$$\rho(k_t) = \frac{k_t}{\pi L_z} \quad (2.74)$$

şeklinde bulunur ve

$$\rho(k_t) dk_t = \rho(k) dk = \rho(E) dE \quad (2.75)$$

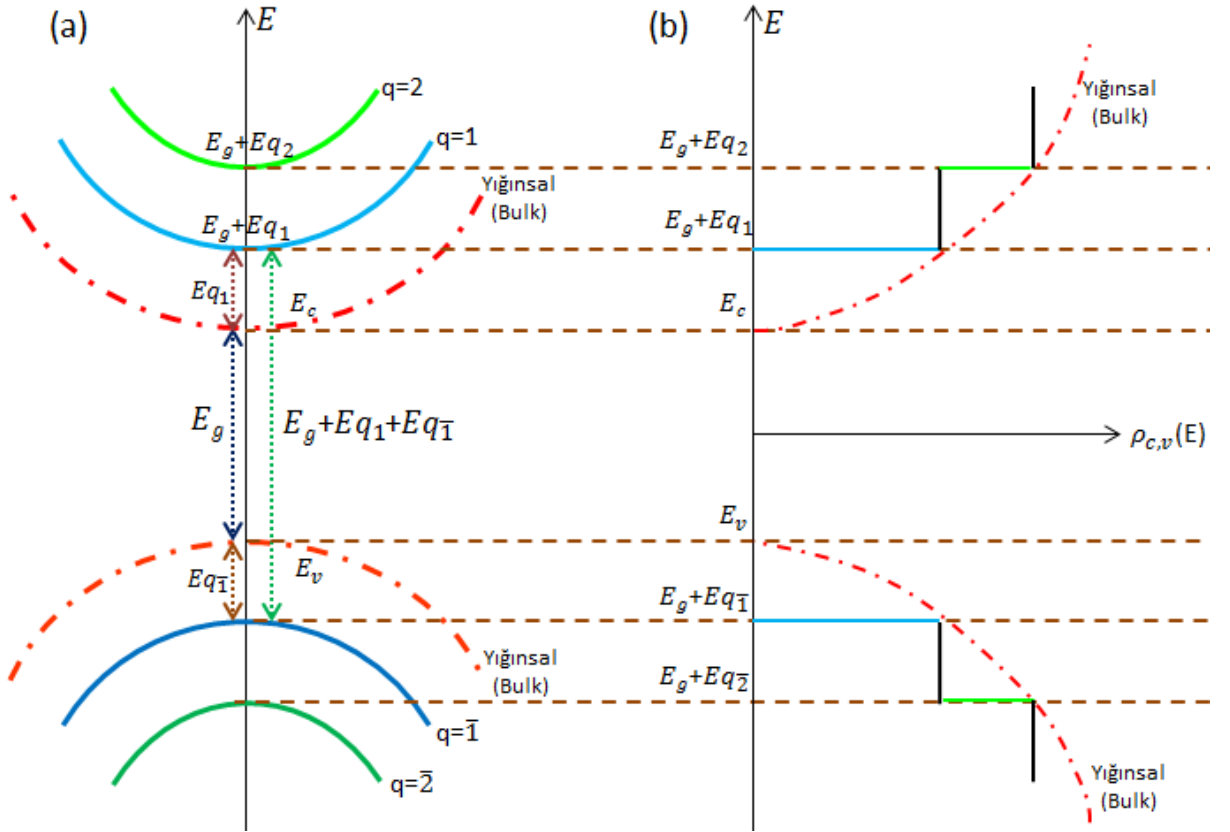
eşitliğini kullanarak,

$$\rho(E) = \frac{\rho(k_t)}{dE/dk_t} = \frac{k_t}{\pi L_z} \frac{1}{dE/dk_t} \quad (2.76)$$

olarak bulunur. O halde, denklem (2.76)'deki yerine denklem (2.71)'den türevi yazılırsa,

$$\rho(E) = \frac{k_t}{\pi L_z} \frac{2m_c^*}{2k_t \hbar^2} = \frac{m_c^*}{\pi \hbar^2 L_z} \quad (2.77)$$

şeklinde bulunur. Sonuç olarak, denklem (2.77)'de görüldüğü gibi durum yoğunluğu enerjiden bağımsızdır. Kuantum kuyularda yasak band aralığı yığınsal band aralığından daha farklı olur. Şekil 2.28 (a)'da görüldüğü gibi k_t 'nin sıfırdan farklı değerleri için E k_t 'ye parabolik olarak bağlıdır. Şekil 2.28 (b)'de görüldüğü gibi k_x ve k_y çok farklı değere sahipken, k_z değeri sadece kuantum atlamaları yapabilir. $E_c + Eq_1$ enerji değerinden $E_c + Eq_2$ enerji değerine kadar $\rho(E)$ sabit kalır. $E_c + Eq_2$ geçince $\rho(E)$ tekrar artar. Bu nedenle kuantum kuyularda durum yoğunluğu basamak şeklindedir (Manasreh, O., 2011).



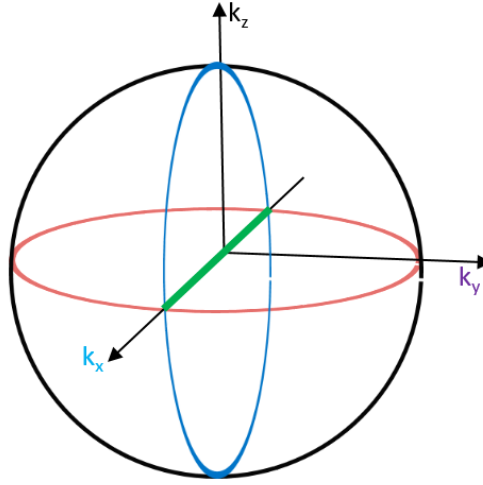
Şekil 2.28. (a) İki boyutta band aralıkları, (b) iki boyutta durum yoğunluğu

2.2.2. Tek Boyutta Durum Yoğunluğu

Tek boyutta durum sayısını bulmak için, öncelikle enerjiyi tanımlamamız gerekir. Çünkü artık L_y ve L_z boyutu angström mertebesine indirgenmiştir. Bu nedenle L_x boyutunu ayrı L_y , L_z boyutlarını ayrı belirtmemiz gerekir. Biz üç boyutta enerjinin

$$E = E_c + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_c^*} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_c^*} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_c^*} = E_c + E_{q1} + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_c^*} \quad (2.78)$$

olduğunu söyleyebiliriz. İki boyutta sınırlandırılmış kuantum çubuğun temsili bir gösterimi şekil 2.29' da verilmiştir. Bu çizimi kullanarak tek boyutta durum yoğunluğunu ifade edebiliriz.



Şekil 2.29. İki boyutta sınırlandırılmış kuantum çubuğun temsili gösterimi (Manasreh, O., 2011).

Durum sayısını bulmak için, k ile $k+dk$ arasındaki uzunluk \vec{k} uzayında her bir durumun kapladığı alana bölünür ve iki ile çarpılır. Burada 2 çarpanı biri pozitif diğeri negatif spinli olmak üzere iki farklı elektron bulunabileceği kuantum durumun varlığından kaynaklanmaktadır.

$$\text{Durum sayısı} = 2 \times \frac{\frac{1}{2} 2dk_x}{\frac{\pi}{L_x}} = \frac{2}{\pi} L_x dk_x \quad (2.79)$$

olarak bulunur. Bu durumda durum yoğunluğu k ile $k+dk$ arasındaki durum sayısı ile malzemenin tamamının hacminin oranına eşittir.

$$\rho(k_t)dk_t = \frac{\frac{2}{\pi}L_x dk_x}{L_x L_y L_z} = \frac{2}{\pi} \frac{dk_x}{L_y L_z} \quad (2.80)$$

şeklindedir ve

$$\rho(k_x)dk_x = \rho(k)dk = \rho(E)dE \quad (2.81)$$

eşitliğini kullanarak,

$$\rho(E) = \frac{\rho(k_x)}{dE/dk_x} = \frac{2}{\pi L_y L_z} \frac{1}{dE/dk_x} \quad (2.82)$$

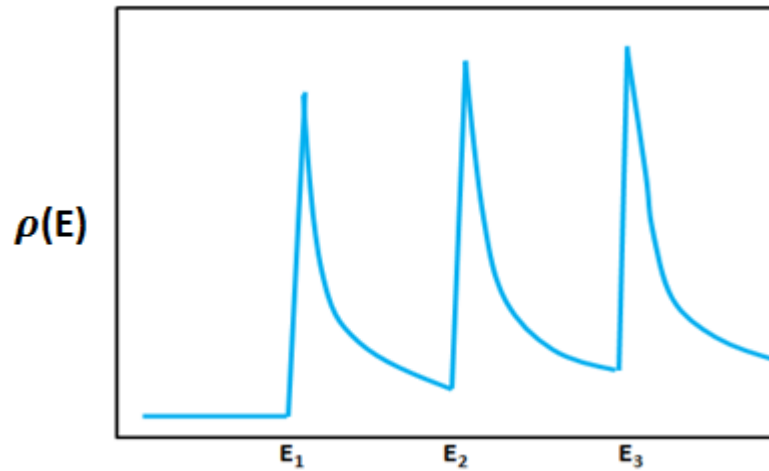
olarak bulunur. O halde, denklem (2.82)'deki yerine denklem (2.78)'den türevi yazılırsa,

$$\rho(E) = \frac{2}{\pi L_y L_z} \frac{2m_c^*}{2k_x \hbar^2} = \frac{2m_c^*}{\pi \hbar^2 L_y L_z} \frac{1}{k_x} \quad (2.83)$$

şeklindedir. Bulduğumuz denklem E cinsinden ifade edilecek olursa,

$$\rho(E) = \left(\frac{2m_c^*}{\hbar^2} \right)^{1/2} \frac{1}{\pi L_y L_z \sqrt{E - E_c}} \quad (2.84)$$

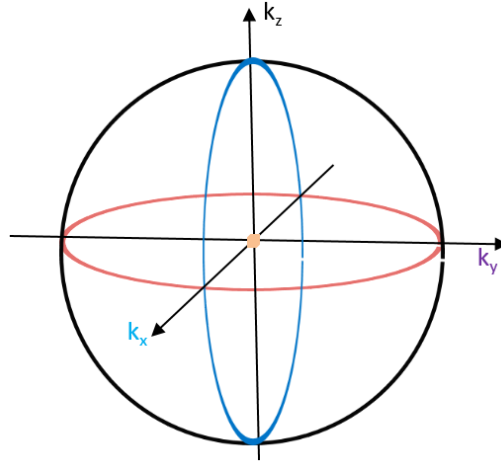
olarak bulunur. Bu durumda, tek boyutlu kuantum çubuk şeklindeki bir yapı içinde bulunan yük taşıyıcıların durum yoğunluğu şekil 2.30' da gösterildiği gibi enerjinin karekökü ile ters orantılıdır (Manasreh, O., 2011).



Şekil 2.30. Tek boyutta durum yoğunluğu grafiği (Manasreh, O., 2011).

2.2.3. Sıfır Boyutta Durum Yoğunluğu

Kuantum sınırlama etkisinin gözlemlenebildiği yarı iletken malzemelere verilebilecek en güzel örneklerden biri kuantum noktalarıdır. Kuantum noktalarında yük taşıyıcılar şekil 2.31’de görüldüğü gibi üç boyutta sınırlandırılırlar. Bu nedenle üç boyutlu uzayda sürekli olan enerji seviyeleri sıfır boyutuna indirildiğinde kuantum fiziğinin kuralları belirginleşir ve artık yük taşıyıcılar sadece belirlenmiş özel enerji değerlerine sahip olabilirler.

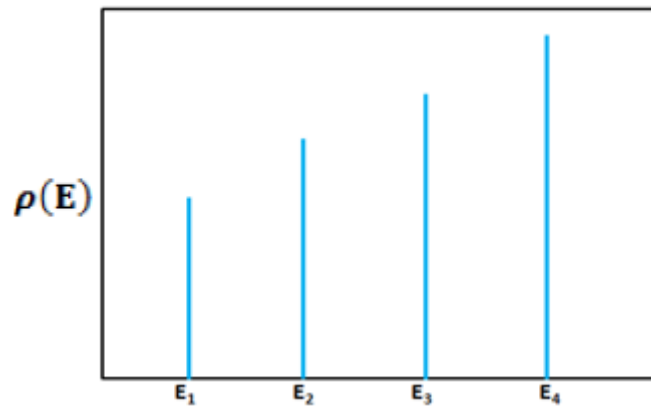


Şekil 2.31. Üç boyutta sınırlandırılmış kuantum noktanın temsili gösterimi (Manasreh, O., 2011)

Sıfır boyut için durum yoğunluğu aşağıdaki denklem ile verilir.

$$\rho(E) = \sum_{lmn} 2\delta(E - E_{lmn}) \quad (2.85)$$

Bu durumda, durum yoğunluğu sınırlandırılmış seviyelerin sayısına dayanır ve şekil.2.32’deki gibi kesikli bir hal alır (Manasreh, O., 2011).



Şekil 2.32. Sıfır boyutta durum yoğunluğu grafiği (Manasreh, O., 2011)

2.3. Nano Yapılı Yarıiletken Üretim Teknikleri

Nano teknolojinin hızlı gelişim süreci, bütün malzeme çeşitlerinde olduğu gibi yarı iletken malzemeleri ve uygulama alanlarını da önemli ölçüde etkilemiştir. Nano yapılar makro boyuttaki malzemeler ile karşılaştırıldığı zaman iyileştirilmiş mekanik, optik, manyetik ve katalitik özelliklere sahiptirler. Bu yüzden nano yapılı yarıiletken üretimi önem kazanmış ve birçok üretim tekniği ortaya çıkmıştır. Temel olarak üretim tekniklerini ikiye ayırabiliriz. Ya yığınsal (bulk) yapı parçalara ayrılır nano yapı elde edilir yada atomik yapıdaki parçalar birleştirilerek nano yapı elde edilir. Şimdi bu üretim tekniklerinden birkaçını inceleyelim.

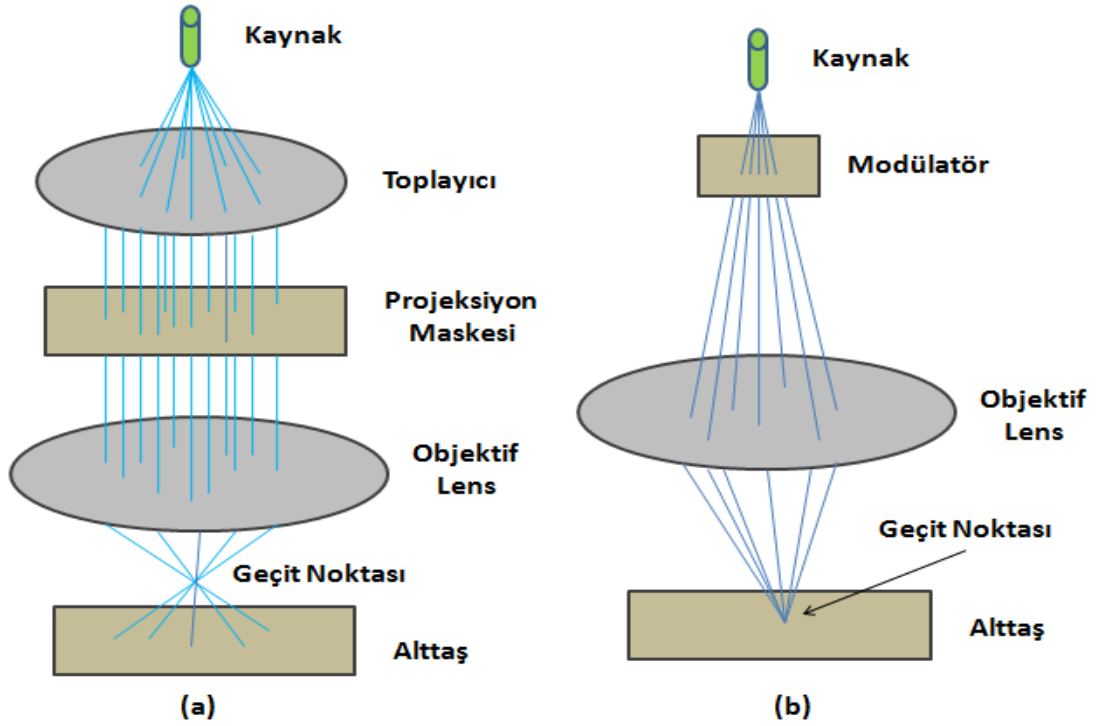
2.3.1. Litografi Yöntemi

Fotogravür anlamına gelen litografi ilk olarak 1798 yılında Alman bilim adamı Alois Senefelder tarafından icat edilmiştir. Yarıiletken bir wafer üzerinde nano yapıların tanımlanması sürecidir. Temel olarak yarıiletken wafer üzerinde ışığa duyarlı yapıların radyasyon kaynağına maruziyeti sonucu ortaya çıkan desenlerden oluşur. Numune ile radyasyon kaynağının etkileşimi ve çeşitli lens sistemlerinin kullanılmasıyla litografinin birçok türü ortaya çıkmıştır. Fotolitografi, Elektron ışın demeti litografisi, X Ray Litografisi ve Odaklanmış iyon litografisi sadece bunlardan birkaçıdır. Farklı radyasyon kaynağı kullanımı ve birkaç farklı devre elemanının eklenmesi dışında bu yöntemlerin hemen hemen hepsi temel olarak aynı yaklaşıma sahiptir (Liu, M ve ark, 2010).

2.3.1.1. Elektron Işın Demeti Litografi Yöntemi

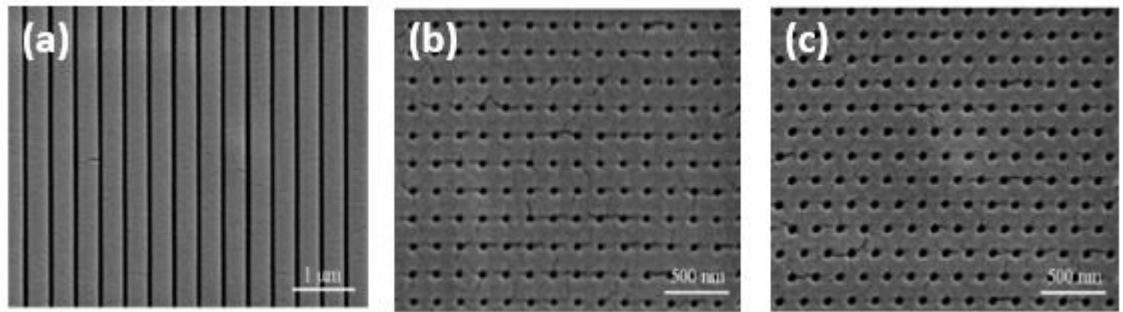
Elektron Işın demeti litografisi yöntemi 1960'ların sonunda keşfedilmiştir. Sistem genel olarak yarıiletken bir wafer yüzeyinin boydan boya elektron ışınları tarafından taranmasıdır. Yüksek çözünürlük ve esnekliğinden dolayı elektronik sanayinde kullanılmaktadır. Bir litografi sistemi, elektron tabancası, elektron ışınını odaklayan ve şekillendiren bir elektron kolonu, elektron ışını altında waferin pozisyonunu ayarlayan mekanik bir tabla, otomatik olarak işlemi sona erdiren ve boşaltan bir wafer işleme sistemi ve ekipmanları kontrol eden bilgisayardan oluşur. Projeksiyon baskılı ve doğrudan yazdırmalı olmak üzere iki farklı elektron ışın demeti litografi sistemi vardır. Şekil 2.33.(a)' da görüldüğü gibi projeksiyon baskılı yöntemde elektron ışın tabancasından gelen ışın öncelikle bir toplayıcı tarafından toplanarak projeksiyon maskesine paralel olarak yansıtılır. Projeksiyon maskesinden geçen ışınlar paralel olarak lense ulaşır. Lensden çıkan ışınlar bir geçit noktasında odaklanır ve sonrasında alttaş

üstünde desen oluşturur. Böylece nano yapı oluşturulmuş olur. Doğrudan yazdırmalı litografide ise, Şekil 2.33.(b)'de görüldüğü gibi, lense gelen elektron ışını doğrudan alttaş üzerinde odaklanır.



Şekil 2.33.(a) Projeksiyon baskılı (b) Doğrudan yazdırmalı elektron ışın litografisi (Liu, M ve ark, 2010).

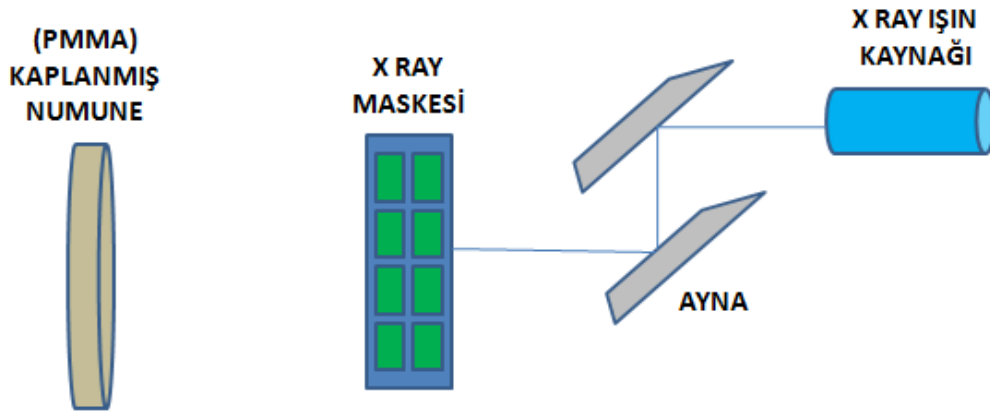
Şekil 2.34.'de görüldüğü gibi, elektron ışın demeti yöntemi ile farklı dizilimlerde nanoyapılı SiO_2 üretilmiştir (Chen ve ark, 2006). Elektron ışın demeti yönteminin yüksek çözünürlüğe sahip olması ve malzemelerin çoğuyla çalışabilmesi gibi bir takım avantajları olmasına rağmen cihazın maliyeti çok yüksektir. Bunun yanında servis ve yedek parça hizmeti de oldukça pahalıdır (Liu, M ve ark, 2010).



Şekil 2.34. (a) Çizgi dizilimi, (b) Kare dizimli, (c) Hegzogonal hole dizilimli nanoyapılı SiO_2 'in elektron ışın litografisi tarafından üretilmesi (Chen ve ark, 2006).

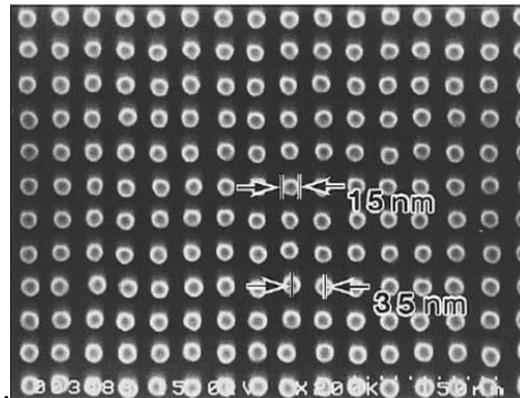
2.3.1.2. X Ray Litografi Yöntemi

X ray litografisi nanoyapılı yarıiletken üretiminde kullanılan diğer bir yöntemdir. Radyasyon kaynağı olarak 0,5nm ile 0,04nm aralığındaki X ışınları kullanılır. Şekil 2.35.'de görüldüğü gibi X ray litografisi, bir maske üzerine kaplanan desenlerin polimetil metalakrilit (PMMA) ile kaplı olan karşı bir malzemede üç boyutlu bir yapıya dönüştürüldüğü gölge yazdırma sürecidir. Sistemin temel elemanları X ışınını geçiren bir malzemeden yapılan desenlerin oluşturduğu ince bir membran olan X ray gölge maskesi, ayna, X ray ışın kaynağı ve numuneden oluşur (Liu, M ve ark, 2010).



Şekil 2.35. X Ray litografisinin temsili gösterimi (Liu, M ve ark, 2010)

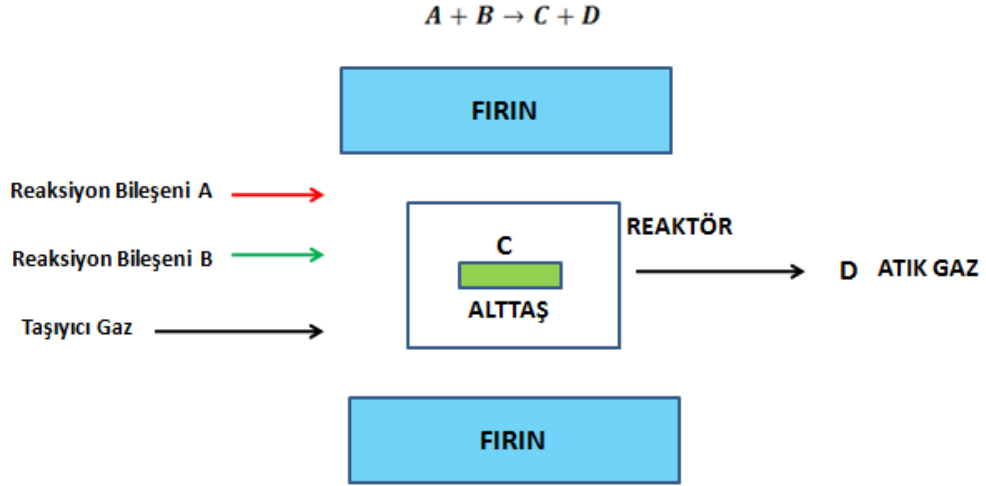
Şekil 2.36'da X ray litografi yöntemi ile silisyum plaka üzerinde nokta desenleri oluşturulmuştur.



Şekil 2.36. X Ray litografisi yöntemi kullanılarak silikon substrat üzerinde tipik nokta deseni oluşumu (Fujita, J.,ve ark, 1996)

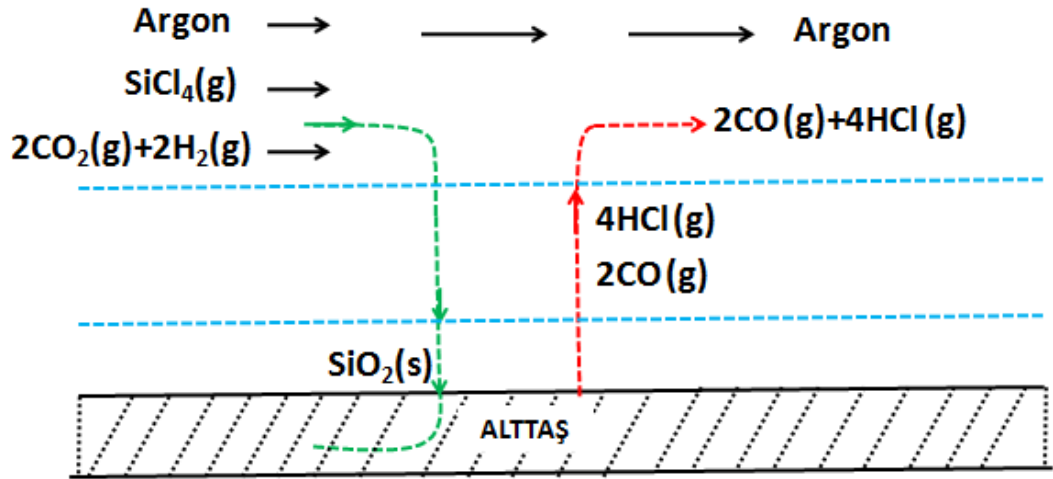
2.3.2. Kimyasal Buhar Depozisyonu Yöntemi

Kimyasal buhar depozisyonu yöntemi buhar fazındaki maddelerin kimyasal reaksiyonlar sonucu yeni bir fazı oluşturması ve ısıtılmış bir yüzey üzerinde biriktirilmesi olarak tanımlanabilir. Genellikle ince film oluşturmak için kullanılan bir üretim tekniğidir. Sistem temel olarak gaz besleme ünitesi, reaktör odası, fırın ve gaz çıkışını sağlayan egzoz kısmından oluşur (Keleşoğlu, 2011).

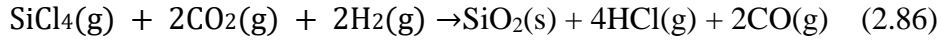


Şekil 2.37. Kimyasal buhar depozisyonu yöntemi ile nano yapıların üretimi (Keleşoğlu, 2011)

Şekil 2.37’de görüldüğü gibi taşıyıcı gaz vasıtasıyla reaksiyona girmesi istenen A ve B bileşeni reaktör odasına gönderilir. Taşıyıcı gaz olarak Argon gibi gazlar kullanılır. Argon bir soygaz olduğu için diğer gazlarla kimyasal etkileşime girmez. Argonun temel görevi reaksiyona girmesi istenen A ve B bileşenini reaktör odasına doğru sürüklemektir. Reaktör odası kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi için uygun ısı ve basınca sahiptir. Örneğin denklem (2.86)’ da $\text{SiO}_2(\text{s})$ elde etmek için şekil 2.38’de görüldüğü gibi reaktör odasına $\text{SiCl}_4(\text{g})$, $2\text{CO}_2(\text{g})$ ve $2\text{H}_2(\text{g})$ gönderilir. Kimyasal reaksiyon sonucu $\text{SiO}_2(\text{s})$, $4\text{HCl}(\text{g})$ ve $2\text{CO}(\text{g})$ elde edilir. Burada $4\text{HCl}(\text{g})$ ve $2\text{CO}(\text{g})$ atık gazdır ve egzoz ile dışarı atılır. $\text{SiO}_2(\text{s})$ ise ısıtılmış altaş üzerinde biriktirilmiş olur. Böylece nano yapılı $\text{SiO}_2(\text{s})$ yarıiletken yüzeyler üretilmiş olur (Pierson, 1999). Sistem yüksek maliyetli cihazlar gerektirir ve bunun yanında zehirli gazlar ile çevre ve insan sağlığı açısından risk oluşturur.

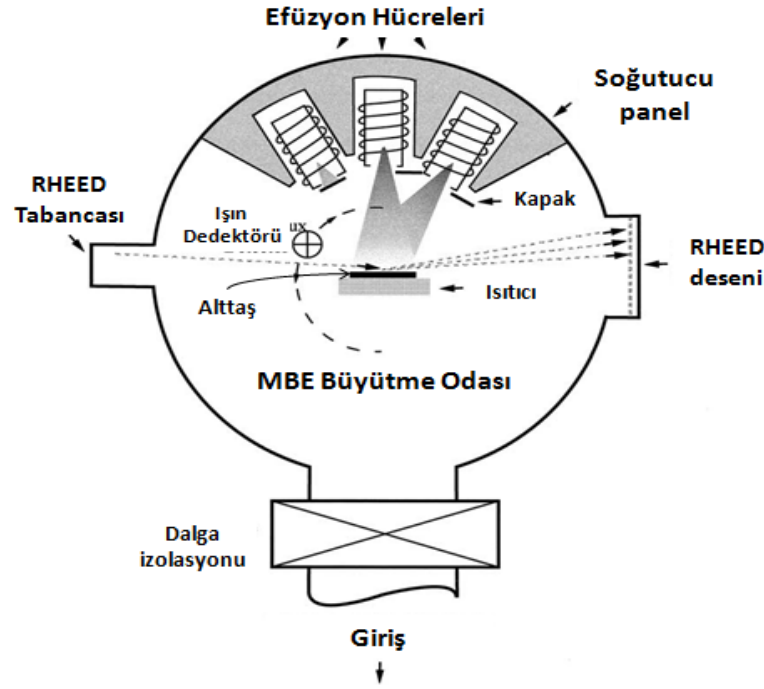


Şekil 2.38. Kimyasal buhar depozisyonu yöntemi ile SiO₂ üretimi (Pierson, 1999)



2.3.3. Moleküler Işın Epitaksi Yöntemi

Moleküler Işın Epitaksisi (MBE) metodu 1960'lı yıllarda J.R. Arthur tarafından keşfedilmiştir (Arthur, J.R, 2001). “Epi” (yüzey) ve “taksis” (düzenleme) kelimelerinin bileşiminden türetilmiş bir kelime olan Epitaksi, düzenli bir yapıya sahip olan alttaş üzerinde bu yapıya uygun atomların düzenli bir şekilde tek katman halinde dizilmesini ifade eder. Moleküler ışın epitaksi yönteminin basit bir şeması şekil 2.39’ da gösterilmektedir. MBE yönteminde öncelikle 10⁻¹¹ tor basınçta vakum ortamının hazırlanması gerekmektedir. Moleküler yada atomik ışın demetlerinin alttaş olarak yerleştirilen düzenli kristal yapı ile etkileşimi için mutlaka alttaş yüzeyi belli bir sıcaklığa kadar ısıtılmalıdır. Alttaşın sıcaklığı kristal büyümesini etkileyen en önemli faktörlerin biridir. Sıcaklığın kontrolsüz artışı alttaş tarafından absorbe edilen moleküllerin koparak reaktör vakumuna dönmesine neden olabilir. Efüzyon hücrelerinde oluşturulan moleküler yada atomik ışın demetleri alt taş yüzeyine doğru kontrollü bir şekilde yönlendirilir. Efüzyon hücrelerinin önüne yerleştirilen kapaklar sayesinde istenilen atom istenilen oranda alt taş üzerine gönderilir. Elektron tabancasının görevi ise nano yapı üzerindeki oluşumların kontrolünü denetlemektir (Zoubi, T.A, 2013).



Şekil 2.39. Moleküler Işın Epitaksisi yöntemi (Artur, J.R, 2001)

MBE' de kristal büyütme gerçekleştirirken üç farklı olası durum söz konusu olabilir.

1.Frank-Van der Merwe (FM) Büyütme Modu:

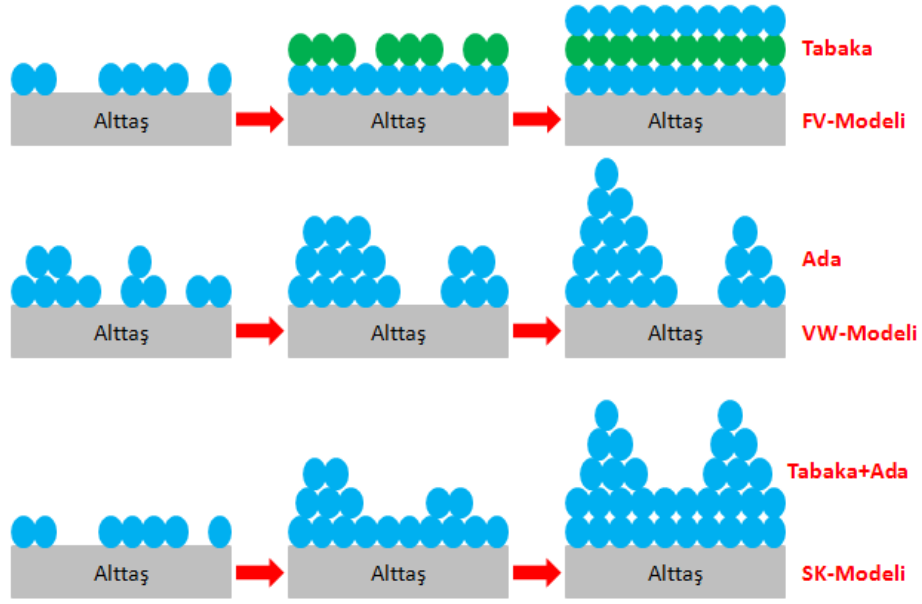
Alt taş üzerine yerleştirilmek istenilen atomlar ile alt taş arasındaki bağlanma enerjisi, atomların kendileri arasındaki bağlanma enerjisinden daha kuvvetli olduğu durumda gerçekleşir. Bu durumda hedef atomlar iki boyutlu düzlemsel bir plaka şeklinde Alt taş yüzeyi üzerinde katman halinde dizilirler.

2.Volmer Weber (VW) Büyütme Modu:

Alt taş yüzeyi üzerinde büyütülmeye çalışılan moleküller arasındaki bağlanma enerjisi, moleküller ve alt taş arasındaki bağlanma enerjisinden büyük olduğu durumda VW büyütme gözlemlenir. Bu modda ilk yayınlanan moleküllerin bir kısmı alt taş tarafından tutulur ve sonra gelen moleküller alt taş yüzeyine ulaşmadan önce alt taşa tutunan moleküllere bağlanmaya başlar. Böylece üç boyutlu tepelikler şeklinde kristal büyüme gerçekleşir.

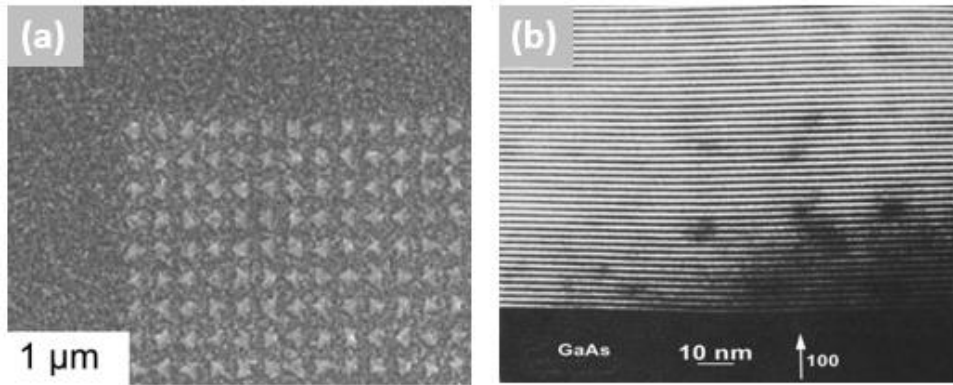
3.Stronski Krastanov (SK) Büyütme Modu:

SK yöntemi ise FM ve VW büyütme metotlarının birleşimi olarak ele alınabilir. Bu büyütme şekli genel olarak moleküller ve alt taştaki örgü uyumsuzlukları nedeniyle ortaya çıkmaktadır. Örgü uyumsuzluklarının bulunduğu noktalarda çift eksenli gerilmeler meydana gelir ve bunun bir sonucu olarak katman kalınlığında artış gözlemlenir.



Şekil 2.40. Üç temel büyüme metodunun şematik diyagramı (Zoubi, T.A, 2013)

Alt taş yüzeyi üzerinde gerçekleşen kristal büyüme eş zamanlı olarak yüzeyden yansıyan yüksek enerjili elektronların girişim deseni ile gözlenir. Saçılma deseni yüzey morfolojisi ve büyüme oranı hakkında bilgi verir. Şekil 2.41’de moleküler ışın epitaksisi yöntemi ile hazırlanmış nano yüzeylere örnekler verilmiştir. Şekil 2.41.(a)’da Si(100) alt taş yüzeyine büyütülen GaAs nano diskler Şekil 2.41.(b)’ de ise, 550 °C’de Si(100) alt taş yüzeyine büyütülen GaAs nano diskler görülmektedir.

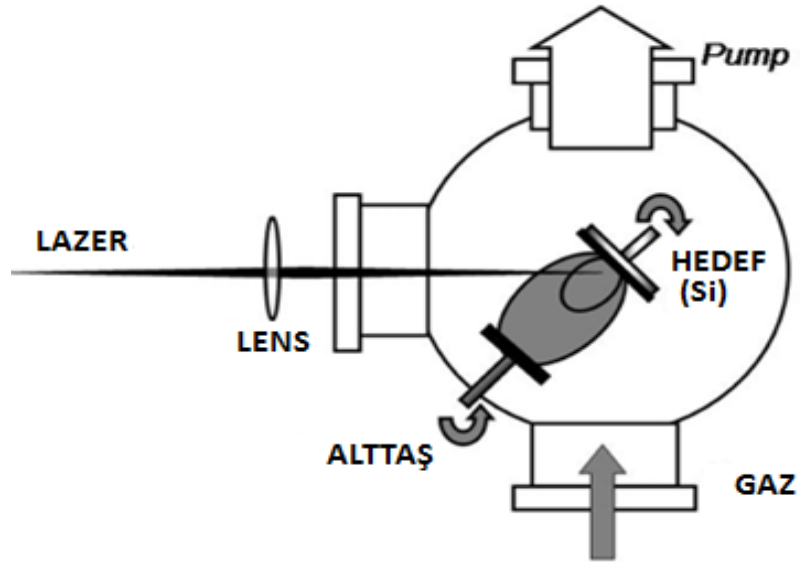


Şekil 2.41. (a) (Chu, P.C, ve ark, 2014) ve (b) (Artur, J.R, 2001) Si (100) Alttaş üzerine MBE ile büyüme

Atomları dizerek nano yapıyı oluşturmak onu diğer yöntemlerden ayrıcalıklı hale getirir de cihazın çok yüksek maliyetli olması yöntemin kullanılabilirliğinin önündeki en büyük engeldir.

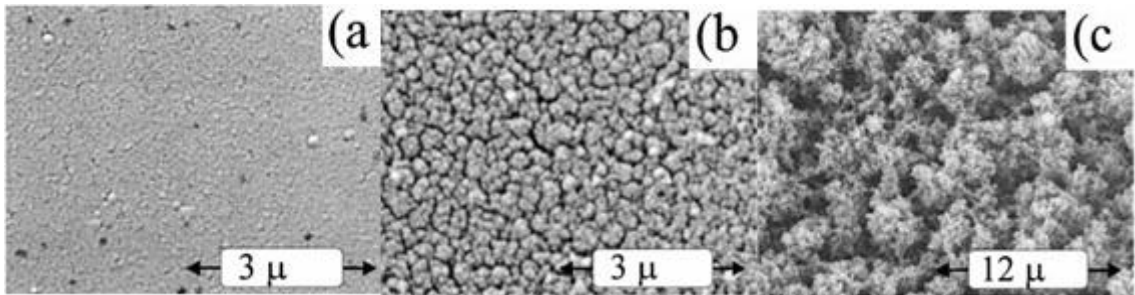
2.3.4. Lazer Ablasyonu Yöntemi

Ablasyon kelime anlamı itibariyle bölmek parçalamak anlamına gelir. Lazer ablasyon ise bir lazer vasıtasıyla malzemeyi parçalamayı ve bölmeyi ifade eder. Bu anlamda lazer ablasyonun günümüzde çeşitli ortam koşulları altında birçok türü vardır. Genel olarak lazer ablasyonu, lazer ile madde etkileşiminden dolayı bir yarıiletken malzemenin nano parçalara bölünmesi üzerine dayanır. Şekil.2.42’ de görüldüğü gibi numune hedef bir vakum çemberi içerisine yerleştirilir. Lazer, sıvı yada katı hedef üzerine bir odaklayıcı lens aracılığı ile odaklanır. Lazerin yarıiletken malzeme ile etkileşimi sonucunda yarıiletkenden nano yapılı partiküller kopmaya başlar. Kopan partiküller alt taş üzerinde birikerek nano yapılı yarıiletken tabakayı oluşturur (Riabinina, D ve ark, 2007).



Şekil 2.42. Vakumlu ortamda lazer ablasyonun şematik gösterimi (Riabinina, Dve ark, 2007)

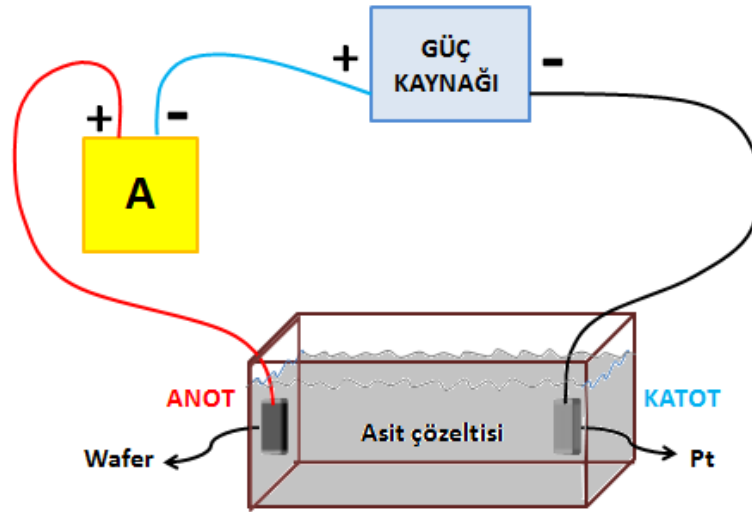
Şekil.2.43’ de lazer ablasyon yöntemi ile farklı basınçlar altında üretilen nano yapılı silisyum yüzeyler görülmektedir (Riabinina, ve ark, 2007).



Şekil 2.43. (a) 1 Torr, (b) 2 Torr, (c) 4 Torr vakumlu ortamda lazer ablasyonu tarafından nano yapılı silikonun üretimi (Riabinina, D ve ark, 2007)

2.3.5. Elektrokimyasal Anodizasyon Yöntemi

Elektron ve odaklanmış iyon litografisi, kimyasal buhar depozisyonu, lazer ablasyonu yöntemleri ile düzenli silisyum nano yapılar başarılı bir şekilde üretilmiştir. (Giguere ve ark., 2006; Kalem ve ark., 2009; Sychugov ve ark., 2010). Ancak incelediğimiz bu yöntemlerin çoğu karmaşık ve yüksek maliyetli devre elamanlarına ihtiyaç duyar. Bunun yanında vakum ve yüksek sıcaklık gibi ulaşılması zor olan ortam koşulları gerektirirler. Üretilen nano yapının şekil ve boyutu üzerinde ise, belirleyici olabilecek az sayıda kontrol parametresine sahiptirler. Bu nedenle son yıllarda, yapılan pek çok araştırmanın amacı yapısal özellikleri kontrol edilebilen kararlı nano yarıiletken yüzeyler üretmektir. Bu noktada elektrokimyasal anodizasyon yöntemi alternatif bir metot olarak düşünülebilir. Elektrokimyasal anodizasyon yönteminde nano yapılar kolayca üretilebilmektedir. Aynı zamanda diğer yöntemlere oranla çok daha düşük maliyetlidir. Şekil.2.44' de görüldüğü gibi elektrokimyasal anodizasyon metodu oldukça basit bir kurulumu sahiptir. Temel olarak nano yapı oluşturulması istenen malzemenin asit çözeltisine daldırılması ve üzerinden düşük voltajda akım geçirilmesi işlemi olarak tanımlanabilir.



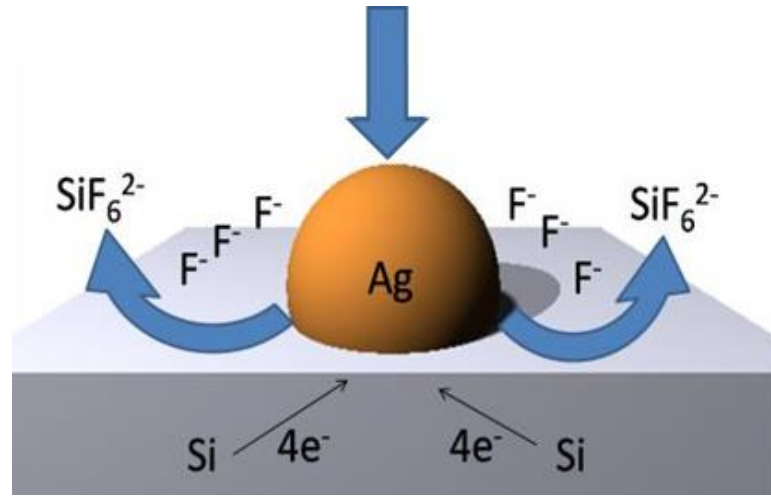
Şekil 2.44. Elektrokimyasal Anodizasyon yönteminin temsili gösterimi

Bu yöntemi diğerlerinden ayıran en önemli özelliklerden biride akım şiddeti, anodizasyon süresi, katılınma şekli, asit konsantrasyonu ve cinsi gibi birçok kontrol parametresine sahip olmasıdır. Bu kontrol parametreleri sayesinde yarıiletken yüzey üzerindeki nano yapı kontrol edilebilir. Her bir parametrenin değiştirilmesinden hem oluşan gözenekli yapının şekli hem de foto ışımının karakteri etkilenmektedir. Örneğin yapılan bir araştırmada akım şiddeti, asit konsantrasyonu ve anodizasyon süresinin değişimiyle foto

iletkenlik dalga boyunun 600nm'den 500nm ye kaydığı ve daha fazla gözenekli bir yapının meydana geldiği görölmüştür (Khalili ve ark., 2007). Elektrokimyasal anodizasyon metodu çift ve tek hücreli olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleştirilebilir. Devre elemanı olarak wafer üzerinde kontak kullanılır. Plakada kontak olarak genellikle altın ve platinyum kullanılır. Bu yapıların kullanılmasının en önemli sebebi asitle tepkimeye girmemesi ve aşınmaya karşı dayanıklı olmalarıdır. Metal destekli veya (HNO₃) nitrik asit içeren elektrokimyasal anodizasyon metodu gibi yaklaşımlarda nano yapıları yarıiletken üretiminde kullanılmaktadır.

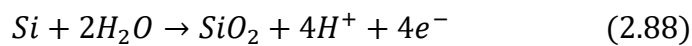
2.3.6. Metal İçeren Elektrokimyasal Anodizasyon Yöntemi

Elektrokimyasal anodizasyon yöntemine metal içeriğin eklenmesi fikri ilk olarak 1997 yılında ortaya çıktı (McSweeney, W ve ark, 2014). Sonrasında Li ve Bohn tarafından daha ayrıntılı olarak incelenerek bugünkü ismi olan Metal İçerikli Elektrokimyasal metodu(MACE) adını aldı(McSweeney, W ve ark, 2014). MACE bir HF solüsyon içerisindeki Silisyum altaş üzerinde metal iyonlarının biriktirilmesidir (McSweeney, W ve ark, 2014). Şekil.2.45' de göröldüğü gibi Si Altaş üzerine Ag metali eklenmiştir.

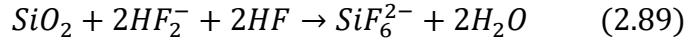


Şekil 2.45. Metal biriktirme işleminin şematik gösterimi (McSweeney, W ve ark, 2014)

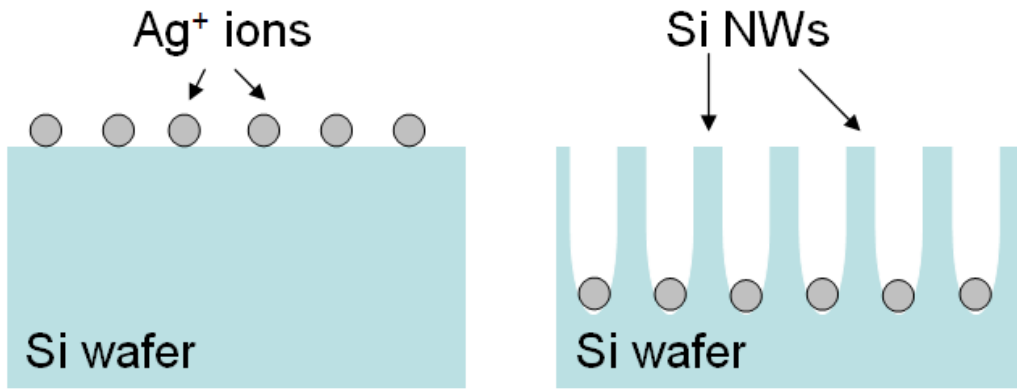
Bu aşamada oluşan yapıyı biraz daha yakından inceleyelim. Nano yapıyı anlayabilmek için öncelikle oluşan kimyasal yapıyı incelememiz gerekir.



Silisyum dioksitler (SiO_2) sıvı HF solüsyonunda kimyasal anodizasyon sürecine tabi tutulursa

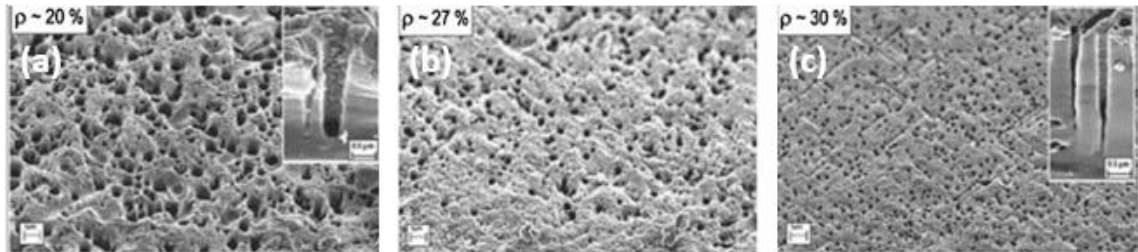


olarak bulunur. İlk olarak denklem (2.87)' de görüldüğü gibi Silisyumun yüzeyine yakın Gümüş iyonları Si'un değerlilik bandından elektron yakalar ve Ag çekirdekler olarak depolanırlar. İkinci olarak denklem (2.88)' de görüldüğü gibi kaplanmış metal partikülleri altındaki silikon tabaka oksitlenir. Denklem (2.89)' da görüldüğü gibi oluşan yapı artık HF'de çözünebilen hegzafloRIDanyonu (SiF_6^{2-}) meydana getirir. Yapılan işlem sonucunda gümüş (Ag)'ün Si alttaş yüzeyi üzerinde birikme ve oyuk oluşturma süreci başlamış olur. Sonuç olarak şekil.2.46'da görüldüğü gibi Ag partiküller Si'un içinden geçerek oyuklar oluşturur. Nano tel diye tabir ettiğimiz yapılar ortaya çıkar (McSweeney, W ve ark, 2014).



Şekil 2.46. Si Wafer üzerinde Ag^+ iyonlarının anodizasyonu (McSweeney, W ve ark, 2014)

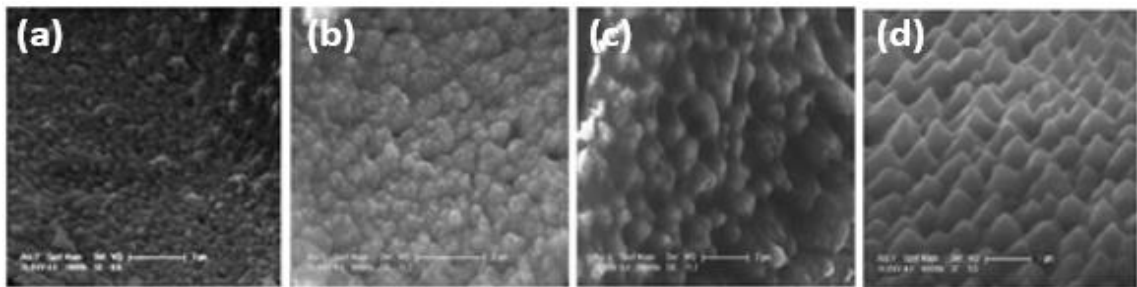
Şekil.2.47' de metal destekli elektrokimyasal anodizasyon yöntemi ile üretilen gözenekli silikon yüzeyler görülmektedir.



Şekil 2.47. Metal destekli elektrokimyasal anodizasyon yöntemi ile farklı asit oranlarında üretilen gözenekli silikonun SEM görüntüleri ($p = [HF]/([HF] + [H_2O_2])$) (Chartier ve ark, 2008)

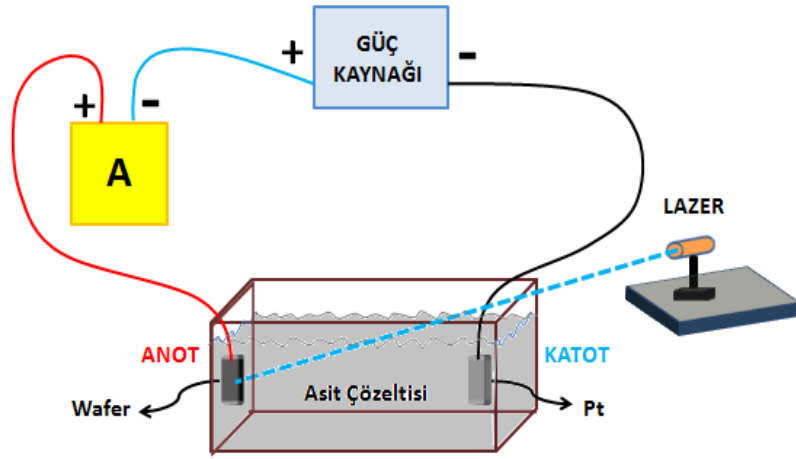
2.3.7. Lazer İçeren Elektrokimyasal Anodizasyon Yöntemi

Elektrokimyasal anodizasyon yöntemi ile üretilen gözenekli silisyum nano yapıların düzenli bir boyut dağılımına sahip olmaması, tasarlanacak aygıtların kararlılığı ve verimliliği açısından bir dezavantaj oluşturmaktadır (Yano ve ark., 1998). Bu nedenle akademik alanda çalışan pek çok araştırmacı kontrol parametreleri üzerine odaklanmıştır (Khalili ve ark., 2007). Bu parametrelerden biride aydınlatma kaynağının nano yapı üzerindeki etkisidir. Bu güne kadar yapılan araştırmalara bakıldığında, aydınlatma kaynağının nano yapı üzerindeki etkisi üzerine bazı incelemeler yapılmıştır (Ngan ve ark., 1997;Naddaf ve ark., 2007; Omar ve ark., 2008;Acıkgoz ve ark., 2012; Medvid ve ark., 2013). Bu çalışmalardan biride Acıkgoz tarafından yapılan çalışmadır. Araştırmaya göre, ayrı numunelerde ışık kaynağı olarak, beyaz ışık, mavi LED, CW He-Ne lazer ve darbeli lazer kullanılmıştır. Şekil.2.48.(a)' da görüldüğü gibi beyaz ışık kaynağı en düzensiz yapıyı oluşturmuştur. Şekil.2.48.(b)' de görüldüğü gibi monokromatik bir LED ışık kaynağı kullanıldığında ise, beyaz ışığa oranla daha düzenli yapıların oluştuğu görülmektedir. Ancak yapıda hala bozukluklar mevcuttur. Bu düzensizliklerin düzeltilmesi adına LED ışık kaynağından farklı olarak şekil.2.48.(c)' de görüldüğü gibi monokromatik ve eş uyumlu (coherent) bir CW He-Ne lazer kullanılır ve LED ışık kaynağından daha düzenli yapılar elde edilir. Son olarak şekil.2.48.(d)' de görüldüğü gibi monokromatik, eş uyumlu (coherent) ve darbeli bir lazer kullanıldığında en düzenli nano yapıların elde edildiği görülmüştür (Acıkgoz, ve ark, 2012).



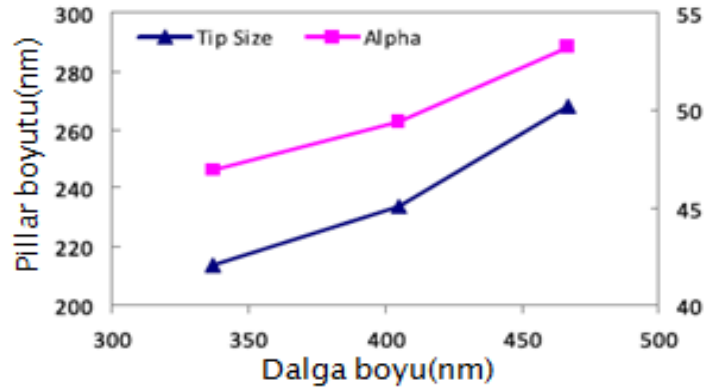
Şekil 2.48. (a) Beyaz ışık (b) Mavi LED, (c) CW He-Ne lazer, (d) Darbeli lazer Farklı aydınlatma kaynakları kullanılarak üretilen gözenekli silikonun SEM görüntüleri (Acıkgoz, ve ark, 2012)

Şekil.2.49'da görüldüğü gibi Lazer içeren elektrokimyasal anodizasyon yöntemi geleneksel anodizasyon sürecinden farklı olarak, anodizasyon sırasında yarıiletken malzeme üzerinin darbeli bir lazer tarafından aydınlatılmasıdır.



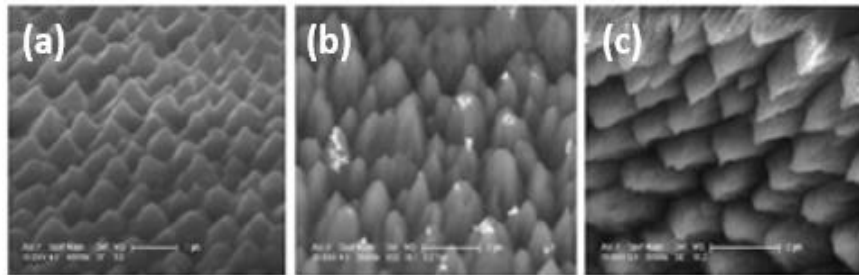
Şekil 2.49. Lazer içeren elektrokimyasal anodizasyon yönteminin temsili gösterimi

Bu noktada darbeli lazerin dalga boyu karşımıza bir parametre olarak çıkmaktadır. Aynı çalışmada dalga boyunun etkisi de araştırılmıştır. Şekil.2.50’ de görüldüğü gibi dalga boyunun artışı ile birlikte sütun boyutu da artmıştır.



Şekil 2.50. Lazer dalga boyu ile sütun boyutunun değişim grafiği (Acıkgoz, ve ark, 2012)

Bu durum Şekil 2.51’de de açık şekilde görülmektedir. Şekil 2.52.(a)’ da 337nm’ lik bir lazerde sütun boyutu kısayken şekil 2.52.(b)’ de 405nm’ lik lazer ile sütun boyutu artmıştır. En yüksek boyuta ise 467nm lik lazer ile ulaşılmıştır (Acıkgoz, ve ark, 2012).



Şekil 2.51. (a) 337nm Darbeli lazer, (b) 405nm Darbeli lazer, (c) 467nm Darbeli lazer (Acıkgoz ve ark, 2012)

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Anodizasyon Sürecinde Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Yarıiletken nano yapı üretiminde kullanılan 500 µm kalınlığa sahip Germanyum plakalar MTI Corporation firmasından satın alınmıştır. Antimon (Sb) katkılı N tipi Germanyum plakanın direnci 0,01-0,1Ω/cm dir. Kristal yönelimi ise (100) dır. İki inch çapa sahip her plaka yaklaşık 5×5 mm boyutlarında parçalara bölünerek kullanılmıştır. Elektriksel iletkenliğin sağlanabilmesi amacıyla Alfa Aesar firmasından satın alınan Platin levha 0.1 mm kalınlığa ve %99.99 saflığa sahiptir.

Anodizasyon işlemi sırasında iki farklı asit türü kullanılmıştır. Bunlar Merck firmasından satın alınan %48'lik hidroflorik (HF) asit ve Sigma firmasından temin edilen %37'lik hidroklorik (HCl) asittir. Elektrolit çözeltisi olarak asitle karıştırılarak çözücü görevi üstlenen Ethanol (C₂H₅OH) Merck firmasından temin edilmiştir.

Tek hücreli anodizasyon sürecinde elektriksel iletkenliğin sağlanabilmesi amacıyla, yarıiletken plakanın arka tarafının kaplanması Kurt J Lesker firmasından satın alınan (Al) pellet kullanılarak elde edilmiştir. Her pellet 100 gr ağırlığa ve %99.99 saflığa sahiptir. Üretilen nano yüzeylerin oksitlenme sürecini hızlandırmak için %3'lük Hidrojen Peroksit kullanılmıştır.

3.1.2. Anodizasyon Sürecinde Kullanılan Cihazlar

Anodizasyon işleminin başlaması için gerekli olan gücü devreye sağlayan AA Tech APS-3030DD marka DC güç kaynağı kullanılmıştır. Devredeki oluşan akımın kontrolü Fluke 179 True RMS marka multimetre tarafından sağlanmıştır. Lazer ile aydınlatma sırasında lazer başlıklarına güç sağlayan Picoquant PLD 800D marka lazer sürücüsü kullanılmıştır.

3.1.3. Anodizasyon Sürecinde Kullanılan Aydınlatma Kaynakları

Yarıiletken plaka yüzeyi (70=100 watt) Halojen lamba,(8W=60Watt) LED ışık, LDH-D-C-470 Picoquant marka470nm veLDH-D-C-405 Picoquant marka 405nm dalga boyuna sahip darbeli lazer olmak üzere dört farklı ışık kaynağı tarafından aydınlatılmıştır.

3.1.4. Karakterizasyonda Kullanılan Cihazlar

3.1.4.1. Fotoluminesans Spektrofotometresi (PL)

Üretilen nanoyapılı yarıiletken malzemelerin ışımları KMÜ Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde bulunan PTI (Photon Technology International) Quanta Master 30 Phosphorescence/Fluorescence Spectrofluorometer marka Fotoluminesans spektrofotometresi tarafından tespit edilmiştir. Bu sistemin gösterimi şekil 3. 1' de verilmiştir.



Şekil 3.1. KMÜ Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde bulunan PTI (Photon Technology International) Quanta Master 30 Phosphorescence/Fluorescence Spectrofluorometer marka fotoluminesans spektrofotometresi

3.1.4.2. FEG Tabanlı Taramalı Elektron Mikroskop (FESEM)

Üretilen nanoyapılı yarıiletken malzemelerin yüzey morfolojilerini belirlemek için, Boğaziçi Üniversitesi AR-GE Merkez Laboratuvarları Elektron Mikroskopi ve Mikroanaliz Biriminde bulunan The Philips XL30 ESEM-FEG/EDAX system Marka FEG Tabanlı Taramalı Elektron Mikroskopu kullanılmıştır. Bu sistemin resmi şekil 3. 2' de verilmiştir.



Şekil 3.2. Boğaziçi Üniversitesi AR-GE Merkez Laboratuvarları Elektron Mikroskopi ve Mikroanaliz biriminde bulunan The Philips XL30 ESEM-FEG/EDAX system Marka FEG tabanlı taramalı elektron mikroskobu

3.1.4.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Üretilen nano yapılı yarıiletken malzemelerin yüzey morfolojilerini tespit etmek için, KMÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Ambient AFM NanoMagnetics Instruments marka Atomik Kuvvet Mikroskobu kullanılmıştır. Bu sistemin resmi şekil 3.3’ de verilmiştir.



Şekil 3.3. KMÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Atomik Kuvvet Mikroskobu

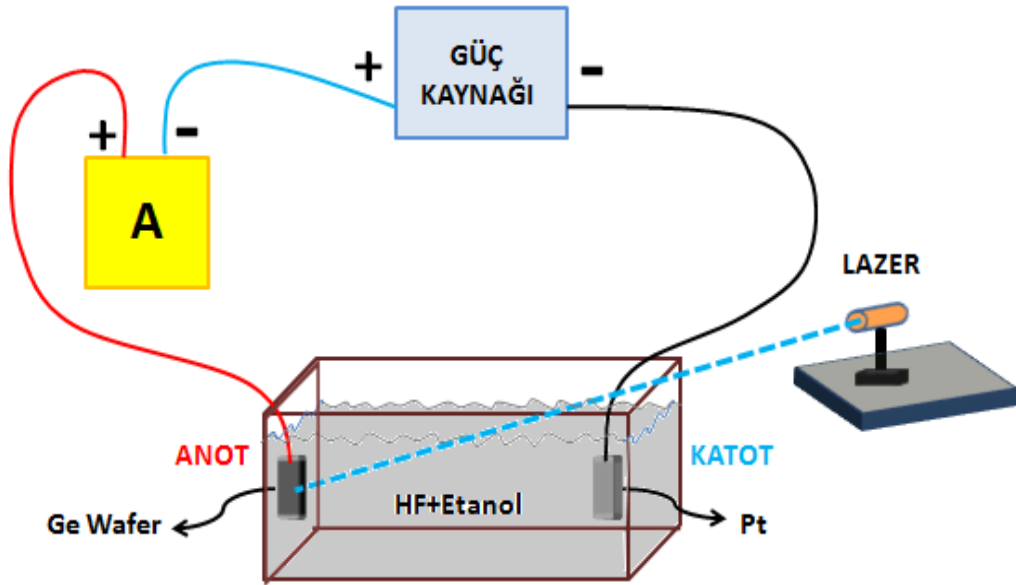
3.2. Metot

3.2.1. Elektrokimyasal Anodizasyon Yöntemi ile Mikro ve Nano Yapıların Üretimi

Elektrokimyasal anodizasyon yöntemi tek ve çift hücreli olmak üzere ikiye ayrılır.

3.2.1.1. Tek Hücreli Elektrokimyasal Anodizasyon Yöntemi

Tek hücreli elektrokimyasal anodizasyon yönteminin temsili gösterimi şekil 3.4' de görüldüğü gibidir. Güç kaynağının artı ucuna (Anot) yarıiletken plaka, eksi ucuna (katot) ise platin plaka yerleştirilir ve asit çözeltisi içerisine daldırılır. Güç kaynağından akım verilmeye başlandığı an elektrokimyasal anodizasyon süreci başlamış olur. Anodizasyon sırasında yarıiletken malzemenin üzeri bir ışık kaynağı tarafından aydınlatılır.

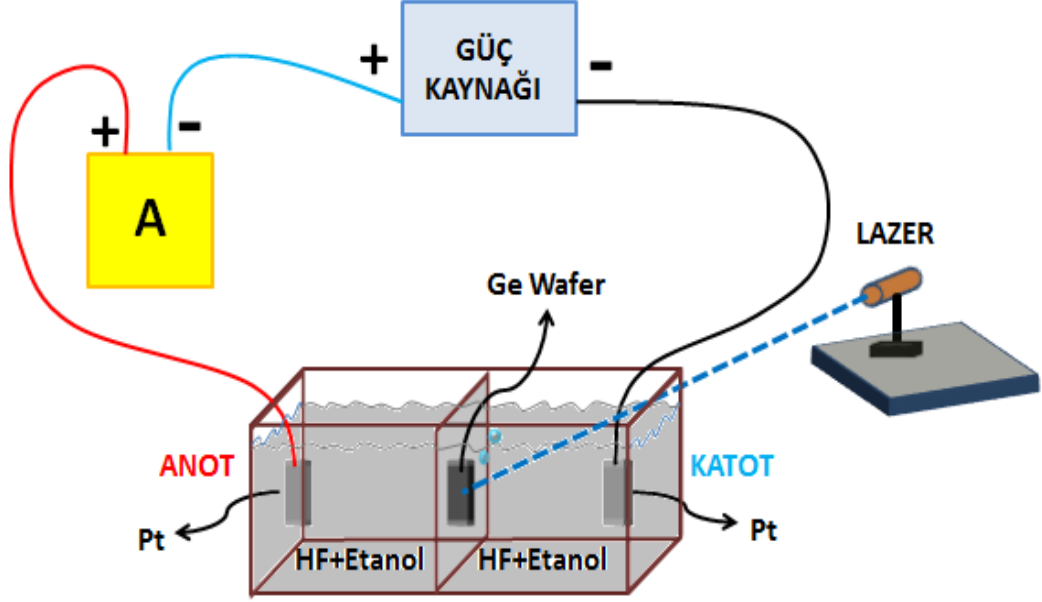


Şekil 3.4. Tek hücreli elektrokimyasal anodizasyon şeması

3.2.1.2. Çift Hücreli Elektrokimyasal Anodizasyon Yöntemi

Çift hücreli elektrokimyasal anodizasyon yöntemini açıklayan şema şekil 3.5' de görüldüğü gibidir. Bu yöntemin en önemli avantajlarından biri, yarıiletken plaka arkasına metal kaplanmasına gerek olmamasıdır. Tek hücreli elektrokimyasal anodizasyon yönteminden farklı olarak asit kabı iki eşit hücreden oluşur. Yarıiletken plaka bu iki hücreyi birleştiren ara yüzeye yerleştirilir. Her iki bölmeye de eşit hacim ve derişimde asit çözeltisi konulur. Akım kaynağının hem anot hem de katot ucunda özdeş platin levhalar kullanılır. İki hücre içerisindeki asit çözeltisi birbirinden izole edilmiştir. Her iki bölmedeki asit çözeltileri arasında elektriksel iletkenliği sağlamanın tek yolu ara yüzey üzerine yerleştirilen yarıiletken plaka üzerinden akımın geçirilmesidir. Yani elektriksel

iletkenlik yarıiletken plaka üzerinden sağlanmış olur ki buda istenilen yarıiletken plaka ile asit çözeltisi arasındaki etkileşime sebep olur ve mikro ve nano yapılar oluşur.



Şekil 3.5. Çift hücreli elektrokimyasal anodizasyon şeması

Çift hücreli elektrokimyasal anodizasyon yönteminin temsili resmi şekil 3. 6' da verilmiştir.

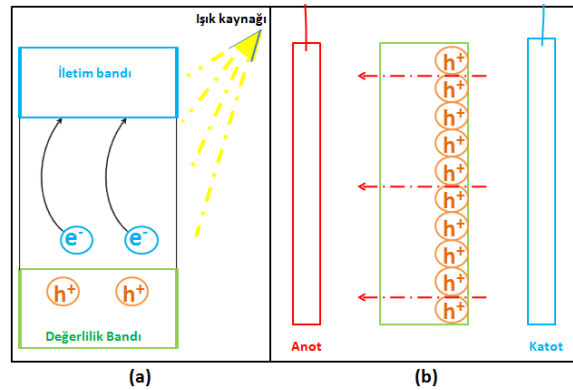


Şekil 3.6. Çift hücreli elektrokimyasal anodizasyon yönteminin deneysel düzeneği

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Elektrokimyasal Anodizasyon Yöntemi ile N-Tipi Germanyum Mikro ve Nano Yapıların Üretimi

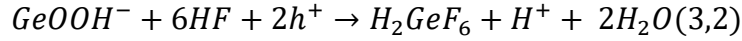
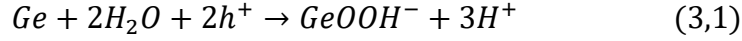
Elektrokimyasal anodizasyon yöntemi ile Si, GaAs ve Ge gibi yarıiletken plakalar üzerinde farklı şekil ve boyutta nano yapılar oluşturmak mümkündür. Bu süreç, HF yada HCl gibi asit çözeltisi içine yerleştirilen yarıiletken plakaların elektrik akımı vasıtasıyla anodik çözünmesinin bir sonucudur. Yarıiletkenin asit ile etkileşerek çözünebilmesi için yarıiletken yüzeyinde (+) yüklü boşluklara ihtiyaç duyulmaktadır. Yüzey üzerindeki boşlukların yoğunluğuna bağlı olarak yarıiletken atomları çözünerek plaka yüzeyinden ayrılabilir. N tipi yarıiletken plakalarda çoğunlukta olan yük taşıyıcılar elektronlardır. N tipi yarıiletkenlerin elektrokimyasal anodizasyon tekniği ile çözünmesini sağlayabilmek için, yarıiletken yüzeyindeki (+) yüklü boşlukların yoğunluğunun artırılması gerekir. Bu noktada uygulanabilecek en kolay yol, yarıiletken plakanın yüzeyinin bir ışık kaynağı ile aydınlatılmasıdır. Şekil 4.1 (a)' da gösterildiği gibi yarıiletken yüzeyin fotonlara maruz kalması değerlilik bandındaki elektronların iletim bandına geçmesini sağlar. İletim bandına geçen her elektron ise arkasında bir boşluk bırakır. Böylece aydınlatılan yarıiletken yüzeyindeki (+) yük taşıyıcıların yoğunluğu giderek artar. Yarıiletken plakaya akım uygulandığında şekil 4.1 (b)' de görüldüğü gibi (+) yüklü boşluklar negatif yüklü olan katot tarafındaki yüzeye doğru çekilirler ve bu nedenle anodik çözünme katot yönünde gerçekleşir. Elektrokimyasal anodizasyon sürecinde anodik çözünmeyi ve oluşabilecek nano yapıyı etkileyen en önemli faktörlerden biri yüzeye uygulanan akım yoğunluğudur. Akım yoğunluğuna bağlı olarak Ge plaka üzerinde tetravalent ve divalent olmak üzere iki farklı çözünme mekanizması gözlemlenebilir.



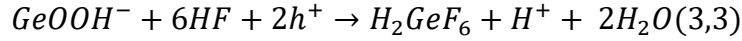
Şekil 4.1 (a) yarıiletken yüzeyin fotonlara maruz kalması (b) (+) yüklü boşluklar negatif yüklü olan katot tarafındaki yüzeye doğru çekilmesi

4.1.1. Tetravalent Çözünme

Düşük akım yoğunluğunun uygulandığı elektrokimyasal anodizasyon sürecinde, Ge atomlarının yüzeyden ayrılması “tetravalent çözünme” modeline uygun olarak gerçekleşir. Tetravalent çözünmede öncelikle Ge plaka üzerinde oksit tabakası oluşur.



Daha sonra $GeOOH^-$ asit çözeltisi içinde elektrokimyasal olarak erir. Tetrovalent çözünmenin tamamını denklem (3.3)’ de görüldüğü gibi özetleyebiliriz. Tetravalent çözünmenin gerçekleşebilmesi için dört tane boşluğa ihtiyaç vardır.

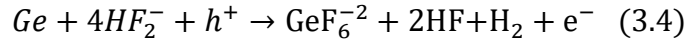


Tetravalent çözünmede H_2 çıkışı olmaz. Yüzey üzerinde mikro ve nano yapılar oluşmaz. Bunun yerine oksit tabakası oluşur.

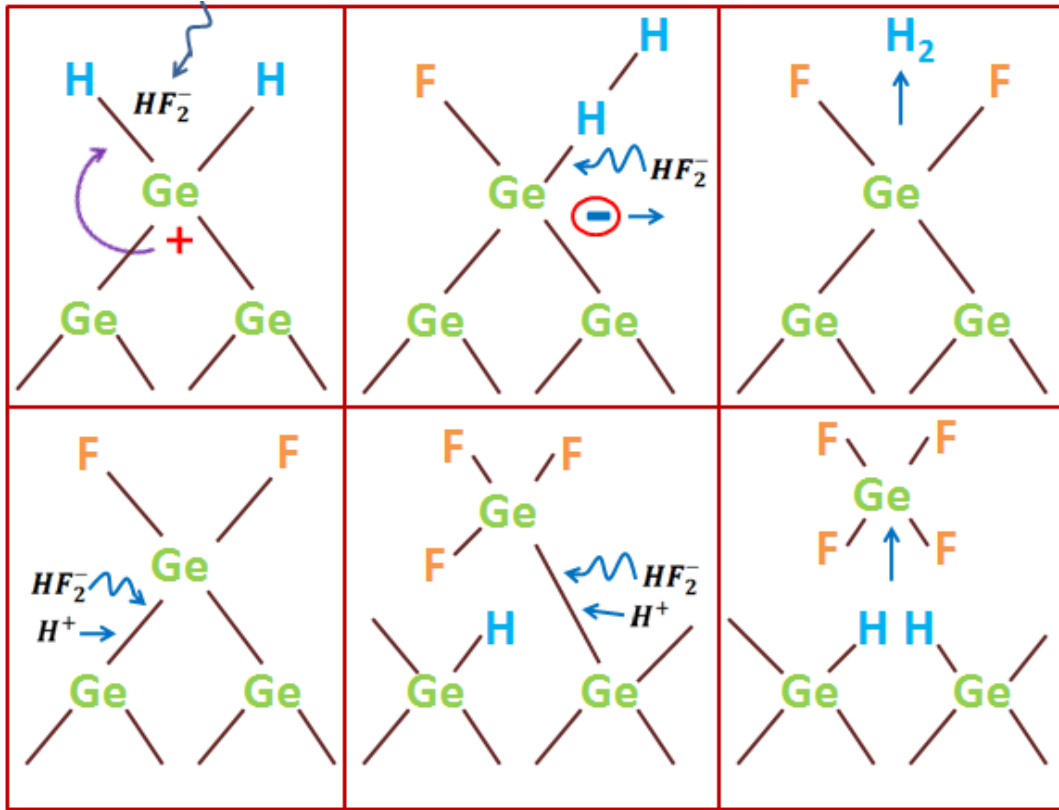
4.1.2. Divalent Çözünme

Akım yoğunluğunun yarıiletken plakanın özelliklerine bağlı olarak belirlenen kritik bir değerin üstünde olduğu durumlarda ise Ge çözünmesi divalent çözünme mekanizmasına bağlı olarak gerçekleşir. Bu çözünme mekanizmasının şematik bir gösterimi şekil 4. 2’ de verilmiştir. Hidrojen ve Germanyumun elektronegativite değerleri yakın olduğundan HF asit çözeltisi içerisine daldırılan Ge plaka yüzeyine hidrojen atomları bağlanır. Bunun bir sonucu olarak asit çözeltisi içerisinde HF_2^- iyonları oluşur. Bu noktada eğer Ge plaka yüzeyinde pozitif yüklü boşluklar (holler) bulunuyorsa, HF_2^- iyonları ile Ge atomları etkileşir ve bununda bir sonucu olarak hidrojen atomları ile flor atomları yer değiştirir. Bu etkileşim sonucunda Ge-F bağları oluşur. Ge atomlarından ayrılan hidrojen atomları birleşerek H_2 moleküllerini oluşturur ve bir elektron ile birlikte H_2 molekülü Germanyum yüzeyinden ayrılır. Ge ve Flor atomlarının elektronegativite değerleri farklı olduğundan Flor atomları Germanyum atomunu yüzeyden ayıracak yönde çekmeye başlar. HF_2^- iyonlarına maruz kalmaya devam eden Germanyum atomlarının arka bağlarında dayanamaz ve kopar. Böylece Flor atomuna bağlanan Germanyum atomu yüzeyden tamamen ayrılır. Hidrojen atomları yeniden geride kalan Germanyum yüzeyine tutunur. Son olarak iki F^- iyonu yüzeyden ayrılan GeF_4 molekülüne yerleşerek GeF_6^{2-}

molekülünü oluşturur. Germanyum çözünme reaksiyonunu denklem (3.4)' de görüldüğü gibi özetlenebilir.



H_2 çıkışı sadece divalent çözünme sürecinde gerçekleşir. Bu nedenle elektrokimyasal anodizasyon sürecinde H_2 baloncukları görülüyorsa, bu süreçte aktif mekanizmanın divalent çözünme olduğu söylenebilir.



Şekil 4.2. Ge atomlarının divalent çözünmesinin şematik gösterimi (Garralaga, Rojas, E. J, 2010)

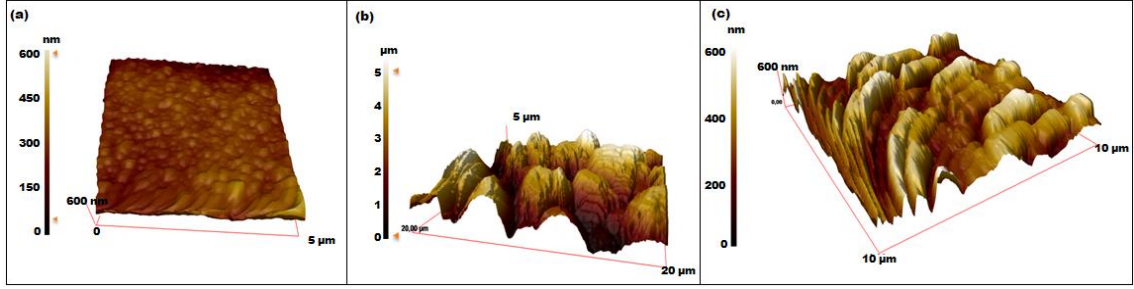
Yarıiletken nano yüzeylerin ortaya çıkmasını sağlayan çözünme türü divalent çözünme şeklindedir. Çünkü yarıiletken yüzeylerin oluşması için kritik akım yoğunluğunun aşılması gerekir. Aksi takdirde tetravalent çözünme şekli ortaya çıkar ki; bu çözünme türünde yalnızca yüzey üzerinde oksit tabakası oluşur. Mikro ve nano yapılar oluşmaz (Garralaga, Rojas, E. J, 2010).

4.2. Kontrol Parametrelerinin Mikro ve Nano Yapı Üzerindeki Etkisi

Elektrokimyasal anodizasyon yöntemi asit konsantrasyonu, akım şiddeti, yarı iletkenlerin katılma şekli, anodizasyon süresi ve aydınlatmada kullanılan ışık kaynağı gibi birçok sayıda kontrol parametresine sahiptir. Bu kontrol parametreleri sayesinde yarıiletken yüzey üzerindeki nano yapı kontrol edilebilir. Her bir parametrenin değiştirilmesinden hem oluşan nano yapının şekli hemde foto ışımaya karakteri değişecektir. Şimdi kontrol parametrelerinin Ge plaka yüzeyi üzerindeki etkilerini inceleyelim.

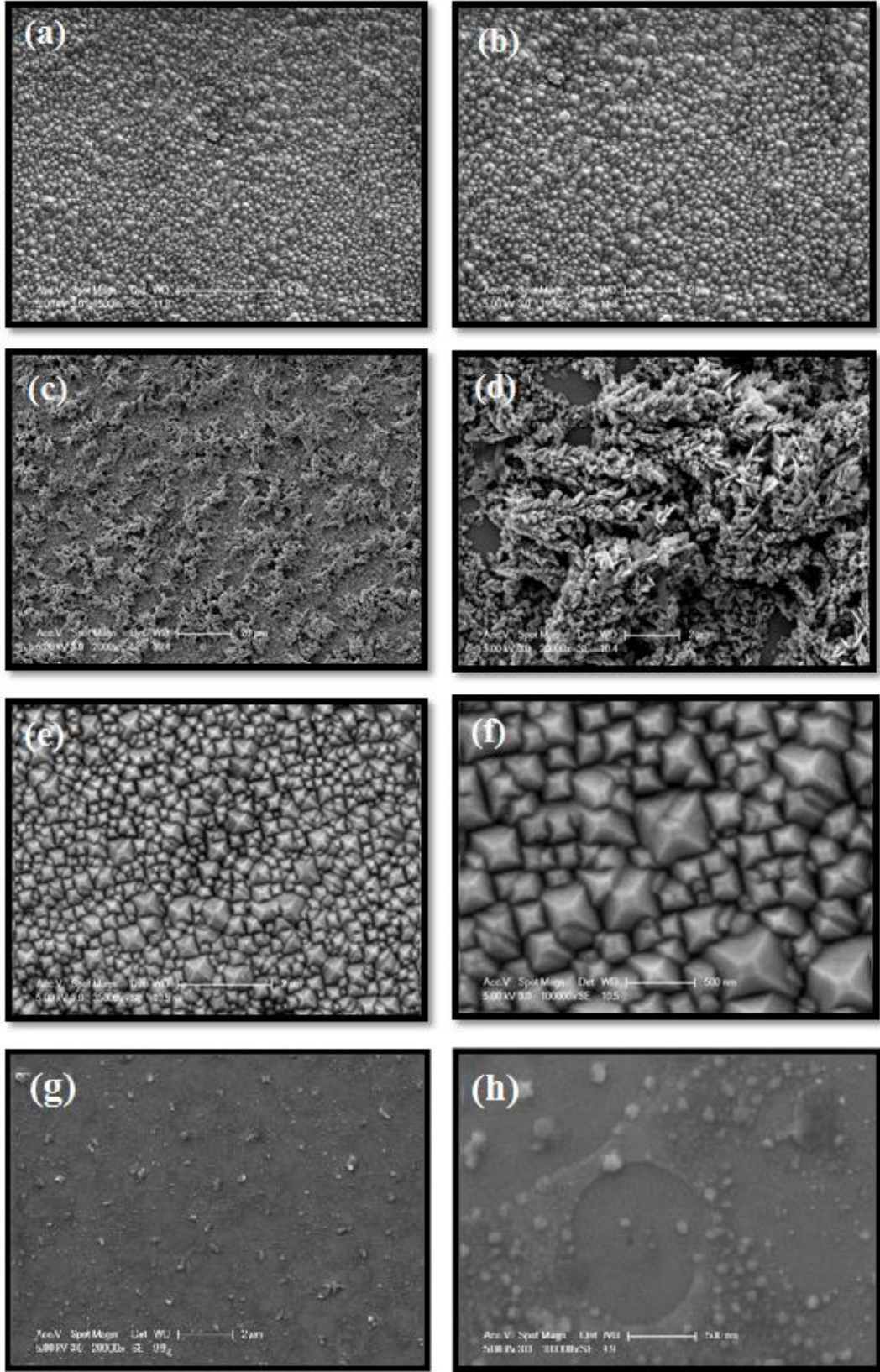
4.2.1. Aydınlatma Kaynağının Etkisi

Aydınlatma kaynağının etkisini görmek için anodizasyon işlemi sırasında germanyum (Ge) plakanın yüzeyi beyaz LED, halojen lamba, dalga boyu 470 nm olan darbeli lazer ve dalga boyu 405 nm olan darbeli lazer olmak üzere dört farklı aydınlatma kaynağı tarafından aydınlatılmıştır. Her bir işlemde akım yoğunluğu 50 mA/cm^2 ve anodizasyon süresi 45 dakika olarak ayarlanmıştır. Aynı zamanda germanyum plakanın parlak yüzeyi anot tarafına bakacak şekilde ara yüzeye yerleştirilmiş ve elektrolit çözeltisi olarak hacimce 1/3 oranında HF-Ethanol karışımı kullanılmıştır. Her bir yapılan anodizasyon işleminde parlak yüzey ışık kaynağı tarafından aydınlatılmıştır. Aydınlatma kaynağı olarak beyaz LED kullanıldığında elde edilen germanyum yüzeyin AFM resmi Şekil 4.3.(a)' da görüldüğü gibidir. Germanyum plaka yüzeyinde yaklaşık 600 nm derinliğinde ve 200 nm genişliğinde küçük tümsekler biçiminde yapılar oluştuğu gözlemlenmiştir. Halojen lamba kullanıldığında ise elde edilen yüzey şekil 4.3.(b)' de verilmiştir. Yüksekliği ortalama 5 μm civarında ve genişliği 2 μm olan daha büyük tepecikler oluştuğu gözlemlenmiştir. Dalga boyu 470 nm olan monokromatik, eş fazlı darbeli bir lazerin kullanılması durumunda, elde edilen yüzey Şekil 4.3.(c)' de görüldüğü gibidir. Kullanılan lazer darbe atım aralığı 80 MHz ve şiddeti 2.5 mW' dır. Lazer ile aydınlatılan yüzeyde çok daha düzenli ve homojen yapılar elde edilmiştir. Ortalama derinliği 600 nm ve genişliği 1 μm olan uzun kolon şeklinde yapılar oluştuğu gözlemlenmiştir. Beklenildiği gibi aydınlatma kaynağının değişmesi germanyumun yüzeyinde oluşacak yapının şeklini doğrudan etkilemiştir.



Şekil 4.3. (a) Beyaz LED (b) Halojen lamba (c) Darbeli lazer (470 nm) ile anot yönünde aydınlatılarak hazırlanan germanyum yüzeylerin AFM resmi

Anot yönünde aydınlatma yapılan germanyum plakaların SEM resimleri Şekil 4.4’ de gösterilmiştir. SEM resimlerinden açıkça görüldüğü gibi, anodizasyon sürecinde kullanılan aydınlatma kaynağının cinsi oluşan nano yapıyı doğrudan etkilemektedir. Aydınlatma kaynağı olarak beyaz LED kullanıldığında, plaka yüzeyinde Şekil 4.4. (a) ve (b)’ de görülen farklı boyutlarda küçük tümsekler oluşmaktadır. Aynı numunenin Şekil 4.3. (a)’ da verilen AFM resmi ile SEM resimlerinin birbirlerini destekledikleri görülmektedir. Aydınlatma kaynağı olarak halojen lambanın kullanılması durumunda, Şekil 4.4. (c)’ de gösterilen çok daha değişik bir yapı elde edilmiştir. 20000 büyütme oranında alınan Şekil 4.4.(d)’ de ki SEM resmine göre, boyutu 20 nm’ den daha küçük germanyum nano çubuklar çam ağacının yapraklarına benzer şekilde birleşmiş ve bölgesel olarak üst üste yığılmıştır. Aynı numunenin Şekil 4.3.(b)’ de verilen AFM resminde görünen tepelerin bu germanyum nano parçacıkların birleşerek oluşturduğu yığınlar olduğu düşünülmektedir. Aydınlatma kaynağı olarak darbeli lazerin kullanılması durumunda ise taban genişliği 100 nm ile 500 nm arasında değişen nano boyutta piramitlerin meydana geldiği gözlemlenmiştir. Şekil 4.4.(f)’ de 100000 büyütme oranında alınan SEM resminde görüldüğü gibi, yüzeyinde meydana gelen nano piramitlerin tepelerinin sivri olmadığı ve kesilmiş gibi düz olduğu görülmektedir. Son olarak aydınlatma kaynağı olarak 405 nm dalga boyuna sahip darbeli bir lazer kullanılması durumunda, Şekil 4.4.(h)’ de görüldüğü gibi germanyum plaka yüzeyinde düzensiz nano oksit partiküllerin oluştuğu görülmüştür. Bu partiküller nano boyutta parçacıklar olmasına rağmen, homojen olmayan bir yapıya sahiptir.



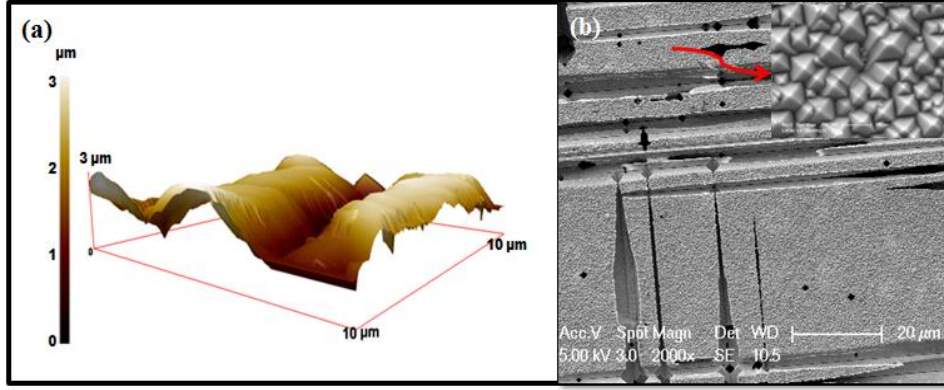
Şekil 4.4. (a) ve (b) Beyaz LED, (c) ve (d) Halojen lamba, (e) ve (f) Darbeli lazer (470 nm), (g) ve (h) Darbeli lazer (405 nm) ile anot yönünde aydınlatılarak hazırlanan germanyum yüzeyleri

SEM resmi

Germanyum plakanın anot yönünden farklı ışık kaynakları ile aydınlatılması sonucunda farklı şekil ve boyutta nano yapılar üretilebilmiştir. Yüzeyin polikromatik bir ışık kaynağı olan halojen lamba ile aydınlatılmasıyla nano çubuk yapıların düzensiz bir şekilde birleştiği bir yüzey morfolojisi elde edilmiştir. Halojen lamba içinde düşük ve yüksek enerjileri birlikte barındıran bir ışık kaynağıdır. Bu nedenle, oluşan yüzey morfolojisi düzenli değildir. Tek dalga boyuna sahip ve eş fazlı bir ışık kaynağı olan 470 nm darbeli lazer kullanıldığında ise, yüzeyde sürekli ve homojen nano piramit yapıların oluştuğu gözlemlenmiştir. Aydınlatma kaynağı olarak lazerlerin tercih edilmesi eş enerjiye sahip fotonların numune yüzeyine gönderilmesi anlamına gelir ve böylece yüzeyde daha homojen bir yapının oluşması desteklenmiş olur. Kullanılan lazerin dalga boyununda oluşan nano yapı üzerinde etkili bir parametre olduğu tespit edilmiştir. Dalga boyu 405 nm olan darbeli lazer ile yüzeyin aydınlatılması yüzeyde herhangi bir nano yapı oluşmasına imkan sağlamamıştır. Sadece küresel formdaki GeO₂ parçacıkları yüzeyde birikmiştir.

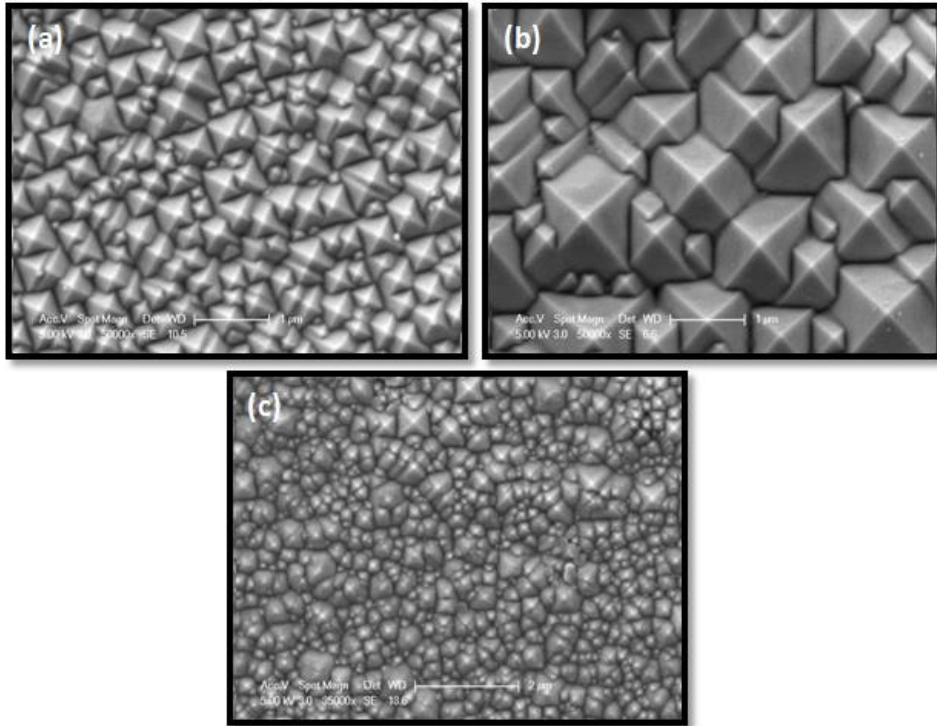
4.2.2. Katot Yönünden Aydınlatma Kaynağının Etkisi

Çift hücreli elektrokimyasal anodizasyon sürecinde, bu kez germanyumun plakanın parlatılmış tarafı güç kaynağının katot tarafına bakacak şekilde asit hücrelerinin ara yüzeyine yerleştirilmiştir. Aydınlatma kaynağı plakanın katota bakan parlatılmış yüzeyini aydınlatacak şekilde yerleştirilmiştir. İlk olarak halojen lamba ile yüzey aydınlatması yapılarak germanyum yüzey hazırlanmıştır. Akım yoğunluğu 30 mA/cm² ve anodizasyon süresi 45 dakika olarak ayarlanmıştır. Şekil 4.5.(a)' da verilen AFM resminde görüldüğü gibi, halojen lamba ile aydınlatma yapıldığı zaman, germanyum plaka yüzeyinde ortalama derinliği 3 µm olan geniş yarıklar oluşmuştur. Elde edilen yüzeyin SEM resmi ise şekil 4.5.(b)' de verilmiştir. Yüzeyin AFM resminde görülen derin yarıklar, SEM resminde de açık şekilde görülmektedir. Yarıklar arasında kalan düz yüzeylerde oluşan yapının detayı ise SEM resminin sağ üst köşesinde daha yüksek büyütme oranında alınan SEM resminde gösterilmiştir. Germanyum yüzeyinde farklı boyutlarda nano piramitler oluşmuştur. Beklenildiği gibi germanyum plakanın aydınlatma yönünün değişmesi, yüzeyde oluşan yapıyı tamamen değiştirmektedir. Güç kaynağının anot ucuna bakan yüzey aydınlatıldığı zaman yüzeyde nano çubukların birleşmesinden oluşan çam ağaçlarının dallarını andıran yapılar oluşurken, katot ucuna bakan tarafı aydınlatıldığında yüzeyde nano piramitler oluşur.



Şekil 4.5. Halojen lamba ile katot yönünde aydınlatma yapılarak hazırlanan (a) Germanyum yüzeyin AFM resmi, (b) SEM resmi

Katot yönünden aydınlatma kaynağının etkisini incelemek için, halojen lambanın yanı sıra dalga boyu 470 ve 405 nm olan darbeli lazerler de aydınlatma kaynağı olarak kullanılmıştır. Akım yoğunluğu 30 mA/cm^2 ve anodizasyon süresi 45 dakika olarak ayarlanmıştır. Hazırlanan numunelerin SEM resimleri şekil 4.6' da verilmiştir. Numune anot yönünden farklı ışık kaynakları ile aydınlatıldığında birbirinden oldukça farklı nano yapılar oluştuğunu gözlemlemiştik. Numune katot yönünden aydınlatıldığında ise her bir kaynak için piramit şeklindeki yapıların oluştuğunu söyleyebiliriz.



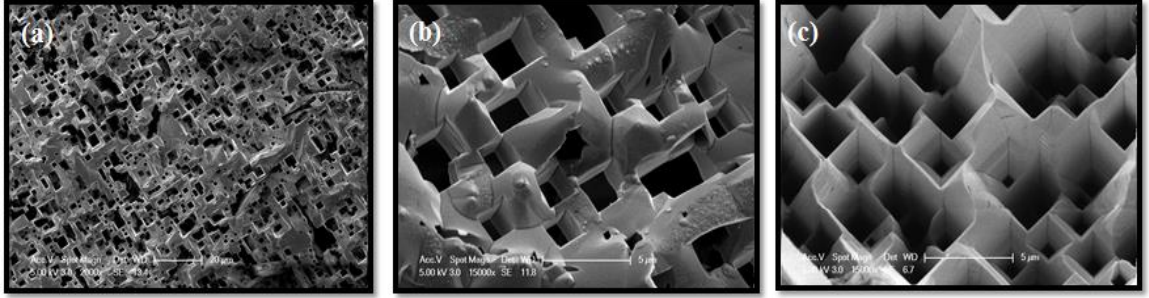
Şekil 4.6. Katot yönünden aydınlatma kaynağının etkisi (a) halojen lamba (b) 470 nm ve (c) 405 nm darbeli lazerler

Germanyum plakaya akım uygulandığında, yüzeyde oluşturulan (+) yüklü boşluklar negatif yüklü olan katot tarafına bakan yüzeye doğru çekilirler. Bu nedenle, anodik çözünme katot yönünde daha kolay gerçekleşir. Anot yönünden nano yüzey oluşturmak için, 50mA/cm^2 akım yoğunluğuna ihtiyaç duyulurken, katot yönünde nano yüzey oluşturmak için 30mA/cm^2 'lik akım yoğunluğu yeterli olmuştur. Katot yönünden farklı ışık kaynakları ile yüzeyin aydınlatılması oluşan nano yapının şeklini değiştirmemiştir. Her bir ışık kaynağında nano piramit yapıların olduğu gözlemlenmiştir. Oluşan nano piramit yapılar şekil ve boyut açısından değerlendirildiğinde, en homojen ve keskin hatlara sahip piramitlerin 470 nm ile aydınlatılan numune yüzeyinde olduğu söylenebilir. Aynı şiddete sahip (2.4 mW) dalga boyu 405 nm olan darbeleri lazer kullanıldığında ise iç içe girmiş piramitlerden oluşan daha karışık bir yüzey oluşmuştur.

Keskin hatlara sahip homojen boyutta sürekli bir nano piramit yapısının germanyum yüzeyinde oluşturulabilmesi, güneş hücresi, foto dedektör ve LED gibi yeni optoelektronik aygıtların bu malzeme ile geliştirilmesine imkan sağlayabilir. Örneğin, sürekli bir GaAs ince film piramit yapısı ile üretilen güneş hücrelerinin güneş enerjisini soğurma oranının önemli ölçüde arttığı literatürde gözlemlenmiştir (Liang, D ve ark, 2012). Sürekli piramit yapısı ile ışık saçılma oranı minimize edilir ve piramitler arasına hapsedilen ışığın soğurulma oranında artmış olur. Nano piramit yapısının güneş hücreleri üzerindeki iyileştirici etkisi anlaşıldıktan sonra alternatif nano piramit yapılar geliştirilmeye çalışılmıştır. Gaucher ve arkadaşları tarafından silisyum nano piramit yapısı ile üretilen güneş hücresinin verimliliğinin önemli ölçüde arttığı gözlemlenmiştir (Gaucher, A ve ark, 2016). Ayrıca, silikon cam yüzeyine moleküler ışın epitaksi yöntemi ile kaplanan Ge nano piramit şeklinde ince film yapısının $500\text{-}700\text{ nm}$ aralığında neredeyse %100' lük soğurma oranına sahip olduğu Han ve arkadaşları tarafından gösterilmiştir (Han, Q ve ark, 2015). Literatürde Ge alttaş üzerinde üretilmiş Ge nano piramit yapıların optik soğurma analizleri güneş hücresine uygulanabilirliği henüz araştırılmamıştır. Yüksek elektron hareketliliğine sahip Ge plaka yüzeyinde oluşturulan nano piramit yapısı kullanılarak üretilecek güneş hücrelerinin verimliliğinin artacağı düşünülebilir.

4.2.3. Aydınlatma Yönünün Etkisi

Anot yönünde aydınlatma yapıldığında germanyumun anota bakan tarafında nano yapılar oluşurken, akım yönüne bağlı olarak katota bakan tarafından çok daha fazla oranda germanyum atomunun yüzeyden ayrıldığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle anodizasyon süresi 45 dakikanın üzerine çıktığı zaman, Şekil 4.7’de verilen SEM resimlerindeki gibi plakaların yüzeyinde geniş delikler oluşmaya başlamaktadır. Elektrokimyasal anodizasyon sırasında germanyum plakanın güç kaynağının anot ucuna bakan yüzeyinin görüntüsü şekil 4.7 (b)’de, katot ucuna bakan yüzeyinin görüntüsü ise Şekil 4.7.(c)’de verilmiştir. Plakanın katot ucuna bakan yüzeyinde açılan dikdörtgen şeklindeki deliklerin anot ucuna bakan yüzeye doğru daralarak devam ettiği ve ters bir piramit şeklinde olduğu açıkça görülmektedir.

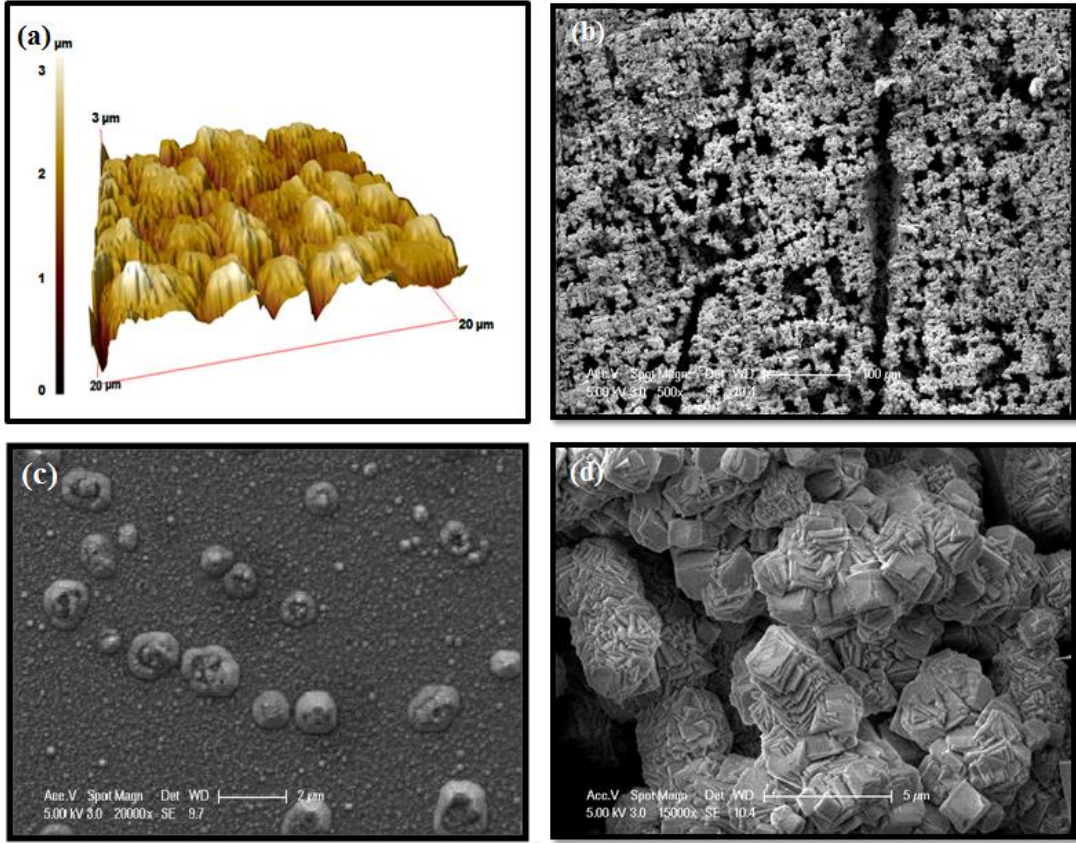


Şekil 4.7. (a) ve (b) Germanyum yüzeyinde oluşan deliklerin ön yüzünden alınan, (c) arka yüzünden alınan SEM görüntüsü

Bu delikler kararlı bir yüzey oluşturulması açısından bir dezavantaj olarak görülmektedir. Çünkü bu delikler plakanın zayıflayıp kırılmasına neden olmaktadır. Bu yüzden sorunu çözmek amacıyla anodizasyon işlemi sırasında uygulanan voltajın kutupları 5 dakika ara ile değiştirilmiştir. Bu şekilde çift kutuplu olarak gerçekleştirilen anodizasyon ile plakanın arkasındaki zayıflama ortadan kaldırılmıştır. Delik oluşumunun önüne geçilmiştir. Anot ve katot kutuplarının değiştirilmesi ile uygulanan akımın yönünü değiştirmektedir. Böylece plakanın katoda bakan kısmından kopan germanyum atomları, kutuplar değiştiği zaman değişen akım yönüyle birlikte koptuğu bölgeye geri bağlanmaktadır.

Çift kutuplu olarak gerçekleştirilen anodizasyonun oluşacak yapı üzerindeki etkisini incelemek için, halojen lamba ve 470 nm dalga boyuna sahip darbeli lazer olmak üzere iki farklı aydınlatma kaynağı germanyum (Ge) plaka üzerine uygulanmıştır. Her bir işlemde akım yoğunluğu 50 mA/cm² ve anodizasyon süresi 45 dakika olarak

ayarlanmıştır. Aynı zamanda germanyum plakanın parlak yüzeyi anot tarafına bakacak şekilde ara yüzeye yerleştirilmiş ve elektrolit çözeltisi olarak hacimce 1/3 oranında HF-Ethanol karışımı kullanılmıştır. İşlem sırasında uygulanan voltajın kutupları 5 dakika ara ile değiştirilmiştir. Halojen lamba kullanıldığında, elde edilen yüzeyin AFM resmi Şekil 4.8.(a)'da verilmiştir. Anodizasyonda plaka yüzeyi halojen lamba ile aydınlatıldığı için Şekil 4.3.(b)'de verilen yapıya benzer tepeler elde edilmiştir. Bu tepelerin derinliği 3 µm olarak hesaplanmıştır. Tek ve çift kutuplu olarak yapılan anodizasyonlarda elde edilen yapılar karşılaştırıldığında, çift kutuplu da tepeliklerin derinliğinin %50 oranında daha az olduğu gözlemlenmiştir. Kutuplar her değiştiğinde anot tarafındaki germanyum çözünmesinin aktif durumdan pasif duruma geçmektedir. Ayrıca germanyum çözünmesi her pasif duruma geçtiğinde, yüzeyden kopup asit içinde bulunan germanyum parçalarının bir kısmı tekrar plaka yüzeyine tutunmaktadır. Bu durumda derinlikte meydana gelen azalmanın nedeni aktif anodizasyon süresinin kısılması ve kopan germanyum parçalarının bir kısmının yüzeye tekrar tutunması olarak açıklanabilir. Anodizasyon sırasında plaka yüzeyinin halojen lamba ile aydınlatıldığı Şekil 4.8.(b) ve 4.8.(d)'deki SEM resimleri incelendiğinde, tek kutuplu anodizasyon sürecince germanyum yüzeyinde elde edilen nano boyuttaki çubukların birleşerek oluşturduğu kollara benzer yapılar olduğu görünmektedir. Ancak bu kez her bir kol üzerinde nano çubuklar yerine farklı boyutlarda dikdörtgen şeklindeki plakalar üst üste yığılmıştır. Dalga boyu 470 nm olan darbeli bir lazer kullanıldığında ise, Şekil 4.8.(c)'de görüldüğü gibi Germanyum plaka yüzeyinde düzensiz bir şekilde dağılım gösteren noktasal nano yapıların oluştuğu gözlemlenmiştir. Anodizasyon sırasında kopan partiküllerin akım yönünün değişmesiyle tekrar yüzeye bağlanarak bu yapıları oluşturduğu düşünülmektedir.

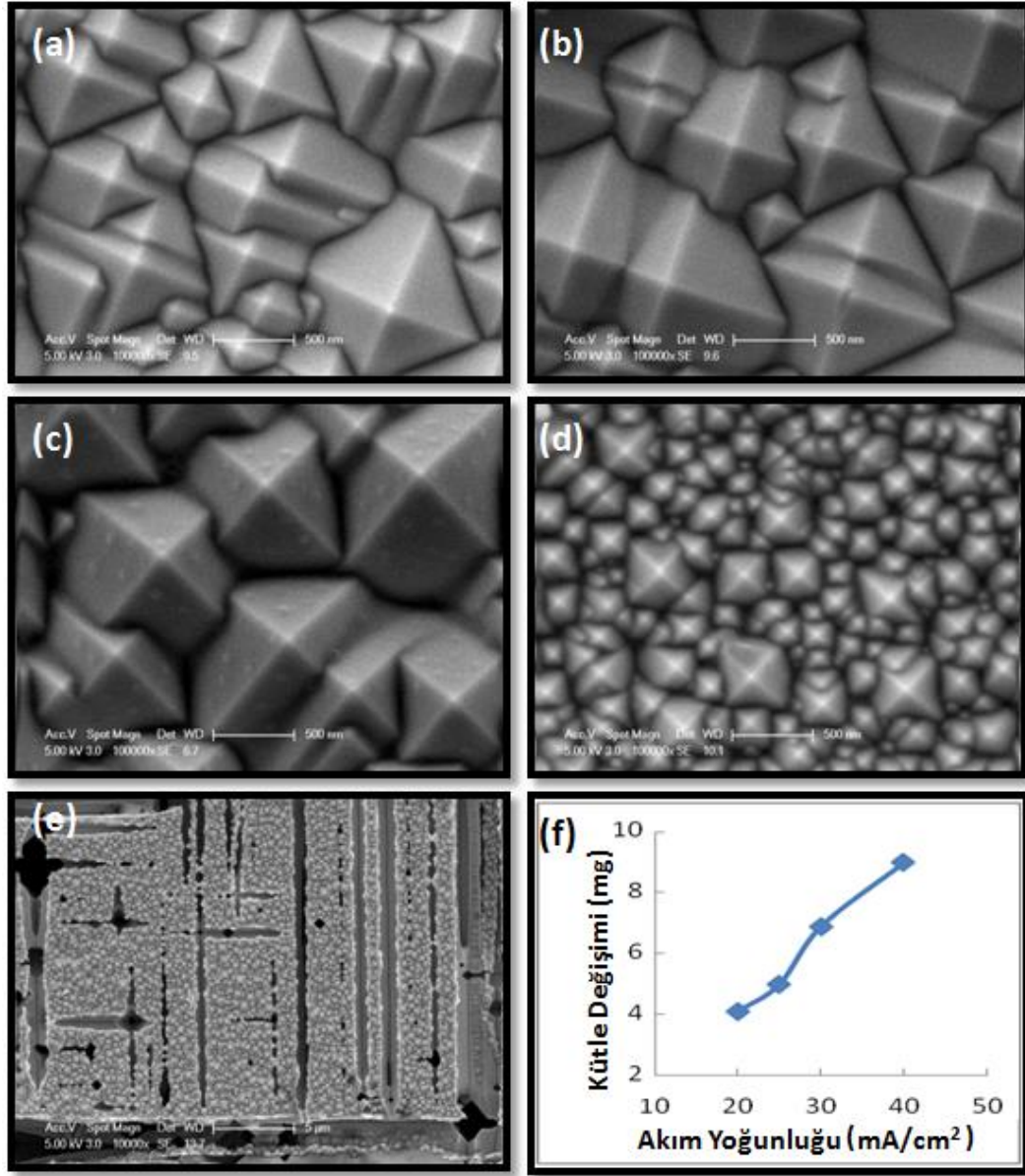


Şekil 4.8. Çift kutuplu elektrokimyasal anodizasyon ile hazırlanan germanyum yüzeyin (a) AFM resmi, (b) ve (d) Halojen lamba ile çift kutuplu aydınlatma yapılarak hazırlanan Germanyum yüzeyin SEM resmi, (c) 470nm Darbeli lazer ile çift kutuplu aydınlatma yapılarak hazırlanan Germanyum yüzeyin SEM resmi

Sonuç olarak germanyum plaka yüzeyinde oluşan deliklerin dikdörtgenler şeklinde açılması ve çift kutuplu olarak yapılan anodizasyon da germanyum yüzeyinde yine benzer dikdörtgen plakaların yığılması, anodizasyon sırasında akım yönünün değişmesi yüzeyden kopan germanyum parçalarının tekrar yüzeye bağlandığının bir göstergesidir. Böylece, hem çift kutuplu anodizasyon ile germanyum arka yüzeyinde (katot ucuna bakan yüzey) meydana gelen aşınma engellenmiş, hem de germanyumun ön yüzeyinde çok daha farklı nano plakalardan oluşan bir yapı elde edilmiştir.

4.2.4. Akım Yoğunluğunun Etkisi

Akım yoğunluğunun oluşacak yapı üzerindeki etkisini görebilmek için 20, 25, 30, 40 ve 50 mA/cm² olmak üzere beş farklı akım yoğunluğunda germanyum yüzey hazırlanmıştır. Her bir işlem sırasında aydınlatma kaynağı olarak dalga boyu 470 nm olan darbeli bir lazer ve elektrolit çözeltisi olarak hacimce 1/3 oranında HF-Ethanol karışımı kullanılmıştır. Bununla birlikte, germanyumun plakanın parlak yüzeyi katot tarafına bakacak şekilde ara yüzeye yerleştirilmiş ve anodizasyon süresi 45 dakika olarak ayarlanmıştır. Elde edilen yüzeylerin aynı ölçekte alınan SEM resimleri şekil 4.9' da verilmiştir. Bütün akım değerleri için Germanyum plaka yüzeyinde nano piramitlerin oluştuğu görülmektedir. İlk olarak Ge plaka yüzeyine 20 mA/cm² akım yoğunluğu uygulanmıştır. Bu işlem sonucunda şekil 4.9.(a)' da görüldüğü gibi düzensiz ve daha oluşumunu tamamlamamış nano piramit yapının ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Akım yoğunluğu 20 mA/cm²' den 30 mA/cm²' ye doğru arttıkça, nano piramitlerin boyutlarının bir miktar büyüdüğü ve yapının giderek daha düzgün hatlara sahip olduğu tespit edilmiştir. Akım yoğunluğu 30 mA/cm²'den 40 mA/cm²'ye yükseltildiğinde ise, şekil 4.9.(d)' de görüldüğü gibi oluşan piramitlerin düzgün ve keskin yapısı bozulmuştur. Bunun yanında piramitlerin boyutlarında da küçülme olmuştur. Son olarak Ge plaka yüzeyine 50 mA/cm² akım yoğunluğu uygulanmıştır. Bu işlem sonucunda şekil 4.9.(e)' de görüldüğü gibi piramit yapılarının önemli ölçüde bozulduğu ve plaka yüzeyinde oldukça geniş yarıkların oluşmaya başladığı gözlemlenmiştir. Bulunan sonuçlar doğrultusunda, boyutları açısından en homojen ve en keskin hatlara sahip piramitlerin oluştuğu akım yoğunluğunun 30 mA/cm² olduğu anlaşılmıştır. Böylece germanyum plakanın çift hücreli elektrokimyasal anodizasyonu için, ideal akım yoğunluğunun 30 mA/cm² olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.9. Darbeli lazer ile katot yönünde aydınlatılan numunelerde akım yoğunluğunun etkisi

(a) 20 mA/cm² (b) 25 mA/cm² (c) 30 mA/cm² (d) 40 mA/cm² (e) 50 mA/cm² (f) Akım yoğunluğunun kütle değişimi üzerindeki etkisi

Germanyum plakaların anodizasyon öncesi ve sonrasında ağırlıkları tartılmıştır. Farklı akım yoğunluklarında 45 dakika anodizasyon işlemine tabi tutulan germanyum plakaların kütle kayıpları çizelge 4.1' de verilmiştir. Tablo incelendiğinde akım yoğunluğunun artışı ile orantılı olarak kütle kaybının da arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum Şekil 4.9.(f)' de verilen grafikte de açık şekilde görülmektedir.

Çizelge 4.1. Farklı Akım yoğunluklarında 45 dk anodizasyona tabi tutulan Germanyum plakalardaki kütle kaybı

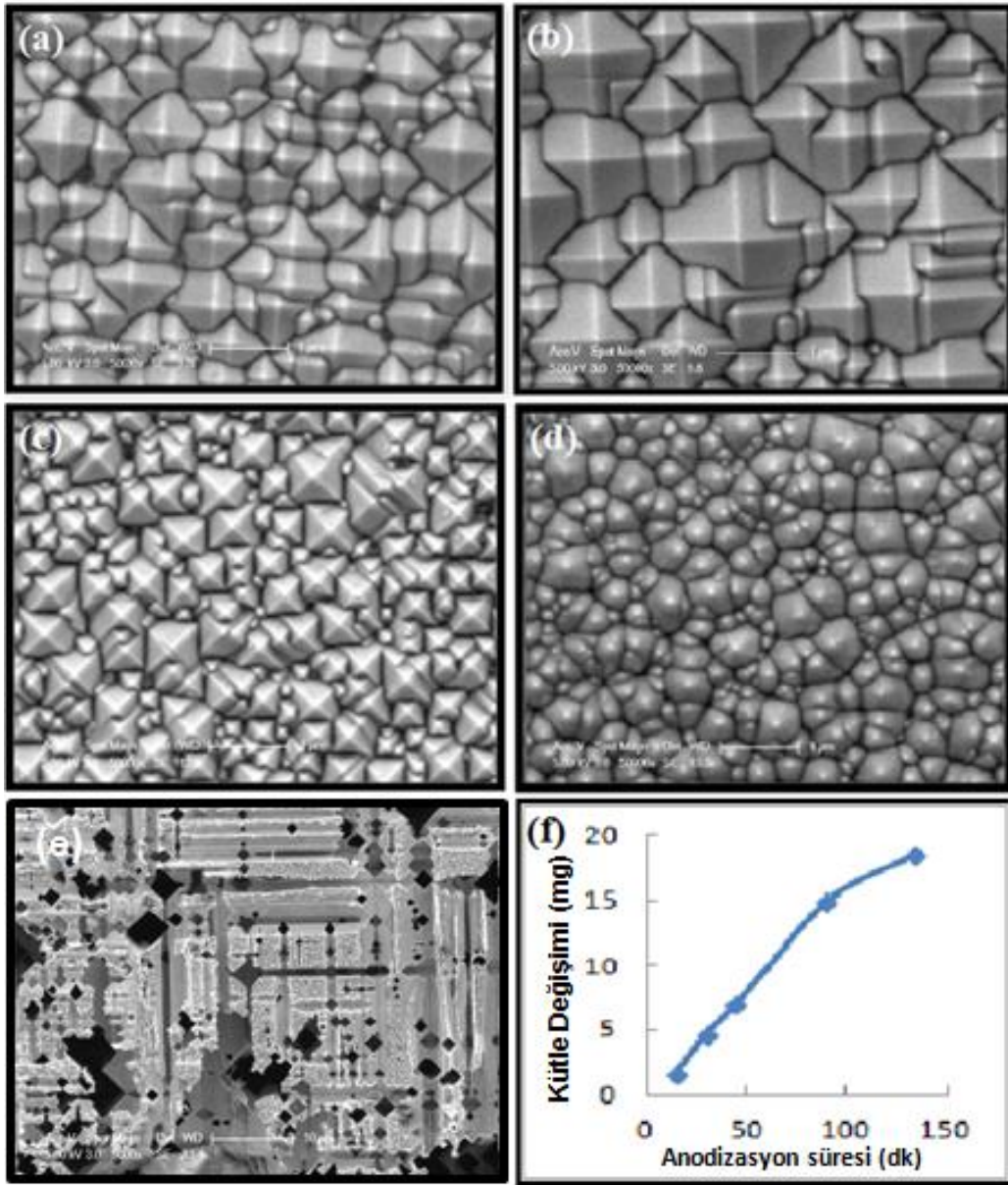
Akım Yoğunluğu (mA/cm²)	İlk kütle (mg)	Son Kütle (mg)	Kütle değişimi (mg)
20	181.6	177.5	4.1
25	110.7	105.7	5.0
30	79.6	72.7	6.9
40	119.3	110.3	9.3

Akım yoğunluğunun artması çözünerek plaka yüzeyinden ayrılan Ge atomlarının sayısının artmasına neden olur. 20mA/cm² 'den daha küçük bir akım yoğunluğu uygulandığı durumda plaka yüzeyinde herhangi bir nano yapı oluşumu sağlanmamıştır. Kritik akım yoğunluğu olarak kabul edilen 20mA/cm² 'nin üzerine çıkılması durumunda ise, plaka yüzeyinde mikro ve nano yapılar oluşmaya başlamıştır. SEM resimlerine göre nano piramitler birbirine çok yakındır ve sürekli bir yüzey morfolojisi oluşturmaktadır. Herhangi bir piramit yüzeyinden ayrılan bir Ge atomu, bu piramidin küçülmesine neden olurken, ona komşu olan diğer bir piramidin büyümesine neden olur. Bu nedenle, akım yoğunluğu ile piramit boyutları arasında doğrusal bir ilişki gözlemlenememiştir. Ancak en homojen piramit morfolojisinin 30mA/cm² akım yoğunluğunda elde edildiği söylenebilir. Akım yoğunluğunun 50mA/cm² üzerine çıkılması durumunda ise, yüzeyde derin yarıklar ve delikler meydana gelmeye başlar. Bu yarıklar kararlı bir yüzey oluşturulması açısından bir dezavantaj teşkil ederler.

4.2.5. Anodizasyon Süresinin Etkisi

Elektrokimyasal anodizasyon süresinin oluşacak yapı üzerindeki etkisini görmek için 15, 30, 45, 90 ve 135 dakika olmak üzere beş farklı anodizasyon süresinde germanyum yüzey hazırlanmıştır. Her bir işlem sırasında aydınlatma kaynağı olarak dalga boyu 470 nm olan darbeli bir lazer ve elektrolit çözeltisi hacimce 1/3 oranında olan HF-Ethanol karışımı kullanılmıştır. Bunun yanında, germanyumun plakanın parlak yüzeyi katot tarafına bakacak şekilde ara yüzeye yerleştirilmiş ve akım yoğunluğu 30 mA/cm² olarak ayarlanmıştır. Üretilen yüzeylerin aynı ölçeğe sahip SEM resimleri şekil 4.10' da verilmiştir. İlk olarak 15 dakika anodizasyon işlemi yapılmıştır. Yapılan işlem sonucunda

şekil 4.10.(a)' da görüldüğü gibi düzensiz ve tam olarak oluşumunu tamamlamamış nano piramit yapının ortaya çıktığı tespit edilmiştir. Anodizasyon süresi 15 dakikadan 30 dakikaya çıkarıldığında, nano piramitlerin boyutları büyümüş ve daha keskin hatlara sahip olmuştur. Süre 45 dakikaya çıkarıldığında ise piramit yapının boyutlarında yeniden küçülme olmuştur. Ancak hala keskin yapının korunduğu görülmektedir. Anodizasyon süresinin 90 dakikaya çıkarılması durumunda ise, nano piramit yapısının bozulduğu ve düzensiz konik yapıların oluştuğu görülmüştür. Son olarak, 135 dk anodizasyon işlemi yapılmıştır. Bu işlem sonucunda plaka yüzeyinde derin yarıklar ve delikler ortaya çıkmıştır.



Şekil 4.10. Anodizasyon süresinin etkisi(a) 15 dk, (b) 30 dk, (c) 45dk, (d) 90 dk, (e) 135 dk

(f) Anodizasyon süresinin kütle değişimi üzerindeki etkisi

Ayrıca anodizasyon süresinin kütle kaybı üzerindeki etkisi de araştırılmıştır. Germanyum plakaların anodizasyon öncesi ve sonrasında ağırlıkları tartılmıştır. Farklı akım yoğunluklarında 45 dk anodizasyon işlemine tabi tutulan Germanyum plakaların kütle kayıpları çizelge 4.2’ de verilmiştir. Tablo incelendiğinde akım yoğunluğunun artışı ile doğru orantılı olarak kütle kaybında arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum şekil 4.10 (f)’ de görülen grafikten de açık şekilde görülebilir.

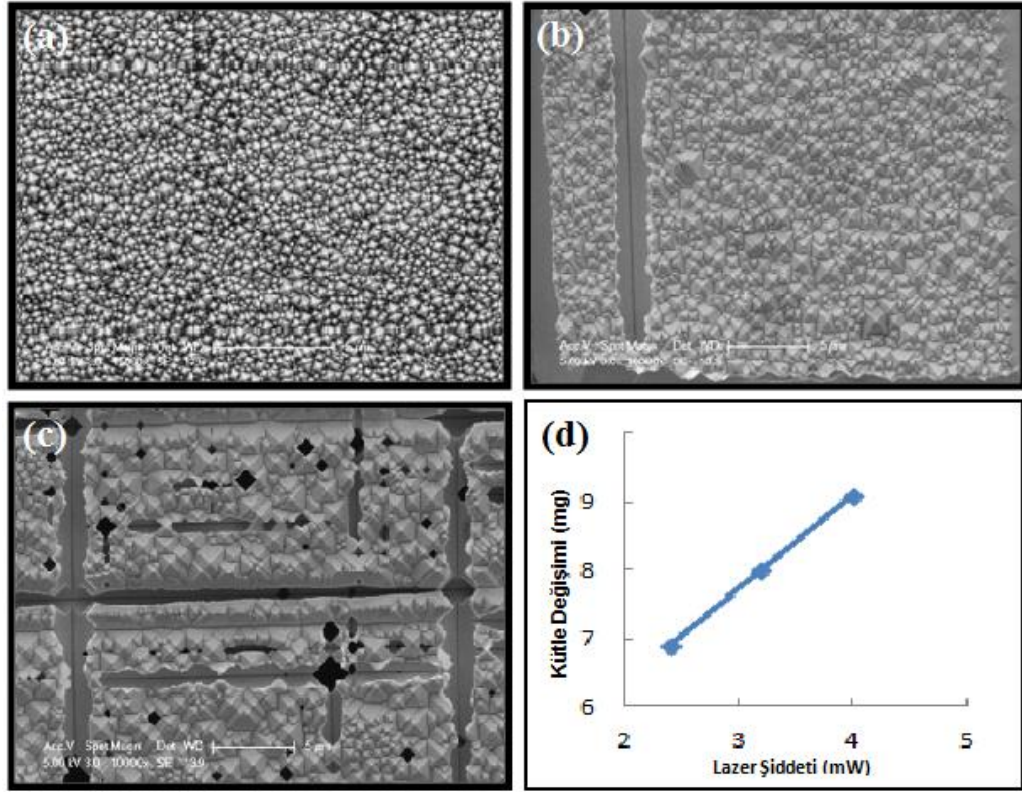
Çizelge 4.2. Farklı sürelerde 30 mA/cm² akım yoğunluğunda anodizasyona tabi tutulan Germanyum plakalardaki kütle kaybı

Anodizasyon süresi (dk)	İlk kütle (mg)	Son Kütle (mg)	Kütle değişimi (mg)
15	106.4	104.8	1.6
30	105.9	101.3	4.6
45	79.6	72.7	6.9
90	132.7	117.8	14.9
135	104.8	86.2	18.6

Akım yoğunluğunda karşılaşılan çözünme süreci anodizasyon süresi içinde geçerlidir. Anodizasyon süresi ile piramit boyutları arasında doğrusal bir ilişki yoktur. Anodizasyon süresinin 90 dakika üzerine çıkması ise piramit yapısının konik yapılara dönüşmesine neden olmuştur. Sürenin çok fazla artması durumunda ise germanyum yüzeyinde yüksek oranda aşınma meydana geldiği gözlemlenmiştir.

4.2.6. Lazer Şiddetinin Etkisi

Lazer şiddetinin oluşacak yapı üzerindeki etkisini görmek için, 2.4mW, 3.2mW ve 4 mW olmak üzere üç farklı şiddette germanyum yüzey hazırlanmıştır. Her bir işlem sırasında aydınlatma kaynağı olarak dalga boyu 470 nm olan darbeli bir lazer ve elektrolit çözeltisi hacimce 1/3 oranında olan HF-Ethanol karışımı kullanılmıştır. Bununla birlikte, germanyumun plakanın parlak yüzeyi katot tarafına bakacak şekilde ara yüzeye yerleştirilmiş ve 45 dakika boyunca akım yoğunluğu 30 mA/cm² olarak ayarlanmıştır. Üretilen yüzeylerin aynı ölçeğe sahip SEM resimleri şekil 4.11’ de verilmiştir. Lazerin şiddetini 2.4mW’ dan 3.2mW’ a çıkardığımızda plaka üzerinde geniş yarıklar ortaya çıkmıştır. Şiddeti 3.2mW’ dan 4.0mW’ a yükseldiğimizde ise, bu yarıklar ve deliklerin sayısı daha da artmıştır.



Şekil 4.11. Lazer şiddetinin etkisi (a) 2,4 mW, (b) 3,2 mW, (c) 4 mW, (d) Lazer şiddetinin kütle değişimi üzerindeki etkisi

Bunun yanında, lazer şiddetinin kütle kaybı üzerindeki etkisinde araştırılmıştır. Germanyum plakaların anodizasyon öncesi ve sonrasında ağırlıkları tartılmıştır. Farklı lazer şiddetlerinde 45 dk boyunca anodizasyon işlemine tabi tutulan Germanyum plakaların kütle kayıpları Çizelge 4.3' de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Farklı şiddette lazer ile aydınlatılarak ve 30 mA/cm² akım yoğunluğunda 45 dk anodizasyona tabi tutulan Germanyum plakalardaki kütle kaybı

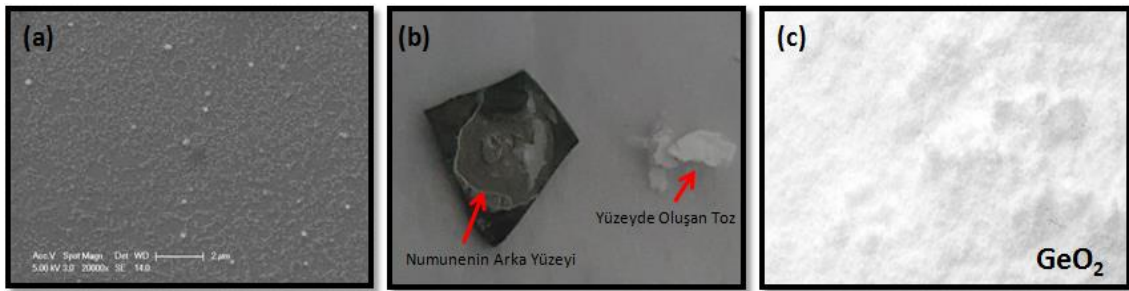
Lazer Şiddeti (mW)	İlk kütle (mg)	Son Kütle (mg)	Kütle değişimi (mg)
2.4	79.6	72.7	6.9
3.2	149.7	141.7	8.0
4.0	156.1	147.0	9.1

Tablo incelendiğinde, lazer şiddetinin artışı ile doğru orantılı olarak kütle kaybında arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum şekil 4.11 (d)' deki grafikten de açık şekilde anlaşılmaktadır.

Lazer şiddetinin doğrudan artması germanyum yüzeyine nüfuz eden foton sayısının artmasına neden olur. Artan foton sayısı ile birlikte plaka yüzeyinde oluşan artı yüklerin konsantrasyonunda artmaya başlar ki buda yüzeyden kopan Ge atomlarının sayısını artırır. Bu nedenle lazer şiddetinin artırılması yüzeyde kontrolsüz çözünmelere neden olmuştur. Sonuç olarak, Ge plakada derin yarıklar ortaya çıkmıştır. Bu yüzden, kararlı bir yüzey oluşturmak için, lazer şiddetinin 2,4 mW değerine sahip olması gerektiği anlaşılmıştır.

4.2.7. Elektrolit Türünün Etkisi

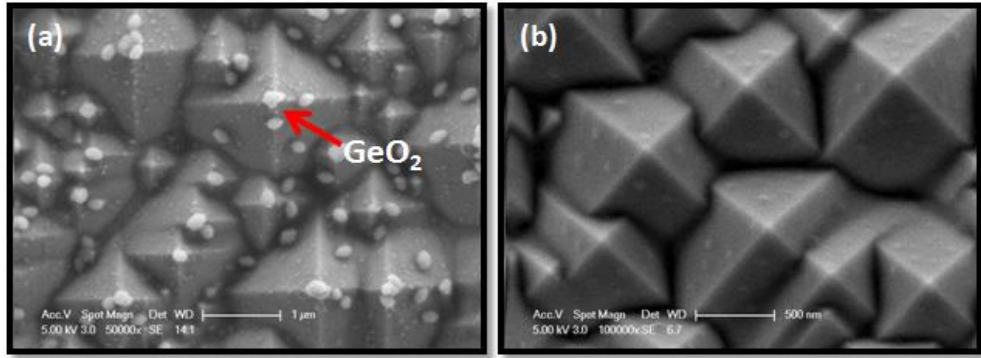
Elektrokimyasal anodizasyon sürecinde kullanılan elektrolit çözeltisinin cinsinin Germanyum plakalar yüzeyinde oluşan yapılar üzerindeki etkisini gözlemlemek amacıyla hidroflorik asit yerine %37' lik hidroklorik asit kullanılmıştır. Hidroklorik asit (HCl) ile etanol (C_2H_6O) 1:3 oranında karıştırılarak hazırlanan elektrolit çözeltisi içinde Germanyum plaka anot yönünden LED, halojen lamba ve darbeli lazer ile aydınlatılarak, 30 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 45 dk boyunca anodizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Ancak numunelerin yüzeyinde hiçbir etki gözlenememiştir. Hidroklorik asidi seyreltmek için etanol yerine saf su kullanıldığında ise germanyum plakanın anoda bakan yüzeyinde hafif bir beyazlaşma olmuştur. Germanyum plakanın ön yüzeyinin SEM görüntüsü Şekil 4.12.(a)'da verilmiştir. Numunenin arka yüzeyinde ise çok daha fazla oranda beyaz toz şeklinde bir malzemenin biriktiği gözlemlenmiştir. Numunenin arka yüzeyinin ve bu yüzeyde biriken tozun resmi şekil 4.12.(b)' de verilmiştir. Ön yüzeyin SEM resimlerinde görünen ve arka yüzeyde biriken bu tozun germanyum dioksit olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.12. HCl-Saf su çözeltisi içinde anot yönünden halojen lamba ile aydınlatılarak hazırlanan numunenin (a) önyüzeyinin SEM resmi (b) arka yüzeyinin JPEG resmi (c) GeO_2

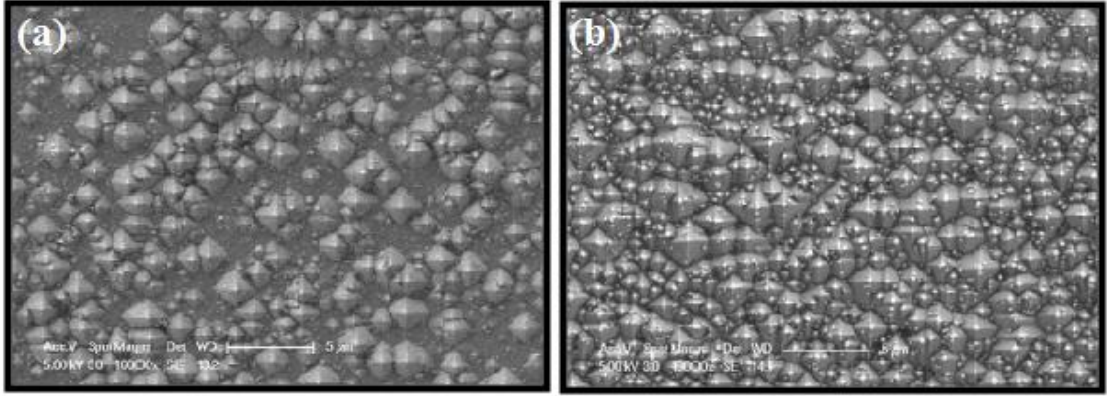
Elektrokimyasal anodizasyonda anot yönünden aydınlatılan numunelerde kayda değer bir sonuç elde edilememiştir. Bu nedenle, bundan sonraki işlemlerde katot yönünde aydınlatma yapılmasına karar verilmiştir. İlk olarak, elektrokimyasal anodizasyonda germanyum plakalar etanol ile 1/3 oranında seyreltilen hidroklorik asit (HCl) çözeltisi

içine yerleştirilmiştir. Anodizasyon boyunca plaka katot yönünden dalga boyu 470 nm olan darbeli lazer ile aydınlatılmıştır. Akım yoğunluğu 30 mA/cm^2 değerinde sabit tutulmuş ve anodizasyon süresi 45 dk olarak belirlenmiştir. Üretilen numunenin SEM resmi Şekil 4.13 (a)' da verilmiştir. Karşılaştırma yapabilmek için daha önce aynı anodizasyon parametreleri ile hidroflorik asit (HF) çözeltisi içinde hazırlanan numunemizin SEM resmidir şekil 4.13.(b)' de verilmiştir. Her iki durumda da germanyum plaka yüzeyinde kare tabanlı piramitlerin oluştuğu açıkça görülmektedir. İki SEM resmi arasındaki en önemli fark, HCL asidi ile üretilen piramitlerin üzerlerinde beyaz küresel formda farklı bir yapının bulunmasıdır. Piramitlerin tepe noktalarında ve yan yüzeylerinde oluşan bu yapılar germanyum dioksit (GeO_2)'dir. Asit olarak HCL' nin tercih edilmesi yüzeyde oluşan oksit oranının artmasına neden olmuştur.



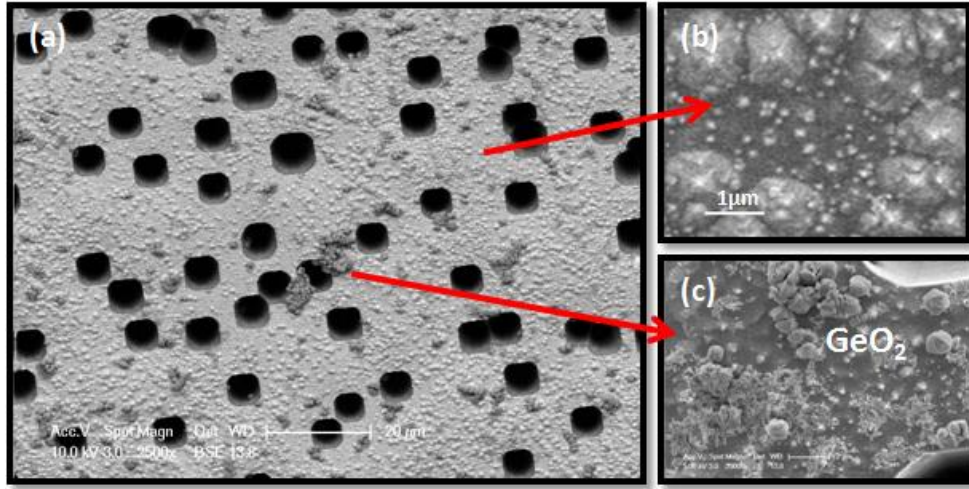
Şekil 4.13. Darbeli lazer ile katot yönünde aydınlatılan numunelerde Elektrolit türünün etkisi (a) HCL- Etanol ve (b) HF-Etanol

HCL-Etanol ile hazırlanmış numunelerde aydınlatma kaynağının etkisini görmek için, halojen lamba ve dalga boyu 470 nm olan darbeli lazer olmak üzere iki farklı ışık kaynağı tarafından Germanyum plaka yüzeyi 45 dk boyunca aydınlatılmıştır. Bununla birlikte, germanyumun plakanın parlak yüzeyi katot tarafına bakacak şekilde ara yüzeye yerleştirilmiş ve akım yoğunluğu 30 mA/cm^2 olarak ayarlanmıştır. Üretilen yüzeylerin aynı ölçekteki SEM resimleri Şekil 4.14' de verilmiştir. Bu iki SEM resmi değerlendirildiğinde, her iki numunede de nano piramit yapı oluşmasına karşın, halojen lambayla aydınlatılan numunede piramitlerin birbirinden çok daha ayırık bir şekilde yüzeyde dağıldığı görülmektedir. Monokromatik ve eş uyumlu olmayan bir ışık kaynağı ile yüzeyin aydınlatılması, yüzeyde sürekli bir piramit yapısının oluşmasını sağlayamamıştır. Ayrıca, yüzeyde oluşan germanyum dioksit miktarı karşılaştırıldığında, darbeli lazer ile hazırlanan numunede daha yüksek oranda oksit oluştuğunu söyleyebiliriz.



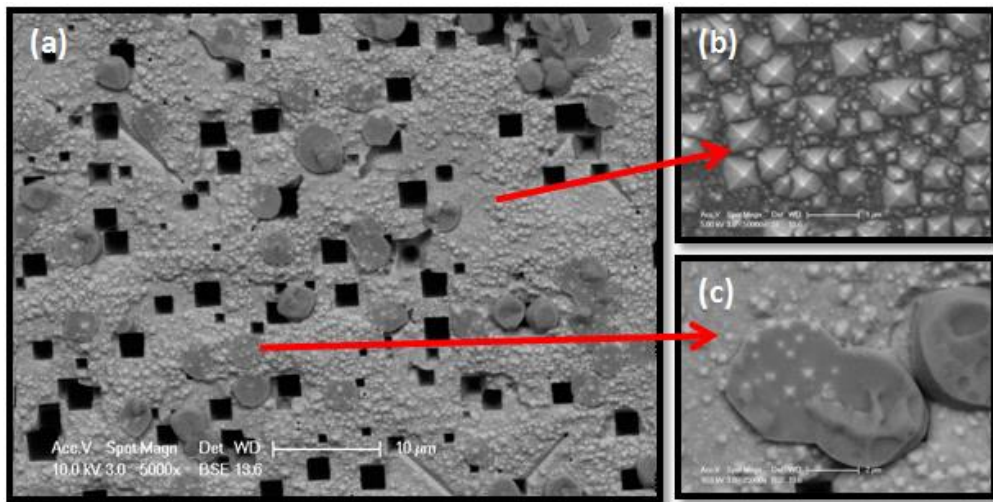
Şekil 4.14. HCL-Ethanol ile hazırlanmış katot yönünde aydınlatılan numunelerde aydınlatma kaynağının etkisi (a) Halojen lamba, (b) dalga boyu 470nm olan darbeli bir lazer

Elektrokimyasal anodizasyonda hidroklorik asidi seyreltmek için etanol yerine ultra saf su kullanılması durumunda, germanyum yüzeyinin morfolojik yapısının nasıl etkileneceği de incelenmiştir. Germanyum plaka katot yönünden halojen lamba ile aydınlatılarak 30 mA/cm^2 akım yoğunluğunda anodizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Anodizasyon süresinin 45 dakika olması planlanmıştır. Ancak anodizasyon başladıktan 19 dakika sonra, germanyum plaka üzerinden geçen akım aniden sıfırlanmış ve anodizasyon işlemi tamamen durmuştur. Planlandığından daha kısa süren bu anodizasyon işlemi sonunda elde edilen numunenin SEM resmi şekil 4.15.(a)' da verilmiştir. Germanyum paklanın yüzeyinde farklı boyutlarda köşeleri yuvarlanmış kare formunda oldukça büyük gözeneklerin olduğu açıkça görülmektedir. Bu gözeneklerin bir kenarının uzunluğunun 5-10 μm aralığında değiştiğini söyleyebiliriz. Büyük gözeneklerin arasında kalan yüzeyde ise düzensiz tam oluşamamış piramitlere benzeyen yapıların olduğu şekil 4.15.(b)' de görülmektedir. SEM resimlerinde dikkatimizi çeken başka bir nokta ise gözeneklerin etrafında ve hatta içinde irili ufaklı küresel formda oluşan yapılardır. Şekil 4.15.(c)' de daha detaylı bir SEM resmi verilen bu yapılar, daha önceki numunelerimizde de karşımıza çıkan oksit yapılarıdır. Etanol yerine saf suyun kullanılması, germanyum yüzeyinde oldukça yüksek oranda oksit tabakasının oluşmasına neden olmuştur. Hatta oluşan bu oksit tabakası germanyum yüzeyini tamamen pasifleştirmiş ve yüzeyden akım geçemez hale gelmiştir. Anodizasyon sırasında germanyum plaka üzerinden geçen akımın aniden sıfıra düşmesinin nedeni de budur. Hidroklorik asit ve saf su ile hazırlanan elektrolit çözeltisi için aydınlatma kaynağının etkisini görebilmek için, bu kez germanyum plaka parlak yüzeyi katota bakacak şekilde iki asit hücresinin arasına yerleştirilmiş ve yüzey 470 nm darbeli lazer ile aydınlatılmıştır.



Şekil 4.15. HCl-Saf su çözeltisi içinde halojen lamba ile hazırlanan numunenin SEM resmi (a), gözenekler arasında kalan bölgenin detaylı bir SEM resmi (b), yüzeyde oluşan oksit tabakası (c)

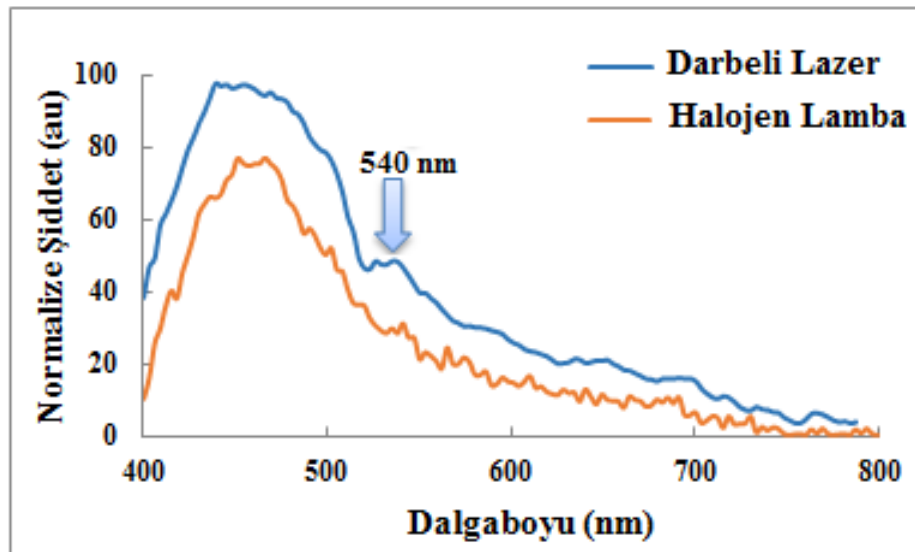
Halojen lamba ile hazırlanan numune ile karşılaştırabilmek için anodizasyon süresi 19 dk ve akım yoğunluğu 30 mA/cm^2 olarak ayarlanmıştır. Anodizasyon sonrasında oluşan yüzeyin SEM resmi şekil 4.16.(a)' da verilmiştir. Germanyum plaka yüzeyinde, 1-2 μm kenar uzunluğuna sahip kare şeklinde delikler açıldığı görülmüştür. Halojen lamba ile hazırlanan numune yüzeyinde oluşan deliklerden daha küçük ve çok daha düzgün kare şeklinde delikler olduğunu söyleyebiliriz. Deliklerin arasında kalan kısımlarda ise piramit şeklinde yapılar oluşmuştur. Şekil 4.16.(b)' de görüldüğü gibi, piramitler düzgün ve sürekli bir dağılıma sahip değildir. Yine numune yüzeyinde yüksek oranda GeO_2 tabakasının oluştuğu da şekil 4.16.(c)' de görülmektedir.



Şekil 4.16. (a) HCl-Saf su çözeltisi içinde katot yönünden darbeli lazer (470 nm) ile aydınlatılarak hazırlanan numunenin SEM resmi (b) gözenekler arasında kalan bölgenin detaylı bir SEM resmi (c) yüzeyde oluşan oksit tabakası

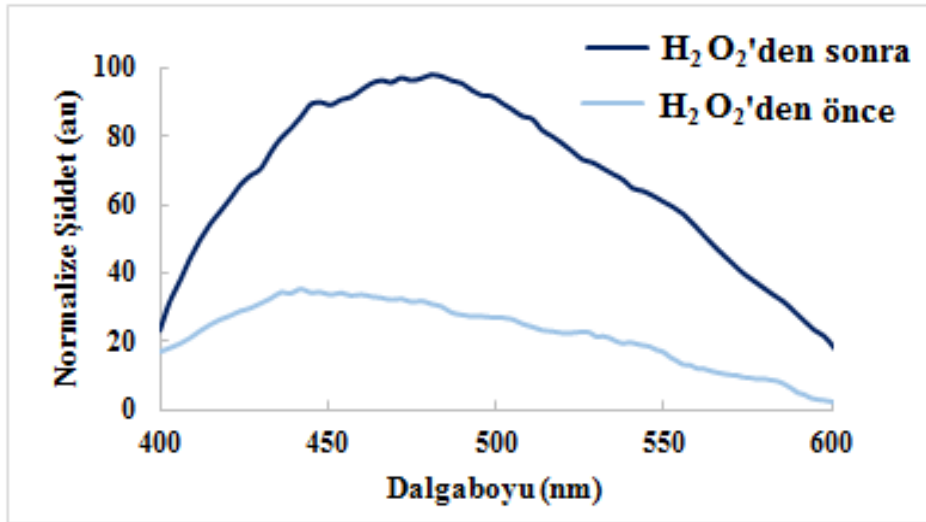
4.3. Germanyum Nano Yüzeylerin Fotoışma Özellikleri

Makro boyuttaki bir germanyum plakanın yasak bant aralığı 0.66 eV' dur ve dışarıdan bir ışık kaynağı ile uyarıldığında yapacağı ışmanın dalga boyu görünür bölgede değildir. Ancak silisyumda olduğu gibi, germanyumunda boyutları Bohr yarıçapından daha küçük hale getirilebilirse görünür bölgede ışıma yapabilir. Germanyumun Bohr yarıçapı, silisyumun Bohr yarıçapından 5 kat daha büyük olup ~24 nm civarındadır. Bu nedenle, germanyumun ışıma yapmasını sağlamak silisyuma göre daha kolaydır. Tez çalışmam kapsamında ürettiğimiz n tipi germanyum nano yapıların foto ışıma özelliklerini spektrometre cihazı (Photon Technology International Quanta Master 30) ile inceledik. Üretilen numuneler anot ve katot yönünden aydınlatma kaynağının türü, aydınlatma da kullanılan lazerin şiddeti ve anodizasyonda kullanılan asit çözeltisinin türünün fotoışma üzerindeki etkisi açısından değerlendirilmiştir. Her bir numunenin görünür bölgede ışıma yapmaya başladığı açıkça görülmektedir. Farklı ışık kaynakları ile anot yönünden aydınlatılarak hazırlanan germanyum nano yüzeylerin fotoışma spektrumları Şekil 4.17' de verilmiştir. Işık kaynağı olarak halojen lamba kullanıldığında, 400-600 nm arasında çok daha şiddetli olmak üzere 400-800 nm aralığında geniş bir bölgede foto ışıma tespit edilmiştir. Bu ışıma spektrumunun maksimumu 450-500 nm aralığında geniş bir bölgeye yayılmıştır. Işık kaynağı olarak 470 nm darbeli lazer kullanıldığında ise halojen lamba ile hazırlanan yüzeyden farklı olarak 540 nm'de yeni bir ışıma piki ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Fotoışma spektrumları alınırken germanyum yüzeyler 290 nm dalga boyu ile uyarılmıştır.



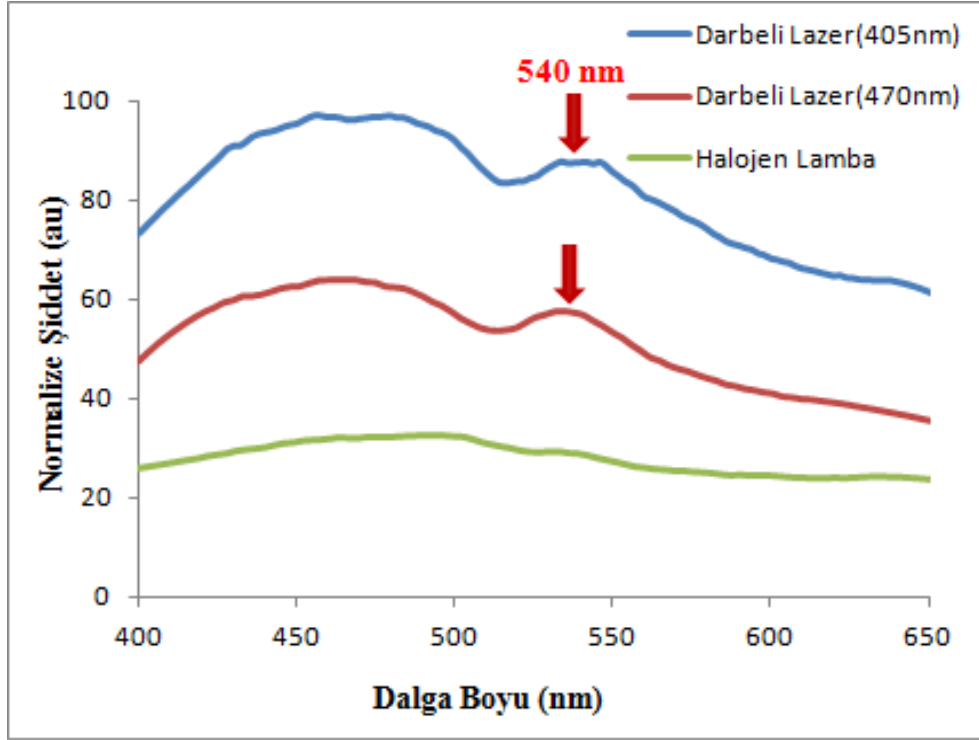
Şekil 4.17. Germanyum nano yüzeylerin foto ışıma spektrumları

Şekil 4.17 'de verilen foto ışımaların iki farklı kaynağı bulunmaktadır. Bunlardan biri germanyum yüzeyinde oluşan nano yapılardır, diğeri ise elektrokimyasal anodizasyona maruz bırakılan germanyum yüzeyinde oluşan germanyum oksit tabakasıdır. Germanyum yüzeyinde oluşan germanyum oksit tabakası da görünür bölgede foto ışıma yapma özelliğine sahiptir. Elektrokimyasal anodizasyon sürecinde asit çözeltisi olarak HF ve etanol kullanıldığı için, germanyum yüzeyinde az miktarda oksit tabakası oluşur. Germanyum oksit tabakasından kaynaklanan ışımının hangi dalga boyu değerinde ortaya çıktığını görebilmek için, oksit tabakasının kalınlığının artırılması gerekmektedir. Bu amaçla, Germanyum nano yüzeyler üzerine hidrojen peroxide (H_2O_2) uygulanmıştır. % 3 oranında seyreltilmiş H_2O_2 germanyum yüzeye birkaç kez damlatılıp kurumması beklenmiştir. Uygulamadan önceki ve sonraki fotoışım spektrumları Şekil 4.18.'de kıyaslanmıştır. H_2O_2 uygulandıktan sonra ışıma şiddetinde artış ve daha önemlisi foto ışıma spektrumunda 490 nm' deki pik belirginleşmeye başlamıştır. Elde edilen sonuçlara göre oksit tabakasından kaynaklı olan ışıma pikinin 480 nm'de olduğu söylenebilir. Bu durumda, H_2O_2 uygulamadan önce 450 nm civarında görünen ışıma piki germanyum yüzeyinde oluşan nano yapılardan kaynaklandığı sonucuna da varılabilir.



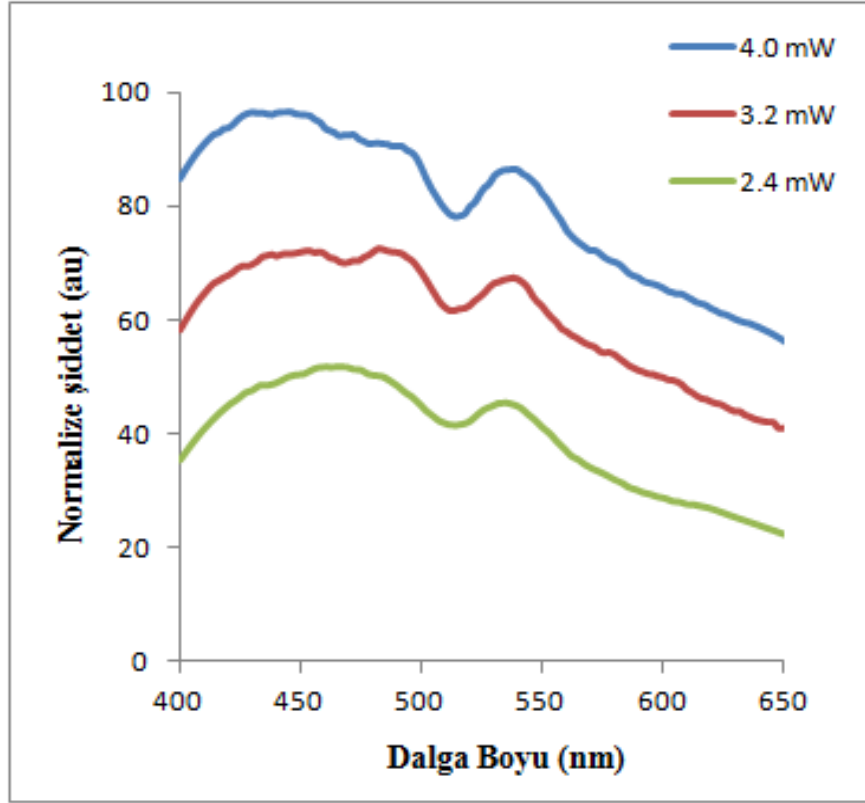
Şekil 4.18. Hidrojen peroksidin (H_2O_2) Germanyum nano yüzeyler üzerindeki foto ışıma etkisi. İkinci olarak, Germanyum plakalar katot yönünden farklı ışık kaynakları ile aydınlatılarak 30 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve 45 dakika süreyle HF/etanol asit çözeltisi içinde anodizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Işık kaynağı olarak halojen lamba, dalga boyu 470 ve 405 nm olan iki farklı darbeli lazer kullanılmıştır. Üretilen numunelerin foto ışıma spektrumları Şekil 4.19'da verilmiştir. Her bir ışık kaynağıyla

daha önce anot aydınlatmasında görmüş olduğumuz, fotoışıma spektrumunda 400-500 nm aralığına yayılan geniş bir pik burada da karşımıza çıkmıştır. Ayrıca, lazer ile hazırlanan numunelerde 540 nm civarındaki ışımaya pikinin daha belirgin şekilde ortaya çıktığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.19. Katot yönünden aydınlatma kaynağının germanyumun fotoışıma spektrumu üzerindeki etkisi

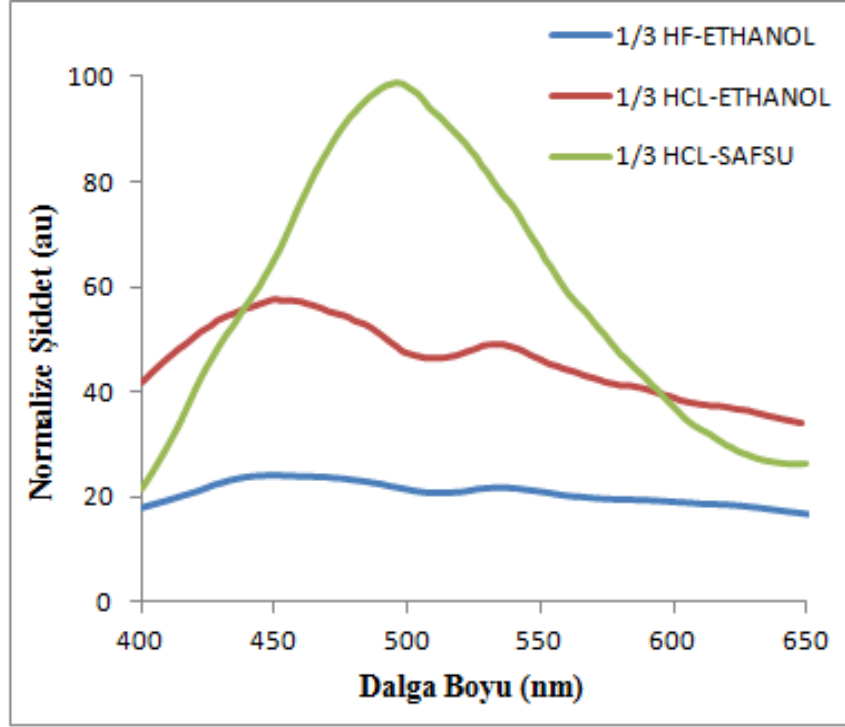
Lazer şiddetinin germanyum numunelerin foto ışımaya spektrumu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Numuneler katot yönünden dalga boyu 470 nm olan darbeli lazer ile aydınlatılarak 30 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve 45 dakika süreyle HF/etanol asit çözeltisi içinde anodizasyon işlemine tabi tutulmuştur. 2.4, 3.2 ve 4 mW olmak üzere üç farklı lazer şiddeti için germanyum numuneler üretilmiştir. Elde edilen numunelerin foto ışımaya spektrumları Şekil 4.20’ de verilmiştir. Her bir numunenin spektrumunda 540 nm piki açıkça görülmektedir. Ayrıca lazer şiddetinin artmasıyla, 400-500 nm aralığında görünen geniş pikten daha dar 490 nm civarında bir pikin ayrılmaya başladığı görülmektedir. Ayrılan bu pikin lazer şiddeti ile alakalı olmayıp, numune yüzeyinde biriken Germanyum dioksitten kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.20. Lazer şiddetinin germanyumun fotoışma spektrumu üzerindeki etkisi

Son olarak, anodizasyonda kullanılan asit çözeltisinin germanyum yüzeylerin fotoışma spektrumu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Numuneler katot yönünden dalga boyu 470 nm olan darbeli lazer ile aydınlatılarak 30 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve 45 dakika süreyle HF ve HCl olmak üzere iki farklı asit çözeltisi içinde anodizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Ayrıca, hidroklorik asit için seyreltici kimyasal olarak etanol yanı sıra ultra saf su kullanılmıştır. Üretilen numunelerin foto ışma spektrumları Şekil 21’de verilmiştir. Hidroflorik asit yerine hidroklorik asit kullanılması 400-500 aralığında ki geniş pik ve 540 nm’de ki dar pikin foto ışma şiddetinin artmasına neden olmuştur. Hidroklorik asidin saf su ile seyreltilmesi durumunda ise foto ışma spektrumunun karakteri tamamen değişmiştir. Diğer numunelerden çok daha şiddetli ve yaklaşık 490 nm ’de pik veren bir foto ışma spektrumu gözlemlenmiştir. Asit çözeltisinde etanol yerine saf suyun kullanılması, Germanyum dioksit yapısının (GeO_2) germanyum yüzeyi üzerinde çok daha hızlı bir şekilde oluşup yüzeyde birikmesine neden olmuştur. Bir önceki bölümde bu numuneler için verilen SEM resimlerinde de GeO_2 yapıları varlığı açıkça görülmekteydi. Ayrıca, HF/etanol asit çözeltisi ile hazırladığımız bir numuneye % 3 oranında seyreltilmiş hidrojen peroxide (H_2O_2) uygulayarak yüzeyde oluşan GeO_2

miktarını arttırıp, foto ışımaya spektrumunu incelemiştik. H_2O_2 uygulanan numunenin foto ışımaya spektrumunun da 490 nm'ye doğru kaydığını gözlemlemiştik.



Şekil 4.21. Asit çözeltisinin türünün germanyumun fotoışımaya spektrumu üzerindeki etkisi

Elektrokimyasal anodizasyon işlemine tabi Germanyum numunelerin fotoışımaya karakterlerini şöyle özetleyebiliriz: Yüzeyinde mikro ve nano boyutta yapılar oluşan germanyumun görünür bölgede ışımaya yapar hale gelmiştir. Anodizasyonda aydınlatma kaynağı olarak darbeli lazerlerin kullanılması foto ışımaya spektrumunda 540 nm' de yeni bir pikin oluşmasına neden olmuştur. Germanyum atomlarının oksijen ile bağ kurması sonucu numune yüzeyinde oluşan GeO_2 yapısı 490 nm civarında pik değerine sahip bir foto ışımaya yapmaktadır. GeO_2 temelli foto ışımaya, HF asidi ile hazırlanan Germanyum numunelerin foto ışımaya spektrumunda görünen 400-500 nm aralığındaki geniş pikin içinde gizlenmektedir. Bu durumda geniş pikin ilk kısmının nano boyuta indirgenen germanyumdan kaynaklandığını söyleyebiliriz. Nano boyuta germanyum plakanın foto ışımaya dalga boyunun 450 ve 540 nm' de pik değerlerine sahip olduğunu söyleyebiliriz.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, n-tipi germanyum yüzey üzerinde farklı karakterde mikro ve nano yapılar çift hücreli elektrokimyasal anodizasyon tekniği kullanılarak üretilmiştir. Üretim aşamasında, akım yoğunluğu, anodizasyon süresi, aydınlatma yönü ve aydınlatma kaynağının türünün, asit çözeltisinin cinsinin oluşacak yüzey üzerindeki etkileri incelenmiştir. Anot yönünden farklı aydınlatma kaynakları ile yüzeyin aydınlatılması, germanyum yüzeyinde farklı şekil ve boyutta yapılar oluşmasına neden olmuştur. Örneğin, germanyum plaka anot yönünden halojen lamba ile aydınlatma yapıldığında nano çubuklar, beyaz LED ile aydınlatma yapıldığında konik nano tepeler ve darbeli lazer ile aydınlatıldığında nano piramitler oluşmuştur. Germanyum plakanın katot tarafından farklı kaynaklar ile aydınlatma yapıldığında ise, yüzeyde oluşan nano yapının aydınlatma kaynağına bağlı olmadığı ve her bir ışık kaynağında nano piramit şeklinde yapılar oluştuğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, en homojen ve düzenli nano piramit yapıların 470 nm dalga boyuna sahip darbeli lazer ile üretilebileceği sonucuna varılmıştır. Özel bir durum olarak, çift kutuplu olarak yapılan anodizasyon ile germanyum yüzeyinde nano plaka şeklinde yapılar da elde edilmiştir.

Akım yoğunluğu ve anodizasyon süresinin yüzeyde oluşacak yapı üzerindeki etkisini gözlemleyebilmek amacıyla, beş farklı akım ve süre değerlerinde elektrokimyasal anodizasyon işlemi yapılmıştır. Katot yönünden 470 nm darbeli lazer ile aydınlatılarak hazırlanan yüzeyler arasında, nano piramitlerin en homojen şekilde oluştuğu akım yoğunluğunun 30 mA/cm^2 ve anodizasyon süresinin ise 45 dakika olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, germanyum yüzeyinde homojen yapılar oluşturabilmek için akım yoğunluğu ve anodizasyon süresinin bir eşik değerine sahip olduğu da tespit edilmiştir. Akım yoğunluğu ve anodizasyon süresi için eşik değerleri sırayla 40 mA/cm^2 ve 90 dakika olarak belirlenmiştir. Çift hücreli elektrokimyasal anodizasyon sürecinde bu eşik değerlerinin üzerine çıkıldığında, yüzeyde mikron mertebesinde büyük yarıkların oluşmaya başlar ve homojen yapının tahrif edilmesine sebep olunur.

Elektrokimyasal anodizasyonda kullanılan elektrolit çözeltisinde HF yerine HCL asidinin tercih edilmesi durumunda, germanyum yüzeyinde oluşan yapının nasıl etkilendiği de incelenmiştir. HCL' nin kullanılması yüzeyde oluşan oksit oranının artmasına neden olmuştur. Nano piramitler üzerinde küresel formda GeO_2 yapılarının oluştuğu SEM

resimlerin de gözlemlenmiştir. Ayrıca, yüzeyde oluşan yapılar karşılaştırıldığında, HCL-Etanol ile üretilen numunenin yüzeyinde oluşan piramidal yapının HF-Etanol çözeltisi ile elde edilen piramit yapısı gibi sürekli olmadığı görülmüştür. HCL asit çözeltisini seyreltmek için etanol'ün yanı sıra saf su da kullanılmıştır. Elektrolit çözeltisi içinde saf suyun kullanılması ise oksit tabakasının oluşmasını daha hızlandırmış ve oluşan bu oksit tabakası germanyum yüzeyini tamamen pasifleştirerek yüzeyden akım geçişini durdurmuştur.

Son olarak, Elektrokimyasal anodizasyon ile üretilen germanyum yüzeylerin foto ışımaya karakterleri incelenmiştir. Germanyum numuneler anot ve katot yönünden aydınlatma kaynağının türü, aydınlatma da kullanılan lazerin şiddeti ve anodizasyonda kullanılan asit çözeltisinin türünün foto ışımaya üzerindeki etkisi açısından değerlendirilmiştir. Işık kaynağı olarak halojen lamba kullanıldığında, üretilen germanyum yüzeyin 400-500 nm aralığında geniş bir bölgeye yayılan bir fotoışımaya yaptığı tespit edilmiştir. Bu geniş foto ışımaya oluşmasının nedeni, hem nano yapıya indirgenen germanyum hem de yüzeyde oluşan GeO_2 tabakasıdır. Oksit tabakasından kaynaklanan ışımayı ayırt edebilmek için, numune yüzeyine H_2O_2 uygulanmıştır. H_2O_2 numune yüzeyindeki oksit miktarının artmasına neden olmuştur ve tekrar foto ışımaya spektrumu alındığında ışımaya pikinin 490 nm civarına kaydığı gözlemlenmiştir. Böylece numune yüzeyindeki oksit tabakasından kaynaklı ışımaya 490 nm maksimum değerine sahip bir foto ışımaya olduğu kesinleştirilmiş oldu. Ayrıca, dalga boyu 470 nm ve 405 nm olan darbeli lazerler ile aydınlatılarak hazırlanan yüzeylerin, halojen lamba ile hazırlanan yüzeyden farklı olarak 540 nm'de yeni bir ışımaya pikine sahip olduğu da gözlemlenmiştir.

Literatürde germanyum plaka üzerinde elektrokimyasal anodizasyon ile üretilen yüzeyler, genellikle mikron mertebesinde gözenekler şeklindedir. Aydınlatma kaynağının yüzey morfolojisi üzerindeki etkisi hiç incelenmemiştir. Tez çalışmasında, ilk kez germanyum yüzeyinde farklı şekil ve boyutta nano yapılar elektrokimyasal anodizasyon tekniği ile üretilmiştir. Özellikle germanyum yüzeyinde homojen ve sürekli nano piramit yapıların moleküler ışın epitaksi gibi pahalı teknikler ile üretilebildiği dikkate alınır, tez kapsamında ürettiğimiz bu yapıların literatür de oldukça önemli bir yere sahip olacağına inanıyoruz.

6. KAYNAKLAR

- Acikgoz, S., Bilen, B., Saygili, A.C., Aktas G., Sanyal, A. ve Inci, M.N., 2012. Wavelength and coherence effects on the growth mechanism of silicon nanopillars and their use in the modification of spontaneous lifetime emission of BODIPY dye molecules. *Appl. Phys*, A 108, 6972-9.
- Artur, J.R., 2002. Molecular beam epitaxy. *Surface Science*, (500) 189–217
- Bardeen, J. ve Brattain, W.H., 1948. The Transistor, A Semi-Conductor Triode. *Phys. Rev*, 74, 230-1.
- Beji, L., Missaoui A., Fouzri A., Ben Ouada H., Maaref H. ve Bouazizi, A., 2006. Nanostructurale nature of the porous GaAs layer formed on pC-GaAs substrate by electrochemical anodization. *Microelectronics Journal*, 37, 783-5.
- Buriak, J.M., 2002. Organometallic Chemistry on Silicon and Germanium Surfaces. *Chem. Rev*, 102 (5), 1271-308.
- Canham, L.T., 1990. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution. *Appl. Phys Lett*, 57(10), 1046-48.
- Canham, L.T., 1993. Laser dye impregnation of oxidized porous silicon on silicon wafers. *Appl. Phys. Lett*, 63, 337-9.
- Chartier, C., Bastide, S. ve Levy-Clement, C. 2008. Metal-assisted chemical etching of silicon in HF–H₂O. *Electrochim. Acta*, 53, 5509–5516.
- Chang, S.S. ve Hummel, R.E., 2000. Comparison of photoluminescence behavior of porous germanium and spark-processed Ge. *J. LUMIN*, 86(1), 33-8.
- Chen,A., Chua,S.J., Chen, P., Chenand, X.Y. ve JianL.K., 2006. Fabrication of sub-100 nm patterns inSiO₂ templates by electron-beamlithography for the growth of periodicIII–V semiconductor nanostructures. *Nanotechnology*, 17, 3903–3908.
- Chu, C.P., Arafin, S., Guan, H., Nie, T. ve Wang K.L., 2014. Selectively grown GaAs nanodisks on Si(100) by molecular beam epitaxy. *J. Vac. Sci. Technol*, B 32(2) 02C111-1.

- Di Francia, G., Castaldo, A., Massera, E., Nasti, I., Quercia, L. ve Rea, I., 2005. "A very sensitive porous silicon based humidity. *Sensors and Actuators*, B 111–112, 135–139.
- Fang, C., Foll H. ve Carstensen, J., 2006. Electrochemical pore etching in germanium. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 589, 259-288.
- Fujita, J., Ohnishi, Y., Ochiai, Y., Nomura, E. ve Matsui, S., 1996. Nanometer-scale resolution of calixarene negative resist in electron beam lithography. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 14(6), 4272-4276.
- Garralaga, Rojas, E. J., 2010. Mesoporous Germanium Layer Formation by Electrochemical Etching, Doctoral dissertation, *Christian-Albrechts Universität Kiel*.
- Gaucher, A., Cattoni, A., Dupuis, C., Chen, W., Cariou, R., Foldyna, M., ... & Collin, S., 2016. Ultrathin epitaxial silicon solar cells with inverted nanopillar arrays for efficient light trapping. *Nano Letters*, 16(9), 5358-5364.
- Giguere, A., Beerens J. ve Terreault, B., 2006. Creating nanostructures on silicon using ion blistering and electron beam lithography. *Nanotechnology*, 17, 600-6.
- Han, Q., Fu, Y., Jin, L., Zhao, J., Xu, Z., Fang, F., ... & Yu, W., 2015. Germanium nanopillar arrays showing near-100% absorption in the visible regime. *Nano Research*, 8(7), 2216-2222.
- Hirschman, K.D., Tsybeskov L., Duttagupta S.P. ve Fauchet, P.M., 1996. Silicon-based visible light-emitting devices integrated into microelectronic circuits. *Nature*, 384, 338 – 341.
- Kalem, S., Werner P., Nilsson B., Talalaev V.G., Hagberg M., Arthursson O. ve Sodervall, U., 2009. "Controlled thinning and surface smoothing of silicon nanopillars. *Nanotechnology*, 20, 445303-10.
- Kartopu, G., Bayliss S.C., Hummel R.E., Ekinici Y. ve Chang, S.S., 2004. Simultaneous Micro-Raman and Photoluminescence Study of Spark-Processed Germanium:

- Report on the Origin of the Orange Photoluminescence Emission Band. *J. Appl. Phys*, 95 3466-72.
- Keleşoğlu, E. 2011. *Sert Kaplamalar Üretim Teknikleri ve Özellikleri*. İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi, 1-5.
- Khalili, H.R., Dariani S., Mortezaali A., Daadmehr V. ve Robbie, K., 2007. “Study of anodization parameters effects on photoconductivity of porous silicon”, *J. Mater. Sci.* 42, 908-13.
- Kim, S., Cho, B. ve H. Sohn., 2012. Detection of nerve agent stimulants based on photoluminescent porous silicon interferometer. *Nanoscale Research Letters*, 7:527.
- Kittel, C. 1996. *Katıhal Fiziđine Giriş*, (Çev.: B. Karaođlu), Güven Yayınları, İstanbul.
- Kumar, M., Mavi H.S., Rath S., Shukla A.K. ve Vankar, V.D., 2008. Fabrication of nanopatterned germanium surface by laser-induced etching: AFM, Raman and PL studies. *Physica, E* 40, 2904-10.
- Labunov, V., Baranov I. ve Bondarenko, V., 1979. Investigation of porous silicon formation during anodic treatment in aqueous HF. *Thin Solid Films*, 64, 479-83.
- Liang, D., Huo, Y., Kang, Y., Wang, K. X., Gu, A., Tan, M., ... & Wang, S., 2012. Optical absorption enhancement in freestanding GaAs thin film nanopyramid arrays. *Advanced Energy Materials*, 2(10), 1254-1260.
- Liu, M., Ji, Z. ve Shang, L., 2010. *Top-Down Fabrication of Nanostructures. Nanotechnology, Volume8: Nanostructured Surfaces*. Edited by Lifeng Chi Copyright_2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 978-3-527-31739-4, 3-47.
- Manasreh, O. 2011. *Introduction to nanomaterials and devices*. John Wiley & Sons.
- Mavi, H.S., Rasheed B.G., Shukla A.K., Abbi S.C. ve Jain, K.P., 2001. Spectroscopic investigations of porous silicon prepared by laser-induced etching of silicon. *J. Phys. D: Appl. Phys*, 34, 292-8.

- Mavi, H.S., Shukla, A.K., Chauhan B.S. ve Islam, S.S., 2004. Surface morphology and formation of GaAs nanocrystals by laser-induced etching: SEM, PL and Raman studies. *Materials Science and Engineering*, B107, 148-54.
- McSweeney, W., Geaney, H., ve O'Dwyer, C. 2015. Metal-assisted chemical etching of silicon and the behavior of nanoscale silicon materials as Li-ion battery anodes. *Nano Research*, 8(5), 1395-1442.
- Mevdid, A., Onufrijevs P., Jarimaviciute-Gudaitiene R., Dauksta E. ve Prosycevas, I., 2013. "Formation mechanisms of nano and microcones by laser radiation on surfaces of Si, Ge, and SiGe crystals. *Nanoscale Research Letters*, 8, 264-72.
- Miyazaki, S., Sakamoto K., Shiba K. ve Hirose, M., 1995. Photoluminescence from anodized and thermally oxidized porous germanium. *Thin Solid Films*, 255, 99-102.
- Naddaf, M. ve Hamadeh, H., 2007. Visible luminescence in photo-electrochemically etched p-type porous silicon: Effect of illumination wavelength. *Materials Science and Engineering*, C 29, 2092-98.
- Neamen, D.A., 2003. *Semiconductor Physics and Devices basic principles*. 3rd ed, Univercity of New Mexico, The McGraw-Hill Companies.
- Ngan, M.L., Lee K.C. ve Cheah, K.W., 1997. "High power density laser etching of silicon. *J. Appl. Phys*, 83(3), 1637-41.
- Omar, K.M., Ali N.K., Hassan Z., Hashim M.R. ve Hassan, H.A., 2008. Spectroscopic investigation of porous silicon prepared by laser-induced etching. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 10(10), 2653-6.
- Pierson, H. O., 1999. *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) Principles, Technology, and Applications*. Second Edition Noyes Publications Park Ridge, New Jersey, U.S.A. William Andrew Publishing, LLC Norwich, New York, U.S.A. ISBN: 0-8155-1432-8.

- Ramizy, A., Omar K. ve Hassan, Z., 2010. High photoluminescence of silicon nanostructures synthesized by laser-induced etching. *Microelectronics International*, 27(1), 45-8.
- Ramizy, A., Hassan Z. ve Omar, K., 2011a. Laser-induced etching parameters impact on optical properties of the silicon nanostructures. *Sci. China Tech Sci.* 54(1), 58-62.
- Ramizy, A., Aziz, W.J., Hassan, Z., Omar, K. ve Ibrahim, K., 2011b. Improved performance of solar cell based on porous silicon surfaces. *Optik*, 122 2075–2077
- Riabinina, D., Durand, C., Rosei* F. ve M. Chaker., 2007. Luminescent silicon nanostructures synthesized by laser ablation. *Phys stat. Sol*, (a) 204, No. 6, 1623-1638.
- Richter, A., Steiner, P., Kozlowski F. ve Lang, W., 1991. Current-induced light emission from a porous silicon device. *IEEE Electron Device Lett*, 12, 691-2.
- Salcedo, W.J., Fernandez, F.J.R. ve Rubim, J.C., 2004. Photoluminescence quenching effect on porous silicon films for gas sensors application. *Spectrochimica Acta Part, A* 60 1065–1070.
- Santos, A. ve Kumeria, T., 2015. Chapter 1 Electrochemical Etching Methods for Producing Porous Silicon. *Electrochemically Engineered Nanoporous Materials*, Springer Series in Materials Science Springer International Publishing Switzerland 220.
- Sychugov, I., Nakayama, Y. ve Mitsuishi, K., 2010. Sub-10 nm crystalline silicon nanostructures by electron beam induced deposition lithography. *Nanotechnology*, 21, 285307-11.
- Tiginyanu, I.M., Irmer G., Monecke J., Vogt A. ve Hartnagel, H.L., 1997. "Porosity-induced modification of the phonon spectrum of n-GaAs. *Semicond. Sci. Technol*, 12, 491-3.
- Uhlir, A., 1956. Electrolytic shaping of Germanium and Silicon. *The Bell System Technical Journal*, 35, 333-347.

Vugt, L.K., Driel, A.F., Tjerkstra R.W., Bechger L., Vanmaekelbergh D. ve Kelly, J.J., 2002. Macroporous germanium by electrochemical deposition. *Chem. Commun*, 62, 2054-5.

Yano, K., Ishii, T., Sano, T., Mine, T., Murai, F., Küre, T. ve Seki, K., 1998. Status of single-electron memories. *Proc. IEDM*, 98, 107.

Zoubi, T.A., 2013, Molecular Beam Epitaxial Growth of III-V Semiconductor Nanostructures on Silicon Substrates *Yüksek Lisans Tezi, Institute of Nanostructure Technologies and Analytics (INA) Department of Technological Physics University of Kassel Germany.*

7. ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Emin ÖZÜNAL
Doğum Tarihi ve Yer : 01.01.1987 / KARAMAN
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce
Telefon : 05319331642
e-mail : eminozunal@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Karamanoğlu Mehmeybey Ünv.	07.12.2016
Lisans	K.Maraş Sütçü İmam Ünv.	13.06.2012
Lise	Karaman Lisesi	2004