

**ELEKTROKİMYASAL BÜYÜTME TEKNİĞİ
İLE ELDE EDİLEN ZnO TABANLI
HOMOEKLEMLERİN
ELEKTROLÜMİNESANSININ İNCELENMESİ**

Ali BALTAKESMEZ
Y.Lisans Tezi
Fizik Anabilim Dalı
Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN
2011
Her hakkı saklıdır.

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Y.LİSANS TEZİ

**ELEKTROKİMYASAL BÜYÜTME TEKNİĞİ İLE ELDE EDİLEN
ZnO TABANLI HOMOEKLEMLERİN
ELEKTROLÜMİNESANSININ İNCELENMESİ**

Ali BALTAKESMEZ

FİZİK ANABİLİM DALI

**ERZURUM
2011**

Her hakkı saklıdır.



**T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



TEZ ONAY FORMU

**ELEKTROKİMYASAL BÜYÜTME TEKNİĞİ İLE ELDE EDİLEN ZnO
TABANLI HOMOEKLEMLERİN ELEKTROLÜMİNESANSININ
İNCELENMESİ**

Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN danışmanlığında, Ali BALTAKESMEZ tarafından hazırlanan bu çalışma 03/08/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından. Katıhal Fiziği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak ~~oybirliği/oy çokluğu (.../...)~~ ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN

İmza

Üye : Prof. Dr. Abdulmecit TÜRÜT

İmza

Üye : Yrd. Doç. Dr. Duygu EKİNCİ

İmza :

(imza)
Yukarıdaki sonucu onaylıyorum
Enstitü Müdürü

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

ÖZET

Y.Lisans Tez

ELEKTROKİMYASAL BÜYÜTME TEKNİĞİ İLE ELDE EDİLEN ZnO TABANLI HOMOEKLEMLERİN ELEKTROLÜMİNESANSININ İNCELENMESİ

Ali BALTAKESMEZ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN

ZnO ince filmler, çözücü olarak dimetilsülfatoksit ((DMSO), ((CH₃)₂SO)) ve Zn kaynağı olarak Zn(ClO₄)₂ tuzu kullanılarak hazırlanan çözeltilerde Elektrokimyasal Büyütme Tekniği ile *p*-Si taban malzeme üzerine büyütülmüştür.

p-ZnO ince filmler, 0,05M Zn(ClO₄)₂ bileşiği, 0,1M LiClO₄ destekleyici elektrolit ve Mg, Na, Sb ve Ti katkı maddeleri ile hazırlanan çözeltilerde büyütüldü. Mg, Na, Sb ve Ti katkı maddelerini içeren çözeltiler için sırasıyla -1,6V, -1,65V, -1,7V ve -1,85V büyütme potansiyeli uygulandı. Mg, Na, Sb ve Ti katkı kaynağı olarak sırasıyla MgCl₂, NaN₃, SbCl₃ ve TiO₂ bileşikleri kullanıldı. Katkılı ZnO filmlerin Hall ölçüm sonuçları filmlerin *p*-tipi olarak büyüdüklerini gösterdi. Daha sonra *n*-ZnO filmler -1,2V büyütme potansiyeli uygulanarak *p*-ZnO filmler üzerine büyütüldü. I-V karakteristiklerinden, elde edilen homoeklemlerin *p-n* eklem doğrultma özelliğine sahip oldukları gözlemlendi.

Homoeklemlere 75mA'lık düz beslem uygulanması sonucu UV, görünür ve kızılötesi bölgede emisyon pikleri gözlenmiş ve sonuçlar incelenmiştir.

2011, 77 sayfa

Anahtar Kelimeler: Elektrokimyasal büyütme, ZnO, homoeklem, elektrolüminesans

ABSTRACT

MS Thesis

INVESTIGATION OF ELECTROLUMINESCENCE OF ZnO BASED P-N HOMOJUNCTIONS OBTAINED BY ELECTROCHEMICAL DEPOSITION TECHNIQUE

Ali BALTAKESMEZ

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

Supervisor: Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN

ZnO thin films were grown by electrochemical deposition technique on semiconducting material of *p*-Si using compound of $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ for source of Zn and solvent of dimethylsulfoxide ((DMSO), $((\text{CH}_3)_2\text{SO})$).

p-ZnO thin films were grown in solutions which are prepared with 0.05 M $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ compound, promoter electrolyte of 0,1 M LiClO_4 and additives of Mg, Na, Sb or Ti in DMSO solvent. Cathodic potential of -1,6V, -1,65V, -1,7V and -1,85V was applied the solution include additives of Mg, Na, Sb or Ti, respectively. Compounds of MgCl_2 , SbCl_3 , NaN_3 and TiO_2 were used as of doping source of Mg, Sb, Na and Ti, respectively. The Hall measurements on doped ZnO thin films have shown that ZnO thin films are *p*-type. After, the *n*-ZnO (undoped) thin films were grown at cathodic potential of -1,2V on *p*-type films. Their characteristics of I-V were suggested that the junctions are *p*-/*n*-ZnO homojunction, have characteristic of typical diode with a clear rectifying behavior.

The result of homojunctions were applied 75mA forward injection current was observed emission peaks in the UV, visible and infrared area and the results were investigated.

2011, 77 pages

Keywords: Electrodeposition, ZnO, homojunctions, electroluminescence

TEŞEKKÜR

Y.Lisans tez çalışmalarım kapsamında hem teorik hem de deneysel ortamın hazırlanmasında göstermiş olduğu özverili katkılarından dolayı ve çalışmam sırasında büyük yardımlarını gördüğüm, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım tez danışmanım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN'e en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Ayrıca Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Başkanı Sayın Prof. Dr. Abdülmecit TÜRÜT'e ve Sayın Prof. Dr. Cevdet COŞKUN'a teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarımda yardımcı olan arkadaşlarım Sayın Arş. Gör. Süleyman TEKMEN'e ve Sayın Oğuzhan ÖZAKIN'a manevi destek ve yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Yaşantımın her döneminde bana her türlü desteği sağlayan aileme en içten teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Ali BALTAKESMEZ

Ağustos 2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET	ii
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Yarıiletkenler	3
2.1.1. Katkısız yarıiletkenler	3
2.1.2. Katkılı yarıiletkenler.....	7
2.1.3. <i>PN</i> Ekleme	11
2.1.4. Akım-Gerilim (I-V)	14
2.2. ZnO'nun Genel Özellikleri.....	15
2.3. Kristal Kusurları	21
2.4. Lüminesans.....	24
2.4.1. Asal lüminesans.....	24
2.4.2. Asal olmayan lüminesans	25
2.4.3. Uyarılma Yöntemlerine Göre Lüminesans Çeşitleri	27
2.4.3.a. Biyolüminesans	27
2.4.3.b. Radyolüminesans.....	27
2.4.3.c. Katodolüminesans	27
2.4.3.d. Fotolüminesans.....	27
2.4.3.e. Tribolüminesans	28
2.4.3.f. Termolüminesans	28
2.4.3.g. Elektrolüminesans	28
2.5. Elektrokimya	29
2.5.1. Elektrokimyasal hücreler.....	29
2.5.2. Elektrotlar	31
2.5.3. Reaksiyonlar	33

2.5.4. Potansiyostat.....	33
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	35
3.1. ZnO'nun Elektrokimyasal Olarak Büyütülmesi.....	35
3.2. Elektrokimyasal Büyütme için Gerekli Hazırlıklar.....	36
3.2.1. Büyütme İşleminde Kullanılan Taban Malzemenin Temizliği.....	36
3.2.2. Çözeltilerin hazırlanması.....	36
3.3. Elektrokimyasal Büyütme Parametreleri.....	37
3.4. Akım-voltaj karakteristiği	39
3.5. Van der Pauw tekniği ile Hall ölçümü	39
3.6. Lüminesans dedektörü.....	42
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	43
4.1. p-ZnO ince film elde edilmesi.....	43
4.2. <i>p</i> -ZnO/ <i>n</i> -ZnO homoelektrikler	44
4.2.1. Homoelektriklerde Akım-Gerilim(I-V) ölçüm sonuçları	45
4.2.2. Homoelektriklerde elektrolüminesans ölçüm sonuçları	50
4.2.2.a. MgCl ₂ katkılı <i>p</i> -ZnO/ <i>n</i> -ZnO homoelektrikler	50
4.2.2.c. SbCl ₃ katkılı <i>p</i> -ZnO/ <i>n</i> -ZnO homoelektrik.....	57
4.2.2.d. TiO ₂ katkılı <i>p</i> -ZnO/ <i>n</i> -ZnO homoelektrikler.....	61
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	64
5.1. Hall ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesi	64
5.2. Akım-Voltaj ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesi.....	66
5.3. Elektrolüminesans ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesi	67
KAYNAKLAR	74
ÖZGEÇMİŞ	1

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	Diyotun Etkin Alanı
A^*	Richardson Sabiti
DI	Deiyonize Su
DMSO	Dimetilsülfatoksit
E_a	Akseptör Enerjisi veya Aktivasyon Enerjisi
E_d	Donor Enerjisi
E_F	Fermi Enerji Seviyesi
E_g	Yasak Enerji Aralığı
EL	Elektrolüminesans
g	Akseptör veya Donor Seviyelerinin Yozlaşma Katsayısı
h	Planck Sabiti
I-V	Akım-Voltaj
I_0	Doyma Akımı
J_s	Doyma Akım Yoğunluğu
k	Boltzmann Sabiti
K	Kelvin
m_n^*	Elektronun Etkin Kütlesi
m_p^*	Değişin Etkin Kütlesi
n	İdealite Faktörü
N_a	Akseptör Konsantrasyonu
N_a^-	İyonize Olmuş Akseptör Konsantrasyonu
N_d	Donor Konsantrasyonu
N_d^+	İyonize Olmuş Donor Konsantrasyonu
N_v	Valans Bandındaki Deşik Konsantrasyonu
N_c	İletkenlik Bandındaki Elektronların Konsantrasyonu
n_0	Termodinamik Denge Halinde İletkenlik Bandındaki Elektron Yoğunluğu
O_i	Oksijen Arayer Atomu

O_{Zn}	Oksijen Antisite
p_0	Termodinamik Denge Halinde Valans Bandındaki Deşik Yoğunluğu
SHE	Standart Hidrojen Elektrot
T	Sıcaklık
T_s	Doyma Sıcaklığı
T_i	Geçiş Sıcaklığı
UV	Ultraviolet (Morötesi)
V_O	Oksijen Boşluğu
V_{Zn}	Çinko Boşluğu
Zn_i	Çinko Arayer Atomu
Zn_O	Çinko Antisite
ϕ_b	Schottky Engel Yüksekliği
η	İndirgenmiş Fermi Seviyesi
λ	Dalgaboyu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Asal yarıiletkende Fermi seviyesinin sıcaklıkla değişimi.....	7
Şekil 2.2. (a) Donor ve (b) akseptör tipli yarıiletkenlerin bant diyagramları.....	8
Şekil 2.3. Silisyumdaki (a) donor ve (b) akseptör tipli katkı atomunun şematik gösterimi	9
Şekil 2.4. (a) n -tipi ve (b) p -tipi yarıiletkenler için $T=0$ K'de enerji-bant diyagramında Fermi seviyesinin yeri	11
Şekil 2.5. p ve n tipi yarıiletkenlerin kontak öncesi (a) ve sonrası (b) enerji-bant diyagramı.	12
Şekil 2.6. Elektron ve hollerin difüzyonu sonucu deplasyon bölgesinin oluşumu.	13
Şekil 2.7. ZnO'nun kristal yapısı (Hekzagonal Wurtzite).....	16
Şekil 2.8. ZnO'nun farklı kristal yapıların gösterimi.....	16
Şekil 2.9. ZnO filmlerde iletkenliğin alüminyum katkı miktarı ile değişimi.....	19
Şekil 2.10. Direk bant ve indirek bant aralığı ve bu bant aralıklarında meydana gelen soğurma ve rekombinasyon mekanizmaları	21
Şekil 2.11. Bir asal yarıiletkende ışımalı rekombinasyon işlemleri.....	25
Şekil 2.12. Bir asal olmayan yarıiletkende ışımalı rekombinasyon işlemleri.....	25
Şekil 2.13. (a) İki elektrotlu ve (b) üç elektrotlu hücrelerin şematik elektriksel devreleri	29
Şekil 2.14. (a) İdeal polarize olan (b) ideal polarize olmayan elektrotlar için akım potansiyel diyagramları	31
Şekil 2.15. Ag/AgCl referans elektrodu.....	32
Şekil 2.16. Elektroanalitik cihazlar için genel şema	34
Şekil 3.1. Elektrokimyasal ince film büyütme sistemi (Gamry Reference 600 Potentiostat/Galvanostat).....	35
Şekil 3.2. Akım-voltaj ölçümünün alınışının şematik gösterimi.....	39
Şekil 3.3. Van der Pauw Tekniği	40
Şekil 3.4. Hall voltajı ölçme düzeneği	41
Şekil 3.5. Lüminesans ölçüm cihazı.....	42
Şekil 4.1. TiO ₂ katkılı p -ZnO/ n -ZnO homoeikleme ait I-V grafiği	46

Şekil 4.2. SbCl_3 katkılı $p\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}$ homoekleme ait I-V grafiği.....	47
Şekil 4.3. NaN_3 katkılı $p\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}$ homoekleme ait I-V grafiği	48
Şekil 4.4. MgCl_2 katkılı $p\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}$ homoekleme ait I-V grafiği	49
Şekil 4.5. Elektrolüminesans ölçümlerin alınışının şematik gösterimi	50
Şekil 4.6. 0,003M MgCl_2 katkılı $p\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}$ homoekleme ait EL grafiği	51
Şekil 4.7. 0,005M MgCl_2 katkılı $p\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}$ homoekleme ait EL grafiği	52
Şekil 4.8. 0,001M NaN_3 katkılı $p\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}$ homoekleme ait EL grafiği	54
Şekil 4.9. 0,003M NaN_3 katkılı $p\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}$ homoekleme ait EL grafiği	55
Şekil 4.10. 0,005M NaN_3 katkılı $p\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}$ homoekleme ait EL grafiği	56
Şekil 4.11. 0,001M SbCl_3 katkılı $p\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}$ homoekleme ait EL grafiği.....	58
Şekil 4.12. 0,003M SbCl_3 katkılı $p\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}$ homoekleme ait EL grafiği.....	59
Şekil 4.13. 0,005M SbCl_3 katkılı $p\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}$ homoekleme ait EL grafiği.....	60
Şekil 4.14. 0,003M TiO_2 katkılı $p\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}$ homoekleme ait EL grafiği	62
Şekil 4.15. 0,005M TiO_2 katkılı $p\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}$ homoekleme ait EL grafiği	63
Şekil 5.1. $p\text{-ZnO:Mg/Na/Sb/Ti}$ ince filmlere ait molarite-Hall Mobilitesi/Taşıyıcı Konsantrasyonu/Özdirenç grafikleri.....	64
Şekil 5.2. $p\text{-ZnO:Mg/Na/Sb/Ti}$ ince filmlere ait Akım-Voltaj grafikleri.....	66
Şekil 5.3. $p\text{-ZnO:Mg/Na/Sb/Ti}$ ince filmlerin normalize EL ölçümüne ait (λ)-şiddet grafikleri	68

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. ZnO ince filmin 300 K'deki bazı parametreleri.....	17
Çizelge 2.2. Geniş bant aralıklı yarıiletkenlerin bazı temel özellikleri.....	17
Çizelge 4.1. Homoeklemi oluşturan <i>p</i> -tipi ZnO filmlere ait Hall ölçüm sonuçları.....	43
Çizelge 4.2. Homoeklemi oluşturan <i>p</i> -ZnO ince filmlere ait büyütme parametreleri	44
Çizelge 4.3. Homoeklemi oluşturan <i>n</i> -ZnO ince filmlere ait büyütme parametreleri	45
Çizelge 4.4. Homoeklemi oluşturan <i>p</i> -tipi ve <i>n</i> -tipi ZnO filmlerim kalınlıkları.....	51
Çizelge 4.5. Homoeklemi oluşturan <i>p</i> -tipi ve <i>n</i> -tipi ZnO filmlerim kalınlıkları.....	53
Çizelge 4.6. Homoeklemi oluşturan <i>p</i> -tipi ve <i>n</i> -tipi ZnO filmlerim kalınlıkları.....	57
Çizelge 4.7. Homoeklemi oluşturan <i>p</i> -tipi ve <i>n</i> -tipi ZnO filmlerim kalınlıkları.....	61

1. GİRİŞ

Katılar sahip oldukları özelliklerinden dolayı teknolojiye ve bilimsel çalışmalarda önemli bir yere sahiptir. Katılar elektrik özelliklerine (özdirencine) göre metal, yalıtkan ve yarıiletken olarak üç gruba ayrılmaktadır. Katıların önemli bir sınıfı olan yarıiletken maddeler, elektrik iletkenliği bakımından, iletken ile yalıtkan arasında kalan maddelerdir. Yarıiletkenlerin özdirençleri oda sıcaklığında 10^{-2} - 10^9 Ohm-cm aralığına yayılır. Bu aralık iletkenler (10^{-6} Ohm-cm) ve yalıtkanlar (10^{14} - 10^{20} Ohm-cm) arasındaki bölgeye düşer. Yarıiletkenlerin dirençlerinin kontrollü bir şekilde değiştirilebilmesi, yarıiletkenlerin teknolojiye yoğun olarak kullanılmalarını sağlamıştır.

Günümüzde malzeme biliminde en önemli konulardan biri yarıiletken ince filmlerin uygulamaları ve temel özellikleridir. Bu materyaller hem şeffaf hem de iletken oldukları için endüstride ve bilimsel araştırmalarda çok geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Son 20 yıl içinde yarıiletken ince filmler, gaz sensörlerinde, güneş pillerinde, görüntü cihazlarında, koruyucu kaplamalarda, yüksek güce sahip lazer teknolojisinde, uydularda ve diyot gibi uygulamalarda çok geniş bir uygulama alanına sahip olmuştur (Hartnagel *et al.*, 1995; Znaidi *et al.*, 2003; Tüzemen and Gür., 2007).

Optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı yarıiletken ince filmler son yıllarda yaygın olarak çalışılmaktadır. Bu çalışmalar neticesinde ZnO'nun yukarıda verilen uygulama alanlarında alternatif bir malzeme olduğu kanıtlanmıştır (Tüzemen *et al.*, 2001; Lee and Park., 2003).

ZnO, ZnSe, ZnS, SiC, GaN, SnO₂ gibi yarıiletkenler geniş bant aralığına (sırasıyla 3,37/ 2,7/ 3,7/ 3,0/ 3,4/ 3,6 eV) sahip yarıiletkenlerdir. Bu yarıiletkenlerin kristal yapıları ve bant aralıkları benzerlik göstermektedir. Optoelektronik uygulamalar ilk olarak ZnSe tabanlı aygıtlarla başlamıştır. Günümüzde optoelektronik uygulamalarda yoğun olarak kullanılan GaN, ilk olarak 1991 yılında Akasaki tarafından çalışılmıştır. Ancak ZnO materyali, GaN'a göre sahip olduğu avantajlardan dolayı özellikle LED (Light Emit

Device) ve LD (Laser Device) uygulamalarda ilgi odağı olmuştur (Tüzemen and Gür.,2007). ZnO'nun elektriksel iletkenliği asal ve asal olmayan kusurlardan kaynaklanmaktadır. Saf ZnO'da bulunan asal kusurlar; arayer Zn atomları (Zn_i), çinko boşluğu (V_{Zn}), arayer oksijen atomları (O_i) ve oksijen boşluğu (V_o) gibi kusurlardır. Farklı katkı malzemeleri ile katkılanmış ZnO'da oluşan kusurlar da asal olmayan kusurlar olarak adlandırılırlar.

Yarıiletken ince filmler, birçok teknikle büyütülebilmektedir (Fahoume *et al.*, 2006).

Bunlardan birkaçı aşağıda verilmiştir.

- Molekül Demeti Epitaksisi (Molecular Beam Epitaxy)
- Radyo Frekansı Magnetron Saçılma (R. F. Magnetron Sputtering)
- Kimyasal Buhar Yoluyla Büyütme (Chemical Vapour Deposition)
- Püskürtme (Spray Pyrolysis)
- Kimyasal Banyo Yoluyla Büyütme (Chemical Bath Deposition)
- Elektrokimyasal Büyütme (Electrodeposition)

Elektrokimyasal büyütme tekniği, endüstriyel ve elektronik alanda pek çok uygulama alanı olan yaygın bir metal kaplama tekniğidir. Son yıllarda yarıiletken elektroniğinde de kullanılmaya başlanan bu teknikte, yarıiletken malzemelerin büyütülmesi endüstriyel açıdan büyük önem arz etmektedir.

Bu tez çalışmasında Elektrokimyasal Büyütme Tekniği kullanılmıştır. Farklı katkı malzemeleri ile hazırlanan çözeltilerle p-Si altlık malzeme üzerine *p*-ZnO ince filmler büyütülmüştür. Daha sonra *n*-ZnO ince filmler *p*-ZnO ince filmler üzerine büyütülüp *p*-ZnO/*n*-ZnO homoelemler elde edilmiştir. Bu eklemlerin elektrolüminesans özellikleri incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Yarıiletkenler

Yarıiletkenler genel olarak iki grupta sınıflandırılır; bunlardan ilki periyodik tablonun IV. grubunda bulunan elementel yarıiletkenlerdir. En iyi bilinen elementel yarıiletkenler Si ve Ge'dur. Bu yarıiletkenler aynı atomlardan oluştuğu için elementel yarıiletkenler olarak adlandırılır. Diğeri ise III-V ve II-VI grup elementlerinin sentezlenmesi ile oluşan bileşik yarıiletken malzemelerdir. Periyodik cetvelin III (Al, Ga, In) ve V (P, As, N) grup elementlerinin sentezlenmesiyle GaAs, InP ve GaN gibi III-V bileşik yarıiletkenler, II. (Zn, Cd) ve VI. (O, S, Se) grup elementlerin sentezlenmesiyle de ZnO, ZnSe, ZnS, CdO ve CdSe gibi II-VI bileşik yarıiletkenler elde edilir.

2.1.1. Katkısız yarıiletkenler

Kirlilik atomu veya kusur içermeyen asal bir yarıiletkeni göz önüne alalım. Böyle bir malzemede, mutlak sıfır sıcaklığında ($T=0$ K) valans bandının elektronlar tarafından işgal edilme ihtimali 1 olup, iletkenlik bandının serbest elektronlar tarafından işgal edilme ihtimaliyeti 0'dır. Sıcaklık arttıkça kopmuş valans bağların sayısıyla orantılı olarak serbest elektronların ve deşiklerin konsantrasyonu artacaktır. Asal yarıiletkenlerde iletkenlik bandındaki elektronların yoğunluğu, valans bandındaki deşiklerin yoğunluğuna eşittir. Çünkü elektron, elektrik alan veya termal enerji ile uyarılma sonucu geride bir deşik bırakarak iletkenlik bandına geçer. Dolayısıyla asal yarıiletkende taşıyıcıların meydana gelmesi, kimyasal bağların kopması ve eşit sayılı elektron ve deşiğin oluşumuyla gerçekleşir. Bu nedenle katkısız yarıiletkende Fermi enerji seviyesinin enerji bant diyagramındaki yeri, iletkenlik bandındaki elektronların ve valans bandındaki deşiklerin konsantrasyonlarını içeren ifadelerin eşitlenmesiyle bulunur. Denklem (2.1)'e göre asal yarıiletkende E_F 'nin yeri hesaplanabilir.

$$E_F = \frac{E_g}{2} + \frac{1}{2} kT \ln \frac{N_v}{N_c} \quad (2.1)$$

Denklem (2.1) iletkenlik bandında bulunan birim hacim başına düşen elektron sayısı ve valans bandında bulunan birim hacim başına düşen hol sayısı bulunarak elde edilir. Seviye yoğunluğu $G(E_c)$ ile Fermi dağılım fonksiyonu $f(E)$ 'nin çarpımının integrali elektron yoğunluğunu vereceğinden denklem (2.5)'in çözümlenmesi gerekir.

$$G(E_c) = \frac{4\pi}{h^3} (2m_n^*)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E - E_c} \quad (2.2)$$

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{E-E_f}{kT}\right)}} \quad (2.3)$$

$$dn = G(E_c)f(E)dE \quad (2.4)$$

$$dn = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{E-E_f}{kT}\right)}} \frac{4\pi}{h^3} (2m_n^*)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E - E_c} dE \quad (2.5)$$

İletkenlik bandındaki elektronların sahip olduğu E enerjisi, kT 'ye göre çok büyük olduğundan $(E-E_F) \gg kT$ durumunu göz önüne alacağız. Bu durumda Fermi fonksiyonu $f(E) \cong e^{-(E-E_F)/kT}$ yaklaşık değerini alır. Denklem (2.5)'i düzenlersek,

$$n = \frac{4\pi}{h^3} (2m_n^*)^{\frac{3}{2}} \int_{E_c}^{\infty} e^{-(E-E_F)/kT} \sqrt{E - E_c} dE \quad (2.6)$$

eşitliği elde edilir. Eşitliğin sağ tarafı $(e^{E_c/kT} \sqrt{kT})$ ile çarpılır ve bölünürse,

$$n = \frac{4\pi}{h^3} (2m_n^*)^{\frac{3}{2}} e^{(E_F-E_c)/kT} \sqrt{kT} \int_{E_c}^{\infty} \sqrt{\frac{E - E_c}{kT}} e^{-(E-E_c)/kT} dE \quad (2.7)$$

elde edilir. Bu denklemin çözümünden,

$$n = \frac{2}{h^3} (2\pi m_n^* kT)^{\frac{3}{2}} e^{(E_F-E_c)/kT} \quad (2.8)$$

iletkenlik bandında birim hacim başına düşen serbest elektron yoğunluğu elde edilir (Denklem (2.8)).

Denklem (2.8)'de,

$$\frac{2}{h^3} (2\pi m_n^* kT)^{3/2} = N_c \quad (2.9)$$

olup, iletkenlik bandındaki hal (durum, seviye) yoğunluğunu verir.

Aynı şekilde valans bandındaki holler için;

$$G(E_v) = \frac{4\pi}{h^3} (2m_p^*)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E_v - E} \quad (2.10)$$

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{E - E_f}{kT}\right)}} \quad (2.11)$$

$$dp = G(E_v)[1 - f(E)]dE \quad (2.12)$$

olup; $[1 - f(E)]$, $(E_F - E) \gg kT$ durumu için yaklaşık olarak $[1 - f(E)] \cong e^{-(E_F - E)/kT}$ 'ye eşit olur. Denklem (2.12) düzenlenirse,

$$p = \frac{4\pi}{h^3} (2m_p^*)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{E_v} e^{-(E_F - E)/kT} \sqrt{E_v - E} dE \quad (2.13)$$

denklem (2.13) elde edilir. Denklem (2.13)'ün sağ tarafı $(e^{E_v/kT} \sqrt{kT})$ ile çarpılır ve bölünürse,

$$p = \frac{4\pi}{h^3} (2m_p^*)^{\frac{3}{2}} \sqrt{kT} e^{-(E_F - E_v)/kT} \int_{-\infty}^{E_v} \sqrt{\frac{E_v - E}{kT}} e^{-(E_v - E)/kT} dE \quad (2.13)$$

elde edilir. Bu denklemin çözümü ile,

$$p = \frac{2}{h^3} (2\pi m_p^* kT)^{3/2} e^{(E_F - E_v)/kT} \quad (2.14)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlik valans bandındaki hol yoğunluğu olarak bilinir ve

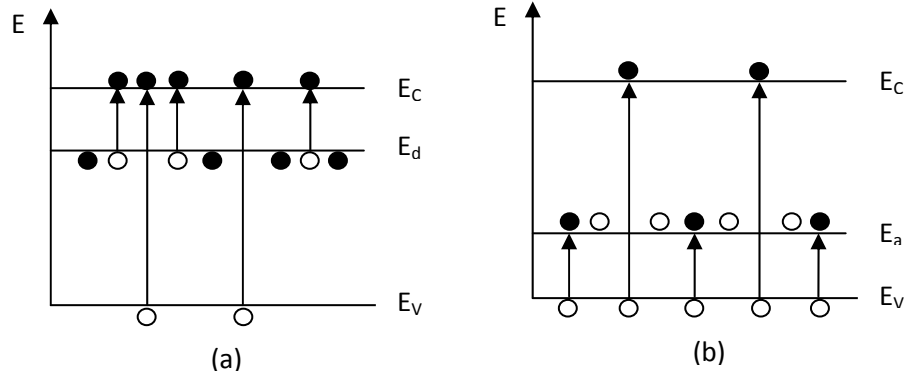
$$\frac{2}{h^3} (2\pi m_p^* kT)^{3/2} = N_v \quad (2.15)$$

valans bandındaki hal yoğunluğunu (denklem (2.15)) içerir. Asal yarıiletkenler için $p=n$ olacağından denklem (2.8) ve (2.14) eşitlenerek E_F 'ye göre çözümlenirse denklem (2.1) elde edilmiş olur.

Ayrıca yine denklem (2.8) ve (2.14) eşitlenerek çözümlenmesiyle katkısız yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesinin sıcaklık, elektron etkin kütlesi ve hole etkin kütlesi ile ilişkisi bulunur (Denklem (2.16)). Mutlak sıfırda Fermi seviyesi yasak enerji aralığının tam ortasına ($E_F = E_g/2$) yerleşmektedir. Sıcaklık arttıkça Fermi seviyesi iletkenlik bandına ($m_n^* < m_p^*$ için) veya valans bandına ($m_n^* > m_p^*$ için) yaklaşır. Eşit etkin kütle durumunda ($m_n^* = m_p^*$) Fermi seviyesi, sıcaklıktan bağımsız olarak yasak enerji aralığının ortasında kalmaktadır (Şekil 2.1).

$$E_F = \frac{E_g}{2} - \frac{3}{4} kT \ln \frac{m_n^*}{m_p^*} \quad (2.16)$$

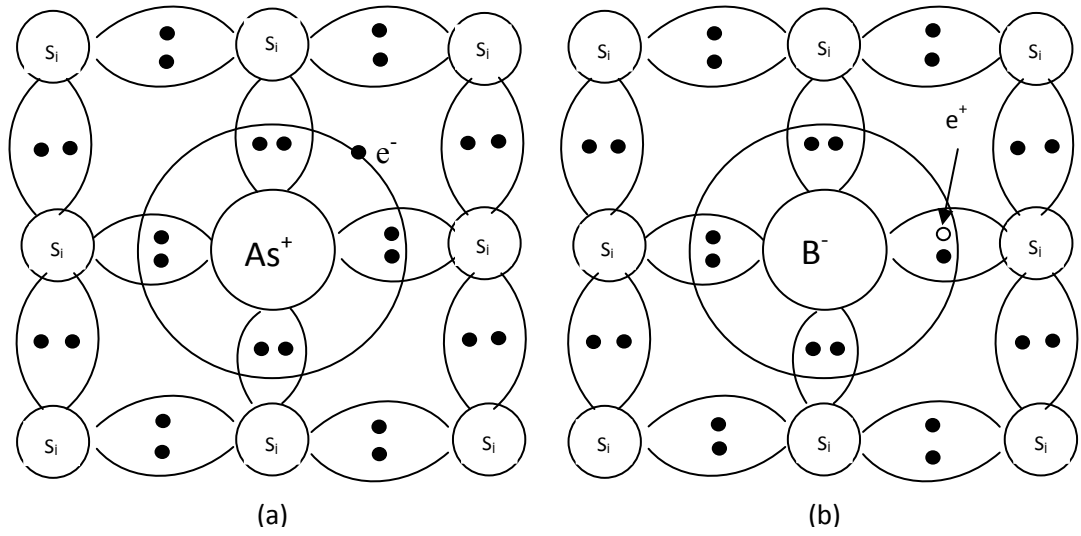
olmuştur. Bu yüzden bu tür katkı atomları akseptör (alıcı) olarak adlandırılırlar. İletkenliği akseptör tipli katkıyla karakterize olunan yarıiletken ise *p*-tipi yarıiletken olarak adlandırılır. *p*-tipi yarıiletkende çoğunluk yük taşıyıcıları deşiklerdir ve azınlık yük taşıyıcıları elektronlardır. Akseptör tipli katkı, yarıiletkenin yasak enerji aralığında (valans bandının maksimumunun üstünde) bir enerji seviyesi (E_a) oluşturur (Şekil 2.2(b)). Donor ve akseptör atomlarının iyonlaşma süreci Şekil 2.2’de küçük oklarla gösterilmektedir.



Şekil 2.2. (a) Donor ve (b) akseptör tipli yarıiletkenlerin bant diyagramları

Yukarıdaki iki durumu kristal örgü üzerinde açıklayalım. Bunun için asal bir Si örgüsü göz önüne alalım. İlk olarak, silisyum örgüsünün bir düğümüne beşinci grup atomu olan Arsenik (As) yerleşmiş olsun. Arseniğin elektron konfigürasyonu $_{33}\text{As } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$ şeklindedir ve dış (valans) kabuğunda beş elektron ($4s^2 4p^3$) bulunmaktadır. Arsenik atomu silisyum yarıiletkeninde bir silisyum atomunun yerini işgal ederse, arseniğin dört valans elektronu komşu dört silisyum atomuyla kovalent bağ oluşturur (Şekil 2.4(a)). Arseniğin beşinci elektronunun kovalent bağ kurma imkânı yoktur. Çünkü komşu silisyum atomlarının tüm elektronları bağlara yerleşmiştir. Bu nedenle beşinci elektron arseniğe zayıf bağlıdır; zira bu elektron komşu pozitif yüklü silisyum iyonlarının etkisi altındadır. Düşük sıcaklıklarda beşinci elektron arsenik atomunun etrafında bulunmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda ise bu elektron arsenik atomunun etkisinden kurtulur ve serbest olarak hareket eder. İkinci olarak, periyodik cetvelin üçüncü grubunda bulunan Bor (B) atomunun silisyum örgüsüne yerleşmiş

olduğu durumu göz önüne alalım. Bor'un valans kabuğunda üç elektron ($2s^2 2p^1$) bulunur. Silisyuma üç değerlikli bor atomu katıldığında, komşu silisyum atomlarından birinin bir bağı dolmayacaktır (Şekil 2.4(b)). Bor atomunun dolmamış bağına komşu silisyum atomundan bir elektron geçebilir. Bunun sonucunda, negatif yüklü bor iyonu oluşur ve silisyum bağlarıyla hareket eden serbest bir deşik meydana gelir (Kittel 1996).



Şekil 2.3. Silisyumdaki (a) donör ve (b) akseptör tipli katkı atomunun şematik gösterimi

Katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerjisinin, enerji bant diyagramındaki yerini bulmak için yük nötrallığı şartı kullanılır. Bu şarta göre bir yarıiletkenin herhangi bir noktasında yüklü parçacıkların toplam yükü sıfır olmaktadır. Donör ve akseptörlerle katkılanmış bir yarıiletkende yük nötrallığı şartı denklem (2.17)'deki gibi verilir.

$$n_0 + N_a^- = p_0 + N_d^+ \quad (2.17)$$

Burada n_0 ve p_0 sırasıyla iletkenlik bandındaki elektronların ve valans bandındaki deşiklerin konsantrasyonu, N_a^- iyonize olmuş akseptörlerin konsantrasyonu ve N_d^+ iyonize olmuş donörlerin konsantrasyonudur. Bu denklemde terimler açık ifadeleriyle yerlerine yazılır ve n -tipi yarıiletken için aşağıdaki iki özel durumdan ilki göz önüne alınarak ara işlemler yapılırsa,

Donor (veya n-tipi) yarıiletken ($N_a = 0, N_d \neq 0$)

Akseptör (veya p-tipi) yarıiletken ($N_a \neq 0, N_d = 0$)

$$E_F = E_C - kT \ln \left[\frac{N_c}{2N_d} + \sqrt{\left(\frac{N_c}{2N_d} \right)^2 + g \frac{N_c}{N_d} \exp_d} \right] \quad (2.18)$$

n-tipi yarıiletkende Fermi enerjisi için (2.18) ifadesi elde edilir. Burada g;akseptör ve donör seviyelerinin yozlaşma katsayısı, N_c ; iletkenlik bandındaki elektronların konsantrasyonu, N_d ; donör konsantrasyonu, E_d ; indirgenmiş donör seviyelerinin enerjilerini temsil eder. Bu ifade küçük sıcaklıklar için ($\exp\left(-\frac{E_c-E_d}{kT}\right) \gg N_c/2N_d$),

$$E_F = \frac{E_c + E_d}{2} - \frac{kT}{2} \ln \frac{gN_c}{N_d} \quad (2.19)$$

denklem (2.19) gibi yazılabilir. n-tipi yarıiletkende, mutlak sıfır sıcaklığında ($T=0$) Fermi seviyesi iletkenlik bandının minimumu ve donör seviyesinin tam ortasında yer alacaktır.

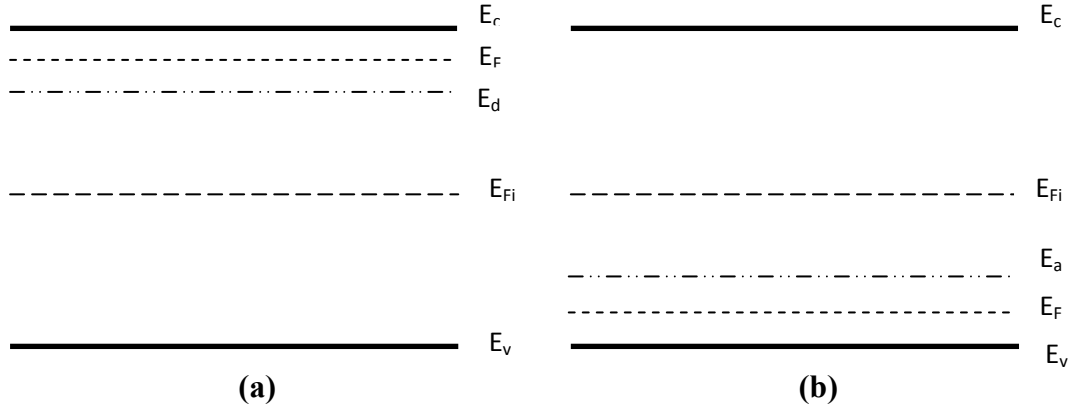
$$E_F = \frac{E_c + E_d}{2} \quad (2.20)$$

Sıcaklık arttıkça iletkenlik bandındaki elektronların konsantrasyonu artar ve donör katkılarının konsantrasyonuna yaklaşır. Yüksek sıcaklıklarda ($\exp\left(-\frac{E_c-E_d}{kT}\right) \ll \frac{N_c}{2N_d}$), Fermi seviyesini ifade eden denklem (2.18) denklem (2.21)'e dönüşür.

$$E_F = E_c - kT \ln \frac{N_c}{N_d} \quad (2.21)$$

Yine denklem (2.17) açık ifadeleriyle yazılır ve iki özel durumdan ikincisi göz önüne alınıp benzer işlemler yapılırsa, p-tipi yarıiletkende Fermi seviyesinin yerinin valans

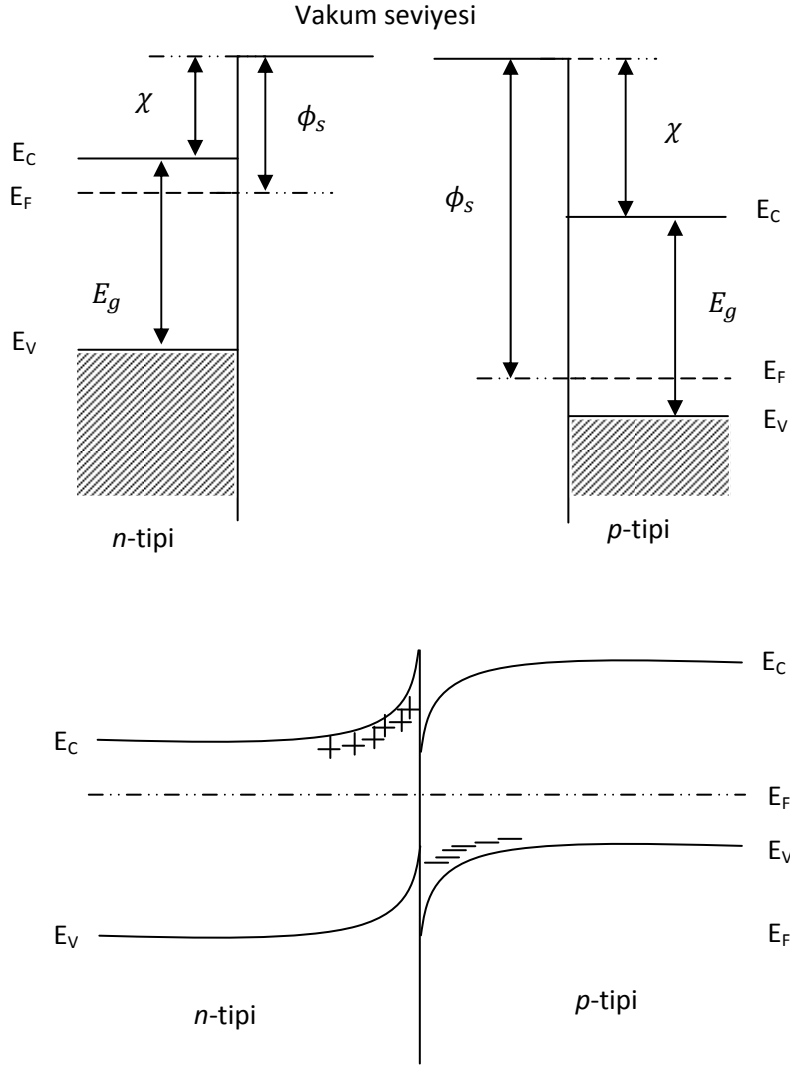
bandının maksimumu ve akseptör seviyesinin tam ortasında olduğu bulunur (Asıl., 2010). Şekil (2.4)'de n ve p - tipi yarıiletkenler için Fermi seviyesinin yeri enerji bant diyagramında verilmiştir.



Şekil 2.4. (a) n -tipi ve (b) p -tipi yarıiletkenler için $T=0$ K'de enerji-bant diyagramında Fermi seviyesinin yeri

2.1.3. PN Eklem

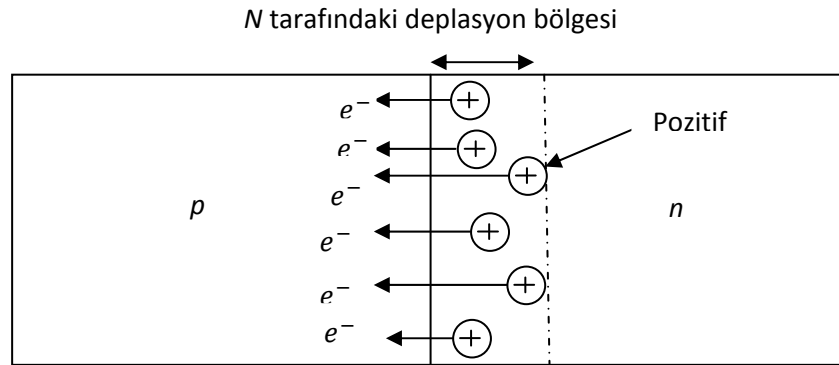
PN eklem, bir bölgesi p -tipi ve diğer bölgesi n -tipi olan yarıiletkenden meydana gelen bir devre elemanıdır. P -tipi ve n -tipi materyaller kontak haline getirildiğinde termal dengeye ulaşır. Termal denge, bütün yarıiletken sistem boyunca Fermi enerjisinin sabit olduğu anlamına gelir. Yani, Fermi seviyesi denge şartları altındaki (elektronların elektronca zengin olan n -tipi bölgeden elektronca fakir p -tipi bölgeye ve hollerin p -tipi bölgeden n -tipi bölgeye aniden difüze olması) bir yapıda tek ve sabittir. Kontak sonrası uzay yükü bölgesinde bir “ $\emptyset$ ” kontak potansiyeli meydana gelir. Bu potansiyeli aşması için elektronun sahip olması gereken enerji “ $e\emptyset$ ” dir. Bu enerji, iki malzemenin Fermi enerjileri arasındaki farka eşittir.



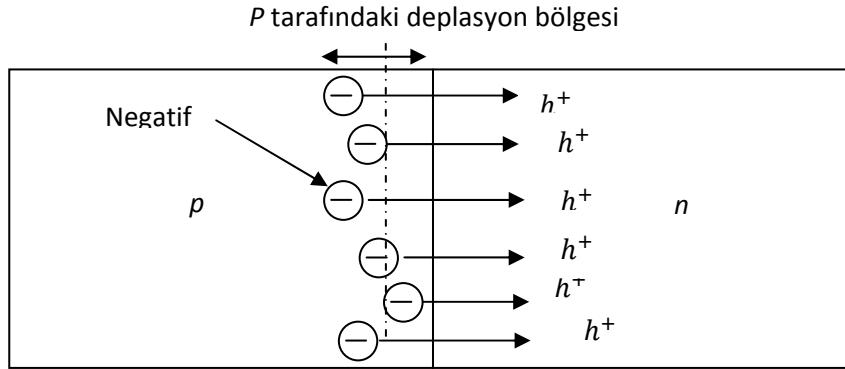
Şekil 2.5. *p* ve *n* tipi yarıiletkenlerin kontak öncesi (a) ve sonrası (b) enerji-bant diyagramı.

Şekil 2.5 (a)'da verilen " χ " elektron ilgisi olup; iletkenlik bandının tabanı ile vakum seviyesi arasındaki enerji farkıdır. Bu enerji farkı, nötral bir atomun bir elektron alması sonucu açığa çıkardığı enerjidir. ϕ_s ise yarıiletkenin iş fonksiyonu olup vakum seviyesi ile Fermi seviyesi arasındaki enerji farkıdır. Vakum seviyesi, maddenin dışında hareketsiz duran bir elektronun enerjisini temsil etmektedir.

Şekil 2.6'de şematik olarak bir p - n eklemi ve bu eklemdaki pozitif ve negatif olarak yüklenmiş bölgeler gösterilmiştir. Başlangıçta eklemi oluşturan iki bölge arasında bir taşıyıcı yoğunluk farkı vardır. Bu yüzden eklemin n bölgesindeki çoğunluk taşıyıcı elektronlar p bölgesine ve p bölgesindeki çoğunluk taşıyıcı deşikler de n bölgesine difüze olmaya başlayacaklardır. Elektronlar n -tipi bölgeden p -tipi bölgeye difüze olduklarında geride iyonlaşmış donör atomları bırakırlar. Bu atomlar kristal örgü noktalarına yerleşir ve kristal içerisinde hareket etmezler. Bu pozitif yüklü iyonların bulundukları yer deplasyon bölgesi olarak adlandırılan bir uzay yükü bölgesi oluşturur. Çünkü bu bölge elektronlardan arındırılmıştır. Deplasyon bölgesindeki bu pozitif yükler elektronları çeker. Denge durumunda elektronları p -tipi bölgeye iten difüzyon kuvveti, elektronları n -tipi bölgeye geri çağıran iç elektrik alan kuvvetiyle tam olarak dengelenir. Benzer şekilde p -tipi bölgeden n -tipi bölgeye hollerin difüzyonu p -tipi materyalde bir deplasyon bölgesinin oluşmasına neden olur. Bu bölge hollerden arındırılmış ve negatif iyonlardan meydana gelir. Deplasyon bölgesi, uzay yükü bölgesi ya da geçiş bölgesi olarak adlandırılabilir.



Şekil 2.6. Elektron ve hollerin difüzyonu sonucu deplasyon bölgesinin oluşumu.



Şekil 2.6. Elektron ve hollerin difüzyonu sonucu deplasyon bölgesinin oluşumu.

2.1.4. Akım-Gerilim (I-V)

I-V ölçümleri yardımıyla elde edilen diyotun düz beslem karakteristiğinden idealite faktörü, engel yüksekliği ve seri direnç değerlerine ulaşılabilir. İdealite faktörünü hesaplamak için,

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (2.22)$$

eşitliği kullanılır. Bu ifadede $eV \gg nkT$ olması durumunda 1 sayısı, üstel terim yanında ihmal edilebilir. Bu durumda ifadenin yeni hali,

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) \right] \quad (2.23)$$

olur. (2.23) ifadesinin her iki tarafının tabii logaritması alınıp, sonrada V 'ye göre türevi alınacak olursa idealite faktörü için,

$$n = \frac{e}{kT} \frac{dV}{d(\ln I)} \quad (2.24)$$

ifadesi elde edilir. Burada e elektronun yükü (1.6×10^{-19} C), k Boltzmann sabiti (8.625×10^{-5} eV/K) ve T (300K) sıcaklıktır. $\ln(I/I_0)$ -V grafiği çizildiğinde, grafiğin düz

belsem tarafındaki lineer kısmına doğrusal fit uygulanarak, bu doğrunun eğiminden $dV/d(\ln I)$ değeri elde edilir. Bu değerle birlikte yukarıda verilen sabitler de denklem (2.24) ifadesinde yerine yazılarak idealite faktörü elde edilir. Fit edilen doğrunun $V=0$ 'da düşey eksenini kestiği nokta I_0 doyma akım değerini verir. Bu değer,

$$I_0 = AA^*T^2 \exp\left(\frac{e\phi_b}{kT}\right) \quad (2.25)$$

ile verilmektedir. (2.25) eşitliğinin her iki tarafının tabii logaritması alınarak ϕ_b 'ye göre düzenlenecek olursa engel yüksekliği,

$$e\phi_b = kT \ln\left(\frac{AA^*T^2}{I_0}\right) \quad (2.26)$$

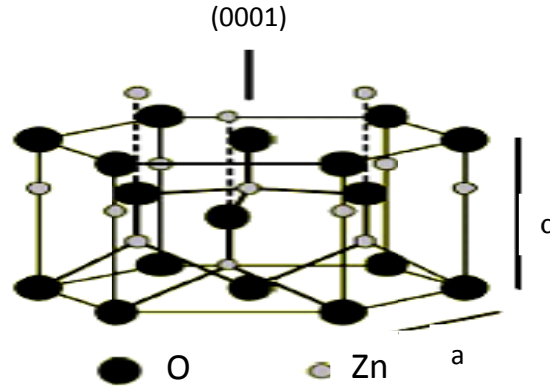
ifadesiyle elde edilir. Burada A diyodun etkin alanı, A^* Richardson sabiti, T Kelvin cinsinden ortam sıcaklığı ve k Boltzmann sabitidir.

2.2. ZnO'nun Genel Özellikleri

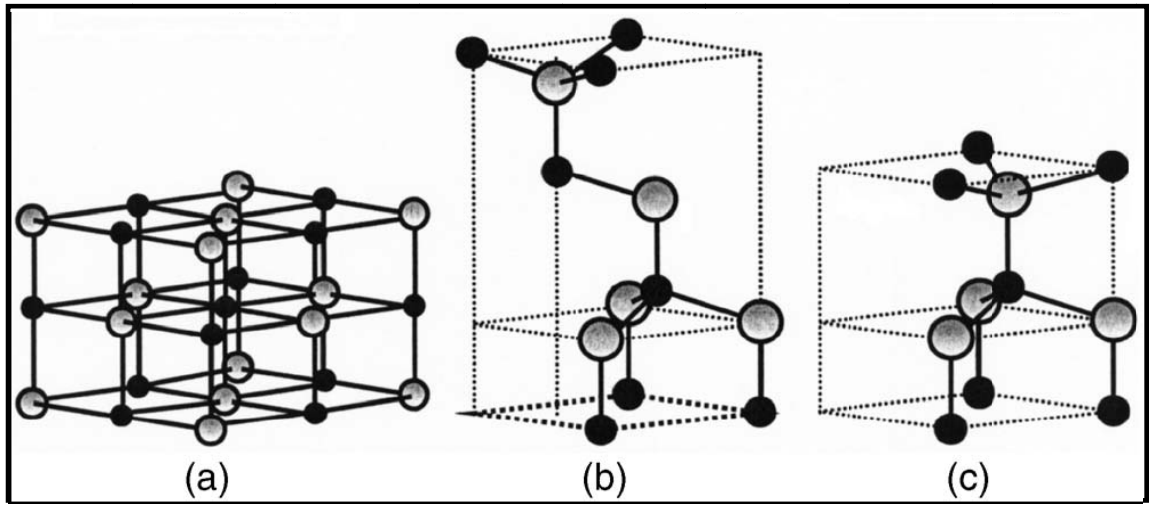
ZnO ince filmlere son 20 yıl içinde yoğun bir ilgi olmasına rağmen, aslında ZnO yarıiletken materyalinin önemi 1950'li yıllarda farkedilmiştir. 1957 yılında Hutson, “ZnO, *n*-tipi yarıiletkenler içinde ayrı bir materyaldir.” cümlesiyle ZnO'nun önemini vurgulamıştır (Gür and Tüzemen., 2009).

ZnO, doğada “mineral zinkit” olarak bol miktarda bulunur. ZnO bileşiği, Şekil 2.7'de gösterildiği gibi hekzagonal yapıda kristalleşmektedir. ZnO birim hücresinin hekzagonal yapısında her Zn atomu, birinci kabukta dört O atomu ve ikinci kabukta on iki Zn atomu ile çevrilmiştir. II-VI bileşiklerinin çoğu ya kübik, ya “zinc blende” ya da “hekzagonal wurtzite” yapısına sahiptir. ZnO bileşiği de II-VI grubuna ait bir yarıiletkendir. ZnO, ferroelektrik (bir kristalde kendiliğinden ortaya çıkan elektriksel kutuplanma) olmayan bir bileşiktir ve oldukça büyük bir elektromekanik çiftlenim

katsayısına sahiptir. Bu yüzden ZnO, iyi bilinen bir piezoelektrik (dıştan uygulanan bir Z zoru ile elektriksel kutuplanmanın değişimi) malzemedir.



Şekil 2.7. ZnO'nun kristal yapısı (Hekzagonal Wurtzite)



Şekil 2.8. ZnO'nun farklı kristal yapıların gösterimi.

* (a) kübik kayatuzu, (b) kübik çinko sülfite, (c) hekzagonal wurtzite. Gri renkli küreler Zn, siyah küreler O'dur (Özgür *et al* 2005).

Çizelge 2.1. ZnO ince filmin 300 K'deki bazı parametreleri (Kamerski *et al.*, 1980).

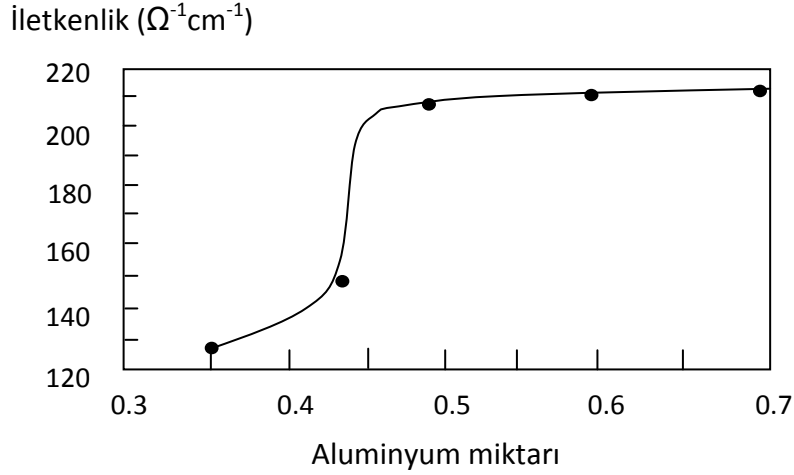
Özellik	Değer
a	0,32495 nm
c	0,52069 nm
c/a	1,602(hekzagonal yapı için normalde 1,633)
Yoğunluk	5,606 g/cm ³
Erime Noktası	1975 °C
Dielektrik Sabiti	8,656 F/m
Enerji Bant Aralığı	3,4 eV
Eksiton bağlanma enerjisi	60 meV
Özdirenç	10 ⁻¹ -10 ⁻⁴ Ωcm
Kristal Yapı	Wurtzite
Elektron mobilitesi (T=300K)	200 cm ² /V s
Hol mobilitesi (T=300 K)	5-50 cm ² /V s

ZnO'nun GaN gibi geniş yasak enerji aralıklı yarıiletkenlere göre sahip olduğu avantajlardan en önemlisi, eksiton bağlanma enerjisinin (60 meV) diğer geniş yasak enerjili yarıiletkenlerinkinden yaklaşık üç kat büyük olmasıdır (Çizelge 2.2). Bu özelliğiyle ZnO, oda sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda dahi verimli eksitonik davranış sergileyebilmektedir (Tüzemen *et al.*, 2002).

Çizelge 2.2. Geniş bant aralıklı yarıiletkenlerin bazı temel özellikleri (Tüzemen and Gür., 2007).

Yarıiletken	Kristal Yapı	Bant aralığı (eV)	Eksiton bağlanma enerjisi (eV)
ZnO	Wurtzite	3,37	60
GaN	Wurtzite	3,4	21
ZnSe	Zinc-Blende	2,7	20
ZnS	Wurtzite	3,7	36
SnO ₂	Tetragonal	3,6	32,76

ZnO ince filmler asal kusurlar olarak adlandırılan; serbest yük taşıyıcıları, oksijen boşlukları ve kristal örgü arasındaki boşluklarda bulunan çinko ile birlikte sığ donör seviyelerinden dolayı *n*-tipi iletkenliğe sahiptir. ZnO ince filmlerde, oksijen fazlalığı ihtiva eden büyütme ortamında V_{Zn} gibi akseptör kusurlarının, çinko fazlalığı ihtiva eden büyütme ortamında ise V_o , Zn_i gibi donör kusurlarının bol olduğu belirlenmiştir (Tüzemen *et al.*, 2002). *P*-tipi ZnO ince filmler, elektriksel aygıtlar için yapılan uygulamalar açısından oldukça önem taşımaktadır. Güvenilir bir *p*-tipi ZnO ince filmin üretilmesi ZnO optoelektronik aygıtların gelişimini oldukça hızlandıracaktır. *P*-tipi ZnO'nun katkılanarak elde edilebileceği gibi doğal kusurların kontrolüyle de elde edilmesi mümkündür. Tüzemen *et al.* tarafından katkı malzemesi kullanılmadan oksijence zengin büyütme ortamında ZnO ince filmlerin iletkenlik tipinin değiştirilebileceği belirtilmiştir. Bu çalışma sonucu, oksijence zengin büyütme ortamında O_i , V_{Zn} ve O_{Zn} gibi akseptör tipi kusurların yüksek konsantrasyonunun varlığı deneysel sonuçlarla gösterilmiştir. Böyle bir durumda akseptör tipi kusur konsantrasyonu tarafından donör kusurlarının oluşumu kompanse edilir. Yani oksijen fazlalığı donör durumlarının oluşumunu engelleyerek *p*-tipi iletkenliğe sebep olur (Tüzemen *et al.*, 2001). Ayrıca ZnO kristali içindeki kirlilik atomları veya diğer katkıların küçük bir oranı elektriksel özelliklerin ve yapıyla ilgili diğer özelliklerin önemli ölçüde değişmesine sebep olacaktır. Alüminyum, galyum, indiyum ve kalay gibi elementlerle katkılamanın ZnO filmlerin elektriksel özellikleri üzerindeki önemli etkileri rapor edilmiştir (Lee and Park, 2003; Yıldırım *et al.*, 2004; Hong *et al.*, 2006; Tüzemen *et al.* 2007; Gür *et al.* 2009). ZnO filmleri katkılamak onların sadece elektriksel özelliklerini etkilemez, aynı zamanda kararlılıklarını da artırır. *N*-tipi katkılamada Al, Ga, In gibi III. grup elementleri ve Cl, I gibi VII. grup elementleri kullanılabilir. Örnek teşkil etmesi amacıyla Şekil 2.9'da alüminyum katkılı ZnO filmin alüminyum miktarının bir fonksiyonu olarak iletkenliğinin değişimi verilmiştir.



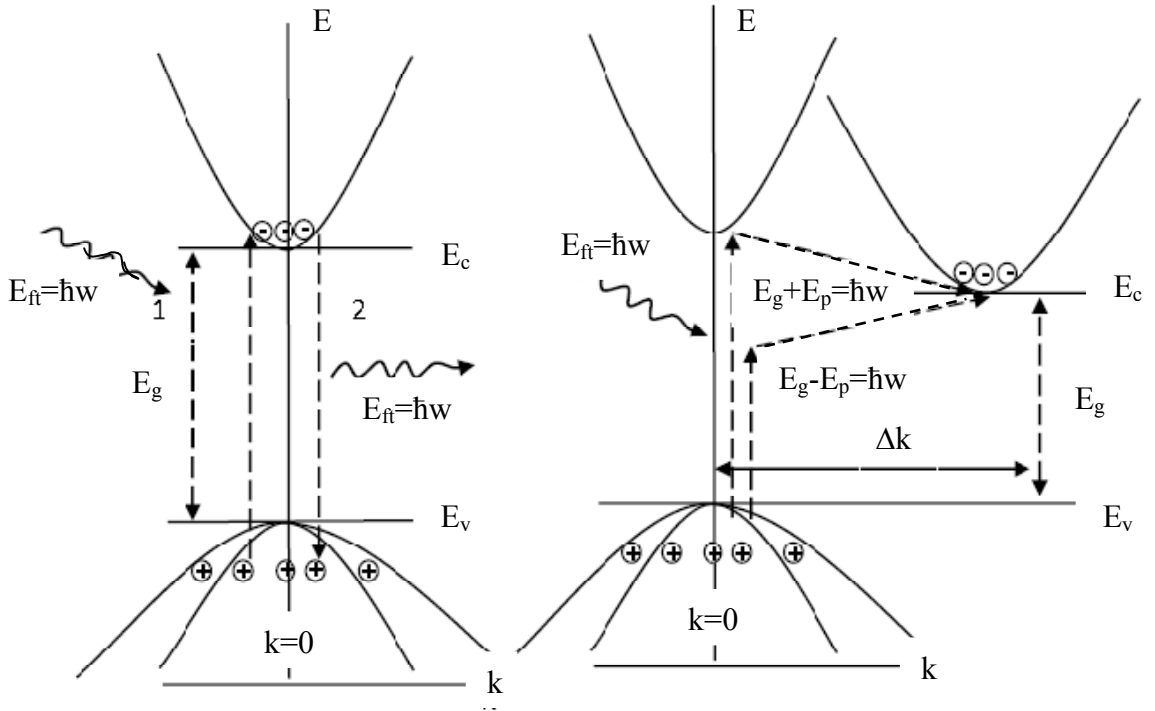
Şekil 2.9. ZnO filmlerde iletkenliğin aluminyum katkı miktarı ile değişimi (Hartnagel *et al.*, 1995).

Şekilden görüldüğü gibi %0.43'e kadar olan aluminyum konsantrasyonunun artmasıyla iletkenlik hızlı bir şekilde artmaktadır. Belli bir konsantrasyon değerinden (%50) sonra iletkenlik neredeyse sabit hale gelmektedir. İletkenlikteki artış; aluminyumun katkılanması sonucu örgüde serbest elektron sayısının artmasından kaynaklanır. *N*-tipi katkılama *p*-tipi katkılamaya kıyasla daha kolaydır. Çünkü *p*-tipi katkı, düşük enerjili asal kusurlar (Zn_i , V_o) ya da asal olmayan kusurlar (H) tarafından kompanse edilebilir. *P*-tipi katkılama için Li, Na gibi I. grup elementleri ve *N,P* gibi V. grup elementleri kullanılabilir. I. grup elementleri, V. grup elementlerine kıyasla daha sıkı akseptör seviyeleri oluşturduğundan daha iyi *p*-tipi katkılamaya imkan vermektedir. Ancak I. grup elementleri daha küçük atomik yarıçapa sahip olduklarından örgüye yerleşmek yerine arayer durumlarına daha meyillidir. Bu eğilimleri donör gibi davranmalarına neden olabileceğinden bu istenmeyen bir durumdur. Ayrıca Na ve K için bağ uzunluğu Zn-O bağ uzunluğundan ($1,93 \text{ \AA}$) daha büyük olduğundan doğal kusurların artmasına sebep olur. Bu durumlar *p*-tipi ZnO elde etme zorluğunun temelini oluşturur ve optoelektronik uygulamalar için önem arz eder (Özgür *et al.*, 2005).

ITO optoelektronik cihazlar için yaygın olarak kullanılmasına rağmen, ana dezavantajı indiyum kaynak malzemesinin pahalı olmasıdır. ZnO, indiyum-tin oksit ile kıyaslandığında zehirli olmaması, yüksek sıcaklıklara dayanıklılığı ve dış etkilere karşı

dirençli oluşu gibi özellikleriyle avantaj sağlamaktadır. Ayrıca ZnO filmlerin, 0,4–2 μm dalgaboyu aralığında şeffaf özellik göstermesi ve optoelektronikte yapılan uygulamalar için tercih edilen direk bant yapısına sahip olması da diğer avantajıdır. Bant yapılarının şekline göre yarıiletkenler direk ve indirek geçişli olarak iki sınıfa ayrılır. Eğer iletim bandı ile valans bandı arasındaki enerji en düşük değere $k=0$ 'da sahip ise bu yarıiletkenlere direk bant aralığına sahip yarıiletkenler denir. Eğer iletkenlik bandı ile valans bandı arasındaki enerji en düşük değere $k \neq 0$ de sahip ise bu yarıiletkenlere indirek bant aralıklı denir. Bir yarıiletkenin direk veya indirek bant aralığına sahip olması optik özelliklerini belirler ve optoelektronik uygulamalar için kullanılabilirlik konusunda bilgi verir. Şekil 2.10'da direk ve indirek bant aralığı ve bu bant aralıklarında meydana gelen soğurma ve rekombinasyon mekanizmaları gösterilmiştir.

Eg enerjisine sahip foton, direk geçişli yarıiletkenlerde kolaylıkla elektron-hol çifti oluşturabilir; çünkü elektronun fazla momentuma ihtiyacı yoktur. Ancak indirek geçişli yarıiletkenlerde, elektron-hol çifti oluşturmak için Eg enerjisine sahip foton elektronun momentumunu değiştirecektir. Bu durumda elektron sadece enerji kazanmak için fotonla etkileşmeyecek, aynı zamanda momentum kazanmak (ya da kaybetmek) için kristal titreşimi (fonon) ile de etkileşecektir. Dolayısıyla rekombinasyon (elektron-boşluk çiftleri foton oluşturup yok olması) için direk geçişli yarıiletkenler daha uygundur. Bundan dolayı, ZnO ve diğer direk geçişli yarıiletkenlerin LED, lazer gibi cihazların yapımında kullanması uygundur.



Şekil 2.10. Direkt bant ve indirek bant aralığı ve bu bant aralıklarında meydana gelen soğurma ve rekombinasyon mekanizmaları

Direk geçişli bir yarıiletken için 1 ile gösterilen işlem $\hbar\omega$ foton enerjisine sahip bir fotonun soğurulmasıyla iletkenlik bandına çıkan elektronu; 2 ile gösterilen işlem ise iletkenlik bandında bulunan elektronun $\hbar\omega$ enerjisi salarak rekombinasyona uğramasını göstermektedir. İndirek geçişli bant yapısına sahip olan bir yarıiletkende soğurma işlemini göstermektedir. Bu işlemde momentum korunmaktadır. Ok yönleri ters çevrilirse iletkenlik bandında bulunan bir elektronun rekombinasyon işlemini gösterir.

2.3. Kristal Kusurları

Kristal yapı birbirine özdeş yapıların ard arda eklenmesi ile oluşur. Bu yapıtaşları tek atomlar veya atom grupları olabilir. Bir kristal bu atom ve atom gruplarının yerleştiği varsayılan üç boyutlu örgüden oluşur ve kristaller bu üç boyutlu örgü noktalarına yerleşen atomların periyodik dizilişi ile oluşurlar. İdeal bir kristalde atomların örgüdeki dizilişi mükemmeldir. Fakat bir yarıiletkende 10^{22}cm^{-3} yoğunluğunda atom olduğu düşünülürse bütün atomların kristal örgüde yerleşmeleri gereken yerde bulunmaları çok

zordur. Sonuç olarak gerçekte mükemmel bir kristal örgü sistemi olmadığı gibi, kristaller kusur ve bazı eksiklikler içerir.

Bu kusurların varlığının malzemenin özelliklerini çok az etkileyebileceği düşünülebilir. Ancak katıların elektriksel dirençleri, mekanik özellikleri gibi bazı parametreler örgüdeki belirli türdeki kusurların varlığı ile belirlenir. Bir kristaldeki kusurlar ikiye ayrılır; bunlar son derece konumlanmış olan ve atomik boyutta olanlardır. Atomik boyutta olan kusurlar noktasal kusurlar olarak adlandırılır. Diğer konumlanmış kusurlar ise genellikle boyutlarına göre incelenir. Bunlar çizgisel kusurlar, düzlemsel kusurlar (dislokasyonlar) ve hacimsel kusurlardır.

Bir kristalde kusurların oluşmasında etkin olan önemli bir faktörde stokiyometridir. Genellikle AB şeklindeki bir bileşiğin eşit sayıda A ve B atomu içerdiğini düşünürüz. Bu tip bir kristalin stokiyometrik olduğu söylenir. Anyon/ katyon oranı birden farklı olan kristaller stokiyometrik değildir. Stokiyometrinin birden farklı olması birçok katı için iyi bir üstünlük olmadığı gibi bu tip bileşik yarıiletkenler yapılarını boşluklar, arayer atomları ya da her ikisi ile birlikte dengelerler.

Bir katıdaki noktasal kusurlar başlıca iki gruba ayrılabilir. Bunlar kirlilikler (yabancı atomlar) ve doğal nokta kusurlarıdır. Nokta kusurların maksimum boyutları birkaç atomik aralıktan fazla değildir. Kirlilik atomları katının elektriksel, optik, manyetik, termal ve mekanik özellikleri üzerinde etkilidirler. Kirlilik atomları özellikle metal olmayan iletkenler üzerinde baskın bir etkiye sahiptirler. Ayrıca doğal kusurların denge konsantrasyonlarını etkilerler.

Noktasal kusurlar kendi aralarında dörde ayrılır, bunlar;

- a) boşluklar (vacancy),
- b) arayer atomları (interstitial),
- c) ters yerleşim kusurları (antisite)
- d) kusur çiftleri (pairs) dir.

Boşluklar en basit doğal kusur türüdürler ve basitçe örgüde bir atomun bulunması gereken yerde bulunmaması ve yüzeye ilave bir atom yerleşmesi ile oluşur. Eğer örgüde atomik dizilişin tamamen düzgün olduğunu varsayarsak örgüden bir atomu ayırmak için bir enerji gereklidir. Örgü tam olarak düzgün ve değişmez yapıya sahip olmadığından boşluğun etrafındaki bölgede atomik düzenin tekrar ayarlanması için bir eğilim olacak ve bütün komşu atomların yerlerinden bir miktar hareketi ile örgü gevşeyecektir. Bu gevşeme sonucunda kristal örgüsü değişmiş olur.

Kristal örgüde boşluğun varlığı, kristalin bir kısmından diğerine atomların oldukça kolay bir şekilde hareket etmesini sağlar ve atom örgüde ayrıldığı yerde bir boşluk bırakır. Atomların bu hareketi boşlukların hareket yönünün tersi istikamettedir. İyonik bir kristalde pozitif iyon konumunda bir boşluğun varlığı kristalin elektriksel nötralliğini bozar ve boşluk etkin negatif yüke sahip olur. Bu da sistemin elektrostatik enerjisinin artmasına neden olur. Sonuç olarak elektriksel nötralliğin sağlanması için pozitif ve negatif iyon boşlukları eş olarak bulunması gerekir.

Fazla bir atom, örgüde yerleşebileceği uygun bir yer yokken örgüye yerleşmesi için zorlanırsa örgü dışına yerleşir. Bu noktasal kusur arayer atomu olarak adlandırılır. Bir arayer atomu kusurunun oluşması için gerekli olan enerji genellikle bir boşluk kusurunun oluşması için gerekli olan enerjiden daha fazladır (5 ile 10 kat arasında). Bu yüzden verilen bir T sıcaklığında arayer kusuru konsantrasyonu boşluk konsantrasyonuna göre daha azdır. Bununla birlikte arayer atomları kristalin hızlı iyonlar ve nötronlar tarafından bombardıman edilmesi ile oluşturulabileceği gibi kristalin mekanik olarak bozulması sırasında da oluşabilir.

Metallerde özellikle bakır ve çinko gibi sıkı paketlenmiş kristal yapılarda bir arayer atomu kusuru oluşturmak zordur. Bununla birlikte elmas gibi açık örgüye sahip kristallerde arayer atomu kusuru bolca bulunmaktadır.

Eğer arayer atomu, örgüde arkasında bir boşluk bırakarak oluşmuşsa bu boşluk arayer çifti Frenkel çifti olarak adlandırılır. Bu durumda, toplam elektriksel nötrallik ve

stokiyometride bir değişim olmaz. Frenkel kusuru termal dengede oluşabilir veya nükleon bombardımanı ile oluşturulabilir.

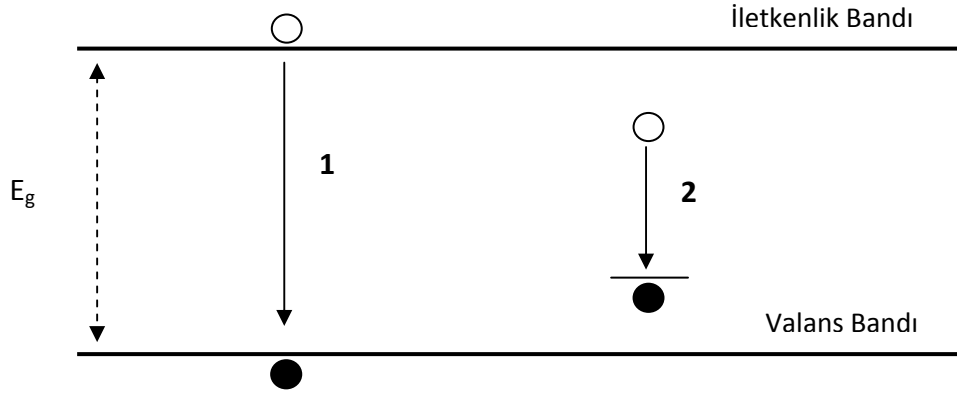
Ters yerleşim kusuru ise bileşikte yanlış atomik bölgeyi işgal eden atomların kombinasyonu ile karakterize edilir. Bu kusur sadece iki tür atomun boyutları karşılaştırılabilir olduğunda oluşur. Bununla birlikte ters yerleşim kusuru stokiyometriyi bozmaz (Rosenberg 2000).

2.4. Lüminesans

Lüminesans, uyarılmış seviyelerden düşük enerji seviyesine geçiş sonucu oluşan elektromanyetik radyasyon yayılımı olarak tanımlanır. Lüminesans olayı yarıiletken veya yalıtkan malzemelerde gözlenir. Malzemeye verilen ısı, ışık veya elektrik alanla elektronlar tuzaklardan çıkar ve lüminesans merkezlerine ulaşır. Bu süreç sonucunda merkezlerdeki yeniden birleşmeler sayesinde bir ışımaya meydana gelir.

2.4.1. Asal lüminesans

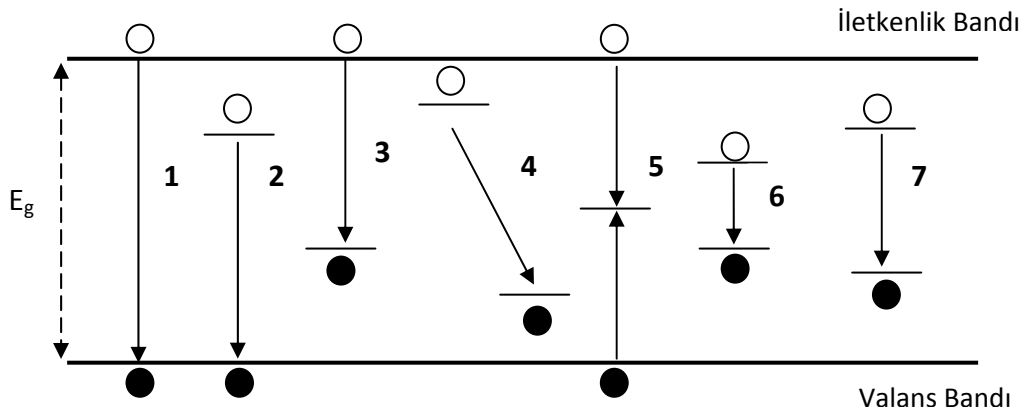
Aşağıdaki Şekil 2.11’de kristalin kendisinden yayınlanan ve yalnızca kristalin kendi bant yapısına bağlı karakteristik iki ışımaya geçiş şematik olarak gösterilmiştir. 1 numaralı geçişteki mekanizma iletkenlik bandındaki elektronların valans bandındaki boşluklarla rekombinasyona uğraması sonucu oluşmaktadır. Bu geçişler banddan banda geçişler olarak adlandırılır. Birçok yarıiletkende oda sıcaklığında görülen bu ışımaya şiddeti, düşük sıcaklıklarda iletkenlik bandının üstündeki serbest elektron yoğunluğunun azalmasından dolayı düşmektedir. 2 numaralı geçiş ise dış uyarma ile oluşan serbest elektron ve boşlukların yasak enerji aralığında Coulomb etkileşmesi neticesinde birbirlerine bağlanması ile meydana gelir. Böyle elektron boşluk çiftleri serbest eksiton diye adlandırılır. Toplam yük sıfır olduğundan serbest eksitonların kristal yapıda iletkenliğe katkısı yoktur. Bu eksitonların genellikle hayat süreleri çok kısadır ve bu kısa sürede birleşme neticesinde lüminesans piki meydana gelir



Şekil 2.11. Bir asal yarıiletkende ışımalı rekombinasyon işlemleri

2.4.2. Asal olmayan lüminesans

Asal olmayan lüminesans kristal yapıda bulunan kirlilik atomlarının, yapısal kusurların veya yapıya katkılanan geçiş elementlerinin yapmış oldukları elektronik geçişlerin sonucunda meydana gelen lüminesans olarak tanımlanır. Bu şekilde meydana gelebilecek geçişler Şekil 2.12’de verilmiştir.



Şekil 2.12. Bir asal olmayan yarıiletkende ışımalı rekombinasyon işlemleri

1. İletkenlik bandı-Valans bandı geçişleri (e-h): Bu geçiş iletkenlik bandında bulunan serbest bir elektronun valans bandına geçerek bir hol ile rekombinasyona uğraması ile sonuçlanır. Bu geçişlerde uyarılma sonucu oluşan elektron-hole çiftleri şekilde görülen geçiş yoluyla bir emisyon oluşturup, tekrar birleşirler.

2. Donor-Valans bandı geçişleri (D^0d): Bu geçiş serbest boşlukların bir donör seviyesindeki elektronla rekombinasyona uğraması sonucu gerçekleşir. Bu mekanizma eksitonik özelliğe sahip olup, boşluğun donör tarafından lokalize edilmesinden dolayı bağlı eksiton olarak adlandırılır.

3. İletkenlik bandı-Akseptör geçişleri (eA^0): Bu geçişler, donör-valans bandı geçişlerine benzer olarak iletkenlik bandındaki serbest elektronun bir akseptör seviyesi tarafından tuzaklanması ile gerçekleşir. Yine eksitonik özellik gösteren bu geçiş elektronun akseptör tarafından lokalize edilmesinden dolayı bağlı eksiton olarak adlandırılır.

4. Sığ donör-Sığ akseptör geçişleri (D^0A^0): Uyarılmış elektronların ve boşlukların değişik tuzak seviyeleri tarafından yakalanmaları olasıdır. Dolayısıyla, tuzaklanmış elektron ve boşluğun rekombinasyona uğraması sonucu donör-akseptör geçişi meydana gelir ve genellikle donör akseptör çifti olarak adlandırılır. Genel olarak donör-akseptör geçişi emisyon spektrumunda yayvan bir pikle sonuçlanır.

5. Derin tuzak yardımıyla oluşan geçişler: Bu geçişler valans veya iletkenlik bandındaki serbest taşıyıcıların yasak enerji aralığındaki tuzak seviyeleri aracılığıyla yaptıkları geçişlerdir. Derin tuzak yardımıyla olan geçişlerin geçiş enerjileri düşük enerji bölgesine karşılık gelir.

6. Derin donör- Derin akseptör yardımıyla olan geçişler: Bu geçişler, kristalin yasak enerji aralığında bulunan derin donör üzerindeki elektronların derin akseptörler tarafından rekombinasyona uğramaları sonucunda meydana gelmektedir.

7. Kristal yapıya katılan kimyasal kirliliklerden kaynaklanan atomik geçişleri temsil eder.

2.4.3. Uyarılma Yöntemlerine Göre Lüminesans Çeşitleri

2.4.3.a. Biyolüminesans

Biyolüminesans, canlı bir organizma tarafından kimyasal bir reaksiyon esnasında kimyasal enerjinin ışık enerjisine dönüştürülerek ışık üretilmesi ve ışık yayılmasıdır. Biyolüminesans, biri ışık üreten madde olan lusiferin, diğeri ise reaksiyonu başlatan lusiferaz enzimlerinin ortak çalışması ve bu etkileşime oksijenin de eklenmesiyle ortaya çıkan kimyasal bir reaksiyon içerir.

2.4.3.b. Radyolüminesans

Uyarılma X-ışınları gibi yüksek enerjili ışınlar tarafından gerçekleşiyorsa bu olaya radyolüminesans denir.

2.4.3.c. Katodolüminesans

Lüminesans olayı elektronlarla gerçekleşiyorsa bu olaya katodolüminesans denir. Yüksek enerjili elektron demetinin yarıiletken çarpması sonucu % 90 civarında yarıiletken nüfuz eder ve bağlı elektronları koparır.

2.4.3.d. Fotolüminesans

Fotolüminesans, ışığın soğurulması sonucu uyarılmış bir sistemin temel haline geri dönmesi sonucu meydana gelen lüminesans olarak tanımlanır. Fotolüminesans emisyonu meydana getiren atomik mekanizmalar açısından floresans ve fosforesans olarak iki şekilde ele alınır. Floresans, bir elektronun uyarılmış bir durumdan taban durumuna geçişiyle (genellikle taban duruma geçişe izinli olan yarı-kararlı durum yoluyla) sonuçlanan ışık emisyonudur. Fosforesans ise elektronun uyarılmış durumdan

taban duruma geçişinin izin verilmediği yarı-kararlı duruma geçiş yaparak, taban duruma geçmek için uyarılmış duruma geri döndüğü bir geçiştir.

2.4.3.e. Tribolüminesans

Malzemenin parçalanması için harcanan mekanik enerji uyarılma enerjisini sağlar ve karanlık içinde gözlenebilen bir kızarıklığa neden olur. Bu olaya da tribolüminesans denir.

2.4.3.f. Termolüminesans

Malzemenin belli bir sıcaklığa kadar sabit bir hızla ısıtılmasıyla kristal içerisinde bulunan elektron tuzaklarının boşaltılması sonucu ışık yayınlanmasına termolüminesans denir.

2.4.3.g. Elektrolüminesans

Elektrolüminesans (EL) dış elektrik alan uygulanan yarıiletken malzemelerin elektromanyetik ışınım yayması sonucu gerçekleşen olaydır. Elektronlar ve boşlukların birleşimi sonucunda ve genellikle yarıiletkenlerde meydana gelmektedir. EL olayında oluşan ışınım elektromanyetik spektrumun görünür bölgesiyle kızılötesinde veya ultraviyole bölgesinde gerçekleşebileceğinden bu tür ışınım EL olarak adlandırılabilir.

İlk elektrolüminesans olayı 1907 yılında H.J. Round tarafından silikon karbür (SiC) bileşiğinde gözlenmiştir. H.J. Round bu çalışmada SiC dedektörden akım geçirildiğinde sarı renkte bir ışık elde etmiştir.

Genel olarak EL olayı üç ana sürece bağlıdır:

- a) elektrik enerjisi sağlama
- b) uyarılma süreci

c) ışık oluşum mekanizması.

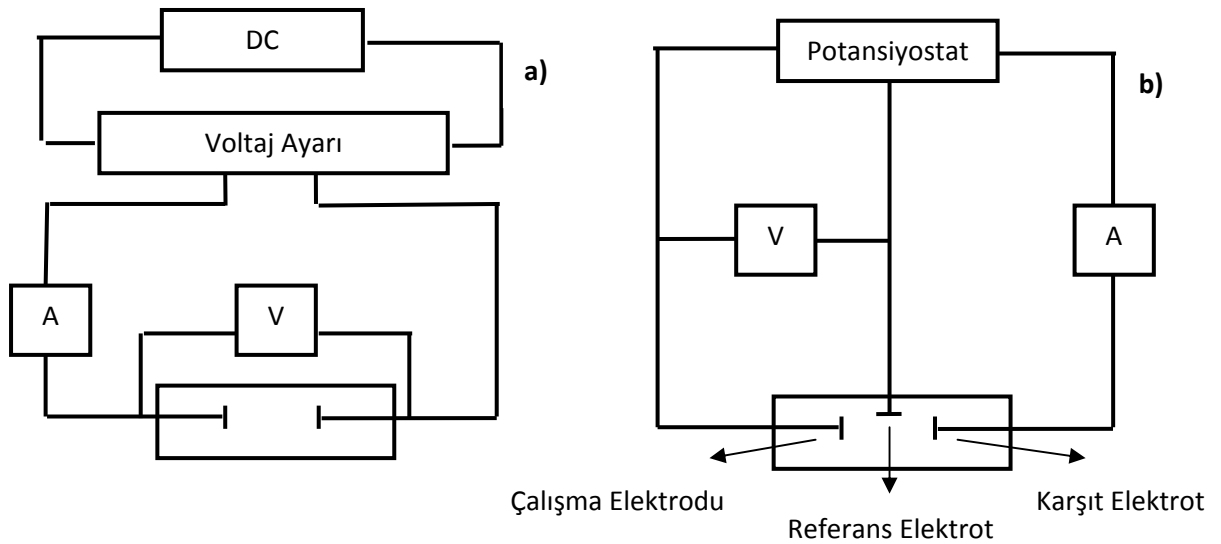
2.5. Elektrokimya

Elektrokimya, kimyanın elektriksel ve kimyasal etkilerin karşılıklı etkileşimiyle ilgilenen bir dalıdır. Bu alan kimyasal reaksiyonlarla elektrik enerjisinin üretimi ve elektrik akımının geçişiyle ortaya çıkan kimyasal değişimleri incelemektedir.

Yarıiletken yüzeylerinin başka bir yarıiletken ile kaplanması elektrokimyasal yöntemlerle yapılabilir. Bu işlemlerde elektrik enerjisi kimyasal enerjiye dönüştürülür ve bu işlem elektroliz olarak bilinir.

2.5.1. Elektrokimyasal hücreler

Elektrokimyasal hücreler elektrot sayısına göre ikiye ayrılır. Bu hücreler iki elektrotlu ve üç elektrotlu elektrokimyasal hücreler olarak adlandırılırlar.



Şekil 2.13. (a) İki elektrotlu ve (b) üç elektrotlu hücrelerin şematik elektriksel devreleri

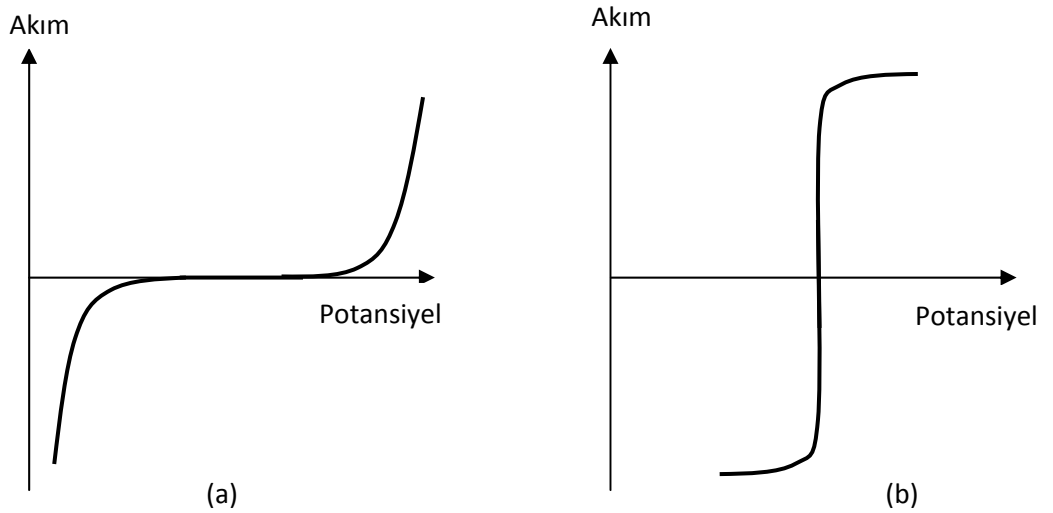
İki elektrotlu hücrede, çalışma elektrodunun potansiyeli, dolayısıyla elektroaktif maddenin indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli belirlenemez, gerçek elektrot potansiyeli belirsizdir. Bunun nedeni ise, çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasında çözeltiden kaynaklanan bir direncin oluşmasıyla, devreden geçen akımın büyüklüğüne bağlı olarak bir potansiyel düşüşü oluşmasıdır. Bu yüzden elektrokimyasal reaksiyonlarda üç elektrotlu hücreler kullanılmaktadır. Hücre, çalışma, karşıt ve referans elektrotlardan ve içinde elektroaktif bir bileşik ile destekleyici elektrolitin çözündüğü çözelti ortamından oluşur. Elektrokimyasal reaksiyonlarda açık ve kapalı tip hücreler kullanılır. Eğer reaksiyon esnasında oluşan ürünler veya ara ürünler hava oksijeninden etkileniyorsa kapalı tip hücreler tercih edilir. Kapalı ve açık hücreler “Grup tip” ve “Akıcı tip” şeklindedir. Grup tip hücreler, elektroliz çözeltisinin hepsini içerir. Akıcı tip hücrelerde ise elektroliz çözeltisi hücreye gönderilir ve hücre çıkışından elektroliz edilmiş çözelti olarak alınır. Küçük miktarlarda elektroliz için grup tip, büyük miktarlar için de akıcı tip hücreler kullanılır. Elektrokimyasal reaksiyon yaparken “bölünmüş” veya “bölünmemiş” hücrelerin seçimi de önemlidir. Çalışma elektrotunda oluşan ürün, karşıt elektrotta elektrokimyasal reaksiyona giriyorsa bölünmüş hücre kullanılmalıdır.

Faradayik akımlar içeren elektrokimyasal hücreler galvanik veya elektrolitik hücreler olarak sınıflandırılır. Galvanik hücre iletkenle harici olarak bağlanmış elektrotlarda kendiliğinden meydana gelen reaksiyonların olduğu hücredir. Bu hücreler kimyasal enerjiyi elektriksel enerjiye dönüştürmede kullanılır. Elektrolitik hücrede hücrenin açık-devre potansiyelinden başka harici voltaj yüklenmesiyle oluşan reaksiyonlar meydana gelir. Bu hücrelerde elektrik enerjisinin harcanmasıyla meydana gelen kimyasal reaksiyonlar üzerinde çalışılır. İncelenen hücrede, indirgenmenin meydana geldiği elektrot katot, yükseltgenmenin meydana geldiği elektrot anot olarak ifade edilir. Elektrottan çözelti arayüzeyine geçen elektronlarla oluşan akım “katodik akım” dır, çözeltiden elektrot içindeki türlere olan elektron akışı da “anodik akım” dır. Elektrolitik hücrede katot anoda göre negatiftir; fakat galvanik hücrede katot anoda göre pozitifdir (Bard and Faulkner., 2001).

2.5.2. Elektrotlar

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

Referans elektrotlar: Referans elektrotlar, yarı hücre potansiyeli sabit, çalışılan çözeltinin bileşiminden bağımsız ve potansiyel değeri bilinen elektrotlardır. Referans elektrot, çalışma elektrotunun potansiyelini belirlemekte kullanılır ve reaksiyon ile hiçbir ilgisi yoktur. İndirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin tam olarak belirlenebilmesi, bağlantılardaki ve çözelti içindeki potansiyel kaybının ve ayrıca çözelti direncinin giderilmesi için referans elektrot kullanılmalıdır. Şekil 2.14’de ideal polarize olan ve polarize olmayan elektrotlar için akım-potansiyel diyagramları verilmektedir. Genellikle referans elektrotlar polarize olmayan elektrotlardan seçilir (Alanyalıoğlu 2006).

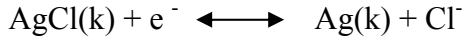


Şekil 2.14. (a) İdeal polarize olan (b) ideal polarize olmayan elektrotlar için akım potansiyel diyagramları

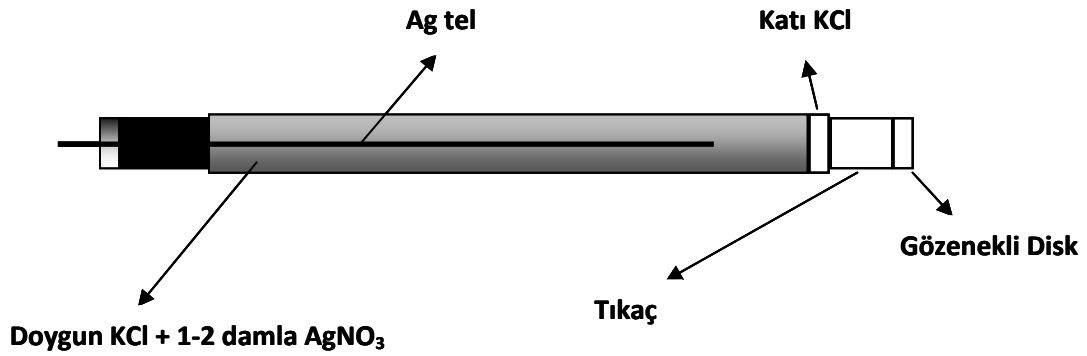
Gümüş-gümüş klorür (Ag/AgCl) elektrot: Ucu AgCl ile kaplanmış gümüş telin 1 M AgCl (KCl ile doyurulmuş) çözeltisi içine daldırılmasıyla oluşur. Ag/AgCl elektrodun

elektrot potansiyeli 0,199 V'dur. Literatürde 'Ag/AgCl' referans elektrodu potansiyel belirlemede yaygın olarak kullanılır (Bard and Faulkner 2001). Şekil 2.14'te 'Ag/AgCl' referans elektrodu gösterilmiştir.

Ag/ AgCl/ KCl (suda doymuş)



60°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kullanılabilmeleri gümüş-gümüş klorür referans elektrotların bir avantajıdır.



Şekil 2.15. Ag/AgCl referans elektrodu

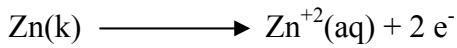
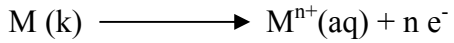
Çalışma ve karşıt elektrotlar: Elektrokimyasal reaksiyon, çalışma elektrotunda gerçekleşir. Elektron transferi nedeniyle çalışma elektrotundaki elektriksel akım faradayik akım olarak ifade edilir. Karşıt elektrot çalışma elektrotundaki faradayik prosesi dengede tutmak için karşı yönde elektron transferi ile potansiyostatik devrede yer alır. Karşıt elektrottaki prosesle ilgilenilmez ve çoğu deneyde karşıt elektrotta elektrolit türlerinden kaynaklanan küçük bir akım gözlenir. Ancak bu akım çalışma elektrotundaki prosesi etkilemez (Ekinci 2004).

2.5.3. Reaksiyonlar

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

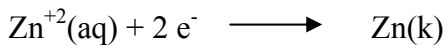
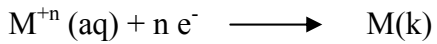
Yükseltgenme reaksiyonları

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



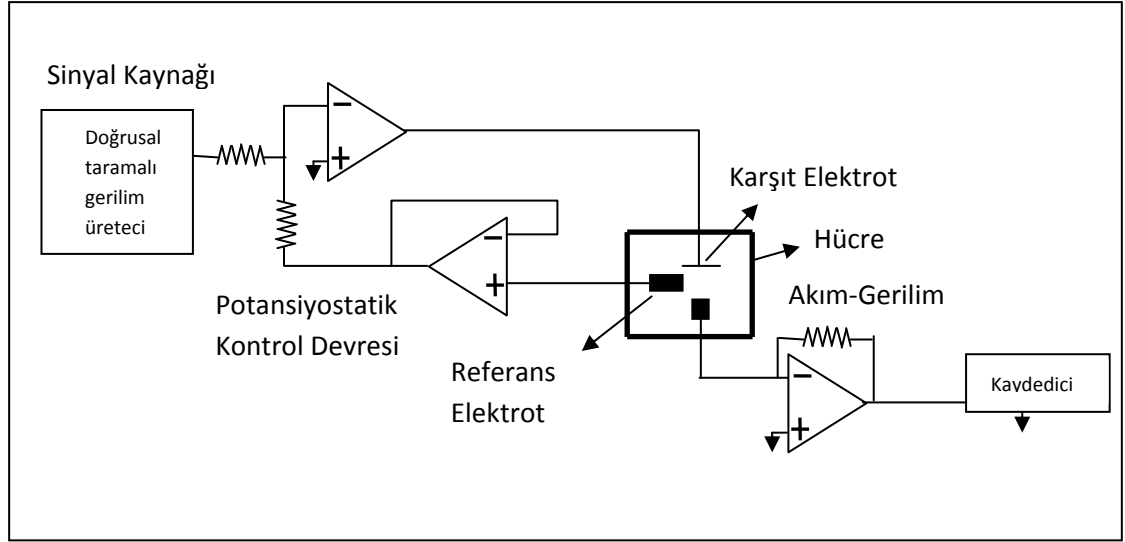
İndirgenme reaksiyonları

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



2.5.4. Potansiyostat

Potansiyostat olarak adlandırılan elektrokimyasal analiz cihazı, referans elektrota karşı çalışma elektrotunun potansiyelini ayarlayan ve özellikle potansiyel kontrollü elektroliz için kullanılan elektronik bir aygıttır. Şekil 2.16'da doğrusal taramalı voltametrik ölçümler yapmak için kullanılan cihazın bileşenleri şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.16. Elektroanalitik cihazlar için genel şema

Elektrokimyasal hücrede, potansiyelleri zamanla doğrusal bir şekilde değişen ve iletken tuz içeren çözelti içine daldırılmış çalışma, karşıt ve referans elektrot olmak üzere üç elektrot bulunmaktadır. Sinyal kaynağı, integrasyon devrelerine benzer doğrusal taramalı potansiyel üreticidir. Kaynaktan gelen çıkış sinyali bir potansiyostatik devreyi besler. Yani sinyal ilk olarak potansiyel kontrol devresine gelir. Referans elektrot içeren kontrol devresinin giriş direnci o kadar büyüktür ki ($>10^{11} \Omega$), devreden neredeyse hiç akım geçmez. Böylece, kaynaktan gelen akımın tamamı karşıt elektrottan çalışma elektrotuna taşınır. Potansiyostatta hücrenin çalışma elektrotuna bir akım ölçme devresi, referans elektrotta ise bir potansiyel izleyicisi bağlanmıştır. Potansiyel izleyicisi, hücreden hiçbir akım geçmeden referans elektrotun potansiyelini sürekli olarak gösterir. Ayrıca, kontrol devresi, çalışma elektrotu ve referans elektrot arasındaki potansiyelin doğrusal gerilim üreticinin çıkış potansiyeline eşit olmasını sağlamak için bu akımı ayarlar. Oluşan akım, potansiyele dönüştürülür. Ölçülen potansiyel, çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasındaki potansiyel değil, çalışma ile referans elektrot arasındaki potansiyeldir. Çalışma elektrotu, deney işlemi boyunca bilinen gerçek potansiyelindedir. Sonuç olarak bu potansiyel zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir (Ekinci 2004).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. ZnO' nun Elektrokimyasal Olarak Büyütülmesi

Elektrokimyasal olarak ZnO yarıiletkenini büyütmek için Zn içeren $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ tuz, LiClO_4 destekleyici elektrolit, Ag/AgCl referans elektrot ve iyonlarına ayrıştırmak için çözücü olarak DMSO (dimetilsülfatoksit) kullanılmıştır. DMSO'nun kaynama ve donma sıcaklığı sırasıyla 189°C ve $18,5^\circ\text{C}$ dir. Ayrıca yüksek dielektrik sabitine (46,5) ve $1,095 \text{ g/cm}^{-3}$ yoğunluğuna sahiptir (Izutsu 2002). Susuz ve aprotic (protonsuz) yüksek dielektrik sabitine sahip DMSO, çözeltideki ZnO oluşumunu kolaylaştırmaktadır (Ghosh *et al.*, 2009). Elektrokimyasal olarak ZnO yarıiletkeninin büyütülme işlemi Gamry Reference 600 Potentiostat/Galvanostat sistemi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Elektrokimyasal ince film büyütme sistemi (Gamry Reference 600 Potentiostat/Galvanostat)

3.2. Elektrokimyasal Büyütme için Gerekli Hazırlıklar

3.2.1. Büyütme İşleminde Kullanılan Taban Malzemenin Temizliği

Elektrokimyasal büyütme tekniği ile oluşturulan ZnO ince filmler yarıiletken *p*-Si malzeme üzerine büyütülmüştür. Taban malzeme için aşağıda verilen temizleme prosedürü uygulanmıştır.

Si yarıiletkeni için temizleme aşamaları sırasıyla şunlardır:

- 10 dk aseton (ultrasonik banyoda)
- 10 dk metanol (ultrasonik banyoda)
- Deiyonize su (ultrasonik banyoda)
- RCA1: $\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1:1:6)
- Deiyonize su
- %10 seyreltilmiş HF’de 30 s bekletme
- RCA2: $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1:1:6)
- Deiyonize su
- %10 seyreltilmiş HF’de 30 s bekletme
- Deiyonize su
- Azotla kurutma

3.2.2. Çözeltinin hazırlanması

Büyütme işlemi için deneyde $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ tuzu kullanılmış ve bu tuz DMSO çözücü ile çözeltinin hacmi 150 ml olacak şekilde hazırlanmıştır. Yapılan çalışmalarımız neticesinde büyütmenin en iyi olduğu çözelti molaritesi 0,05 M olarak belirlendi. Zn’nin 65,5 g/mol, O’nun 15,99 g/mol ve Cl’nin 35,45 g/mol olduğu göz önüne alınarak $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ tuzunun molekül ağırlığı 264,31 g olarak belirlendi.

$$M = \frac{n}{V} \quad (3.1)$$

$$n = \frac{m}{M_A} \quad (3.2)$$

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

Yukarıda verilen 3.1, 3.2, 3.3 eşitliklerinden yararlanarak, 150 ml, 0,05 M $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisi için çözelti içerisinde koyulacak olan $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ tuzunun değeri aşağıda bulunmuştur.

$$0,05 = \frac{m}{264,31 \times 0,15} \quad (3.4)$$

$$m = 1,982 \text{ g} \quad (3.5)$$

Formüllerde M molarite, n mol sayısı, V hacim, m kütle, M_A molekül ağırlığıdır. Yukarıda verilen formüller kullanılarak Zn kaynağı $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, destekleyici elektrolit LiClO_4 ve p-ZnO için kullanılan MgCl_2 , SbCl_3 , NaN_3 , TiO_2 katkı malzemelerinin belirlenen molarite değerleri için gerekli “g” kütleleri 0,1 mg hassasiyete sahip GEC Avery marka hassas terazide tartılarak elde edildi.

3.3. Elektrokimyasal Büyütme Parametreleri

Son yıllarda önemli derecede ilgi gören ve teknolojiye birçok uygulama alanında kullanılan ZnO ince filmi, birçok metot yardımıyla büyütülmesine karşın hem kaliteli hem de düşük maliyetli büyümeyi sağlayan elektrokimyasal büyütme işlemini gerçekleştirebilmek için uygun şartların sağlanabilmesi amacıyla elektrokimyasal büyütme tekniğinde değişken özellikler araştırılıp en uygun parametrelere ulaşılmaya çalışılmıştır:

a) Sıcaklık: Elektrokimyasal büyütme tekniğinde çok önemli bir parametre olan çözelti sıcaklığıdır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda en iyi filmler 130°C elde edilmiştir.

Bu sonuç neticesinde büyütme işlemleri *p*-ZnO ince filmler için 130⁰C’de yapılmıştır. Homoeklem oluşturmak için *p*-ZnO filmler üzerine büyütülen *n*-ZnO ince filmler 100⁰C çözelti sıcaklığında büyütülmüştür.

b) Potansiyel: Elektrokimyasal büyütme tekniğinde bir diğer önemli parametre olan potansiyel değeri yapılan büyütme çalışmaları sonucunda en iyi *p*-ZnO ince filmlerin -1,6V-1,85V aralığında, *n*-ZnO ince filmlerin ise -1,2V’lik büyütme potansiyelinde elde edildiği tespit edildi.

c) Zaman: Büyütme işleminin gerçekleşme süresi numunenin kalınlığına doğrudan etki ettiği için büyütme zamanı 10 dakikadan (dk) 60 dakikaya 10’ar dakikalık aralıklarla değiştirilerek büyütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda uygun olan zamanın 60 dk olduğu sonucuna varılmıştır. Elektrokimyasal büyütme tekniğinde zaman numunenin kalınlığını belirler ve uygun bir düzenek yardımı ile istenilen film kalınlığı elde edilebilir(Lee and Tak., 2001).

d) Çözelti Konsantrasyonu: Çözelti konsantrasyonu elektrokimyasal büyütme tekniğinde çok önemli bir yer tutar. Çünkü düşük ya da yüksek çözelti konsantrasyonu film kalitesini, kalınlığını ve büyüme oranı üzerinde olumsuz etkilere yol açabilir. ZnO ince film elde edilirken en uygun çözelti konsantrasyonunun belirlenmesi amacıyla yapılan denemelerde, kullanılan Zn(ClO₄)₂ tuzunun konsantrasyonu farklı değerlerde uygulandı. Yapılan deneyler ve belirlemeler sonucunda uygun olan çözelti konsantrasyonunun 0,05M olduğu sonucuna varıldı.

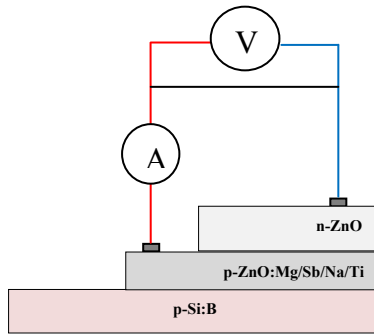
e) pH: Çözeltinin pH değeri literatürde genellikle 5,2 olarak verilmektedir (Lee and Tak., 2001). Bu pH değeri direk olarak oluşturulan çözeltinin pH değerine karşılık gelmektedir ve yapılan deneysel çalışmalar sonucunda pH değeri 6 civarında olan çözeltiler ile elde edilen ince filmlerin daha kaliteli olduğu belirlendi. Dolayısı ile tüm büyütme işlemlerinde pH değeri 6 olarak alındı.

f) Karşıt Elektrot: Yukarıda gerçekleştirilen işlemlerin hepsi karşıt elektrot olarak hem Pt (platin) hem de Zn (çinko) kullanılarak tekrarlanmıştır. Deneyler sonucunda Zn karşıt elektrot olarak kullanıldığında, Pt'ye nazaran daha homojen bir film elde edildiği gözlemlendi. Bu nedenle çalışmalarda karşıt elektrot olarak Zn kullanıldı. Bunun sebebi olarak, Zn karşıt elektrot olarak kullanıldığı zaman, büyüme esnasında çözeltide azalan Zn miktarına katkıda bulunması olarak gösterilebilir (Yoshida *et al.*, 2004).

g) Oksijen: Elektrokimyasal deney düzeneği ile p-Si taban malzemesi üzerine ZnO ince film oluşturabilmek için, Zn kaynağı olarak $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ tuzu, çözücü olarak DMSO ve LiClO_4 destekleyici elektrolit kullanılmış olup, oksijen kaynağı olarak çözelti içerisindeki oksijen iyonları kullanıldı.

3.4. Akım-voltaj karakteristiği

Gerilim uygulama ve akım ölçme işlemi 10^{-12}A hassasiyetine sahip Keithley 487 pikoampermetre kullanılarak gerçekleştirildi.



Şekil 3.2. Akım-voltaj ölçümünün alınışının şematik gösterimi.

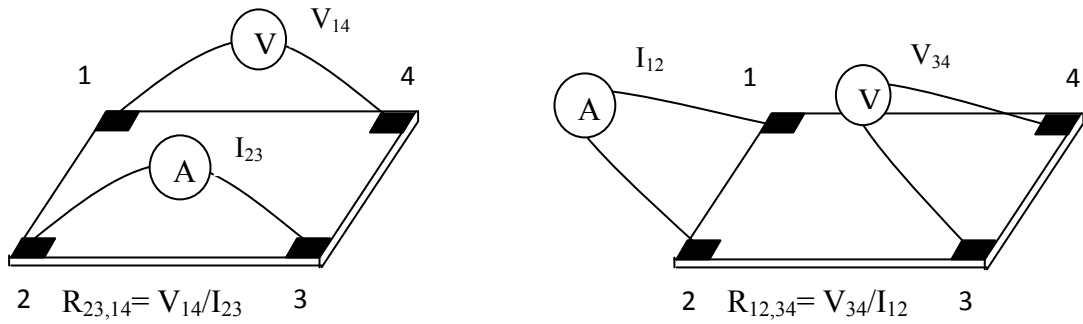
3.5. Van der Pauw tekniği ile Hall ölçümü

Van der Pauw metodu, numune kalınlığının numune genişliğine ve boyuna göre küçük olduğu numunelerde kullanılmaktadır.

Van der Pauw metodu numunelerin tabaka (sheet) direncini ölçmek için kullanılan yaygın bir tekniktir. Kare şeklinde bir Van der Pauw konfigürasyonu Şekil 3.3'de gösterilmektedir. Şekildeki numunenin köşelerine çok küçük omik kontaklar yapılmıştır. 1 ve 2 köşelerinden akım uygulanarak, 3 ve 4 köşelerinden V_{34} gerilimi ölçülür. Aynı şekilde 2 ve 3 köşelerinden akım uygulanır, 1 ve 4 köşelerinden belirlenen V_{14} gerilimi ile $R_{12,34}$ ve $R_{23,14}$ dirençleri hesaplanır. $R_{12,34}$ ve $R_{23,14}$ dirençleri ile R_s tabaka direnci arasındaki ilişki,

$$e^{-\pi R_{12,34}/R_s} + e^{-\pi R_{23,14}/R_s} = 1 \quad (3.7)$$

denklemleriyle verilir.

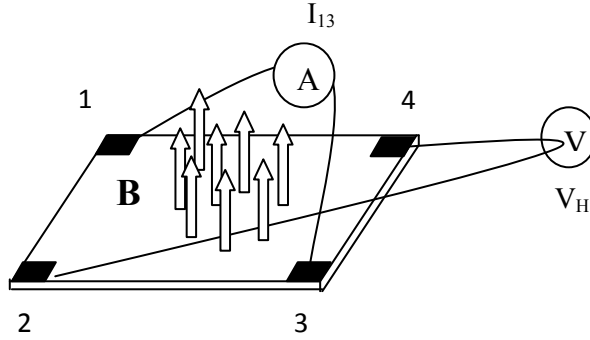


Şekil 3.3. Van der Pauw Tekniği

Numunenin hacimsel elektrik direnci ρ ,

$$\rho = R_s d \quad (3.8)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanabilir. Burada d numune kalınlığıdır.



Şekil 3.4. Hall voltajı ölçme düzeneği

Van der Pauw tekniğinde Hall ölçümünün amacı V_H Hall potansiyelini ölçerek n_s tabaka taşıyıcı yoğunluğunu belirlemektir. Hall gerilim ölçümü, sabit bir akım ve örnek düzlemine dik bir manyetik alan uygulanmasıyla birlikte bir dizi gerilim ölçümünden ibarettir. Şekil 3.3’de gösterilen numuneye uygun bir şekilde kontak yapıldığında aynı zamanda Hall ölçümü için de kullanılabilir. Numunenin Hall ölçümü için oluşturulan şekli, Şekil 3.4’de gösterilmektedir. V_H Hall gerilimini ölçmek için bir I akımı karşılıklı kontak çifti 1 ve 3’den geçirilerek karşısındaki diğer kontak çiftleri 2 ve 4’den V_H (V_{24}) Hall potansiyeli ölçülür. I , B , q bilinenleriyle ve V_H Hall potansiyelinin belirlenmesiyle, tabaka yoğunluğu

$$n_s = \frac{IB}{q|V_H|} \quad (3.9)$$

denklemleriyle hesaplanır. Yarıiletken malzemelerin öz direnci

$$\rho = \frac{1}{q(n\mu_n + p\mu_p)} \quad (3.10)$$

denklemlerinden hesaplanır. n ve p elektron ve deşik konsantrasyonu, μ_n ve μ_p elektron ve deşik mobilitesidir. Denklem (3.10) çoğunluk taşıyıcılara göre tekrar düzenlenirse

$$\rho = \frac{1}{qn\mu} \quad (3.11)$$

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

$$\mu = \frac{V_H}{R_s IB} = \frac{1}{qn_s R_s} \quad (3.12)$$

denkleminde hesaplanır.

Hall ve direnç ölçümleri gerçekleştirilirken Van der Pauw metodunu kullanmak için dikkat edilecek hususları şöyle sıralayabiliriz: (1) Numune kontakları, aynı yüzde ve aynı çember yayı üzerinde bulunmalıdır. (2) Kontaklar çok küçük olmalıdır. (3) Numune kalınlığı homojen olmalıdır. (4) Numune yüzeyi düzgün ve tek parça olmalıdır.

p/n -ZnO ince filmler elde etmek için yapılan deneysel çalışmalar sonrası büyütülen filmlerin tipinin belirlenmesinde Van der Pauw tekniği kullanılmıştır.

3.6. Lüminesans dedektörü

Elektrolüminesans ölçümleri için deneysel çalışmalarda kullanılan cihaz Şekil 3.5’de verilmiştir. Cihaz, Ocean Optics’e ait USB4000 modeli olup sahip olduğu dedektör Toshiba TCD1304AP Lineer CCD düzenleyiciye sahip olup 200-1100 nm dalgaboyu arasında ölçüme uygundur.



Şekil 3.5. Lüminesans ölçüm cihazı

*a) Data ve güç akışı için USB bağlantı girişi b) Fiber optik kablo girişi

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. p-ZnO ince film elde edilmesi

ZnO ince filmler, *p*-Si taban malzeme üzerine $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ tuzu, LiClO_4 ve farklı katkı malzemeleri (MgCl_2 , NaN_3 , SbCl_3 , TiO_2) ile hazırlanan çözeltiler kullanılarak elektrokimyasal metotla büyütülmüştür. Büyütülen ZnO filmin Hall ölçüm sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Homoecklemi oluşturan *p*-tipi ZnO filmlere ait Hall ölçüm sonuçları

Katkı	Molarite	Hall Mobilitesi (cm^2/Vs) ($\times 10^2$)	Taşıyıcı Konsantrasyonu (cm^{-3}) ($\times 10^{19}$)	Özdirenç (Ωcm) ($\times 10^{-2}$)	Taşıyıcı Tipi
MgCl_2	0,003M	1,080	1.460	3,950	<i>p</i>
	0,005M	0,480	1,800	1,620	<i>p</i>
NaN_3	0,001M	5,020	0,290	4,340	<i>p</i>
	0,003M	1,020	1,420	4,300	<i>p</i>
	0,005M	6,380	0,260	3,800	<i>p</i>
SbCl_3	0,001M	0,110	1,500	3,950	<i>p</i>
	0,003M	1,220	2,250	2,280	<i>p</i>
	0,005M	5,510	3,370	3,380	<i>p</i>
TiO_2	0,003M	0,340	0,090	18,90	<i>p</i>
	0,005M	4,360	0,006	21,90	<i>p</i>

ZnO asal kusurlardan dolayı bilinçli katkılama yapılmadığı sürece *n*-tipi büyümektedir. Yapılan ince film büyütme çalışmaları neticesinde çizelgede verilen katkı malzemeleri ile filmlerin taşıyıcı tipi değiştirilebilmiştir.

4.2. *p*-ZnO/*n*-ZnO homoeklemler

p-Si üzerine elektrokimyasal büyütme yöntemi ile *p-n* homoeklemler oluşturulmuştur. *p*-Si üzerine *p*-ZnO:Mg/Na/Sb/Ti ile elde edilen *p* tipi filmler aşağıda verilen çizelge 4.2'deki büyütme parametreleri ile büyütüldü. *p*-Si üzerine *p*-ZnO ince film büyütme işleminden sonra yine elektrokimyasal teknik kullanılarak *p*-ZnO ince film üzerine *n*-ZnO ince film büyütüldü. *p*-ZnO filmin üzerine *n*-ZnO filmi büyütülerek *p-n* homoeklemleri elde edilmiştir. Bu şekilde bir dizi numune oluşturulmuş ve filmlerin büyütme şartları Çizelge 4.2 ve 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Homoeklemi oluşturan *p*-ZnO ince filmlere ait büyütme parametreleri

	Büyütme Potansiyeli(V)	Sıcaklık(⁰ C)	Çözelti(M)	Süre(s)	Altlık
<i>p</i> -ZnO	-1,6	130	0,003M MgCl ₂ + X	3600	<i>p</i> -Si
	-1,6	130	0,005M MgCl ₂ + X	3600	<i>p</i> -Si
	-1,65	130	0,001M NaN ₃ + X	3600	<i>p</i> -Si
	-1,65	130	0,003M NaN ₃ + X	3600	<i>p</i> -Si
	-1,65	130	0,005M NaN ₃ + X	3600	<i>p</i> -Si
	-1,7	130	0,001M SbCl ₃ + X	3600	<i>p</i> -Si
	-1,7	130	0,003M SbCl ₃ + X	3600	<i>p</i> -Si
	-1,7	130	0,005M SbCl ₃ + X	3600	<i>p</i> -Si
	-1,85	130	0,003M TiO ₂ +X	3600	<i>p</i> -Si
	-1,85	130	0,005M TiO ₂ + X	3600	<i>p</i> -Si

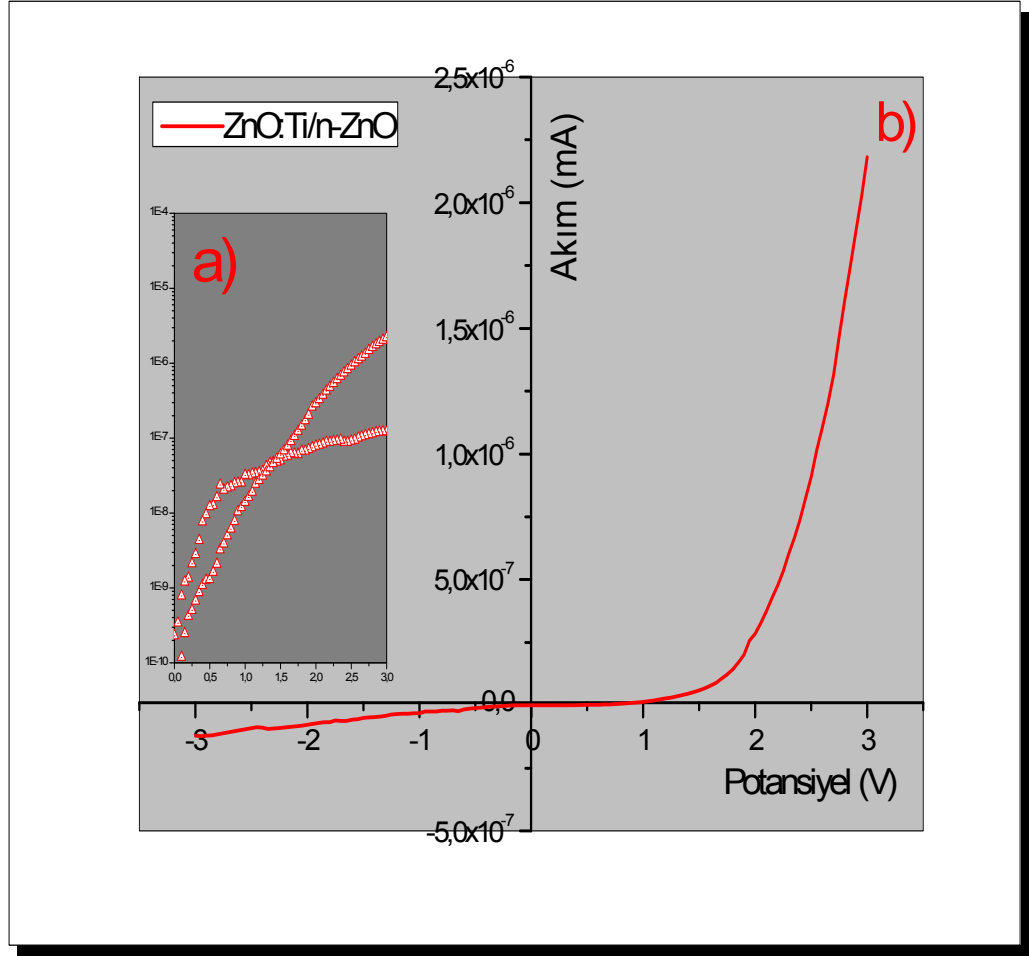
Çizelge 4.3. Homoeklemi oluşturan *n*-ZnO ince filmlere ait büyütmeye parametreleri

	Büyütme Potansiyeli(V)	Sıcaklık(⁰ C)	Çözelti(M)	Süre(s)	Altlık
<i>n</i> -ZnO	-1,2	100	X	3600	<i>p</i> -ZnO
	-1,2	100	X	3600	<i>p</i> -ZnO
	-1,2	100	X	3600	<i>p</i> -ZnO
	-1,2	100	X	3600	<i>p</i> -ZnO
	-1,2	100	X	3600	<i>p</i> -ZnO
	-1,2	100	X	3600	<i>p</i> -ZnO
	-1,2	100	X	3600	<i>p</i> -ZnO
	-1,2	100	X	3600	<i>p</i> -ZnO
	-1,2	100	X	3600	<i>p</i> -ZnO
	-1,2	100	X	3600	<i>p</i> -ZnO
	-1,2	100	X	3600	<i>p</i> -ZnO

Yukarıda verilen çizelgelerde X ile gösterilen çözeltiler 0,05M Zn(ClO₄)₂ ve 0,1M LiClO₄ kullanılarak hazırlanmıştır.

4.2.1. Homoeklemlerde Akım-Gerilim(I-V) ölçüm sonuçları

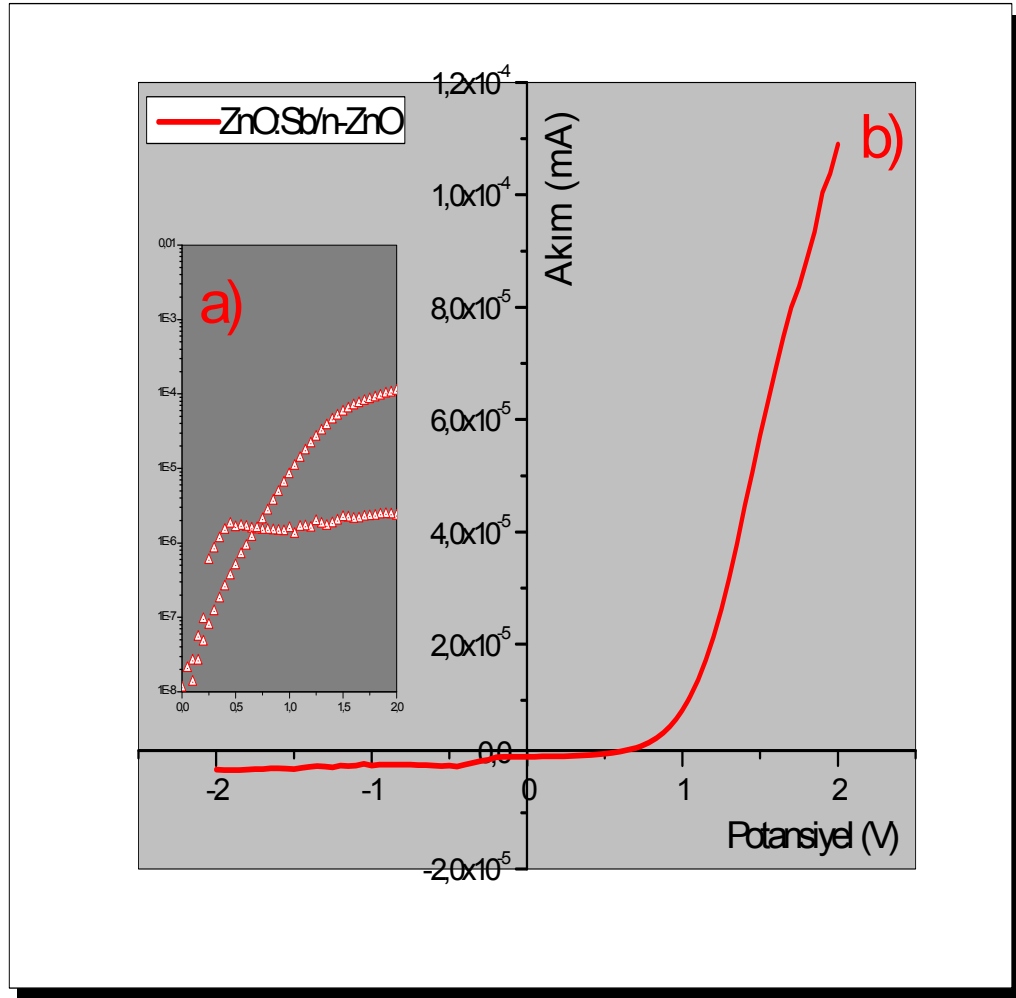
Ti/Sb/Na/Mg katkıları kullanılarak elde edilen homoeklemlerin *p-n* eklem akım-voltaj karakteristiği incelenmesi amacıyla her birinden I-V ölçümü alınmış ve aşağıda örnek grafikler verilmiştir. Tüm eklemlerde *p-n* eklem akım-voltaj karakteristiği görülmüştür.



Şekil 4.1. TiO_2 katkılı $p\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}$ homoekleme ait I-V grafiği

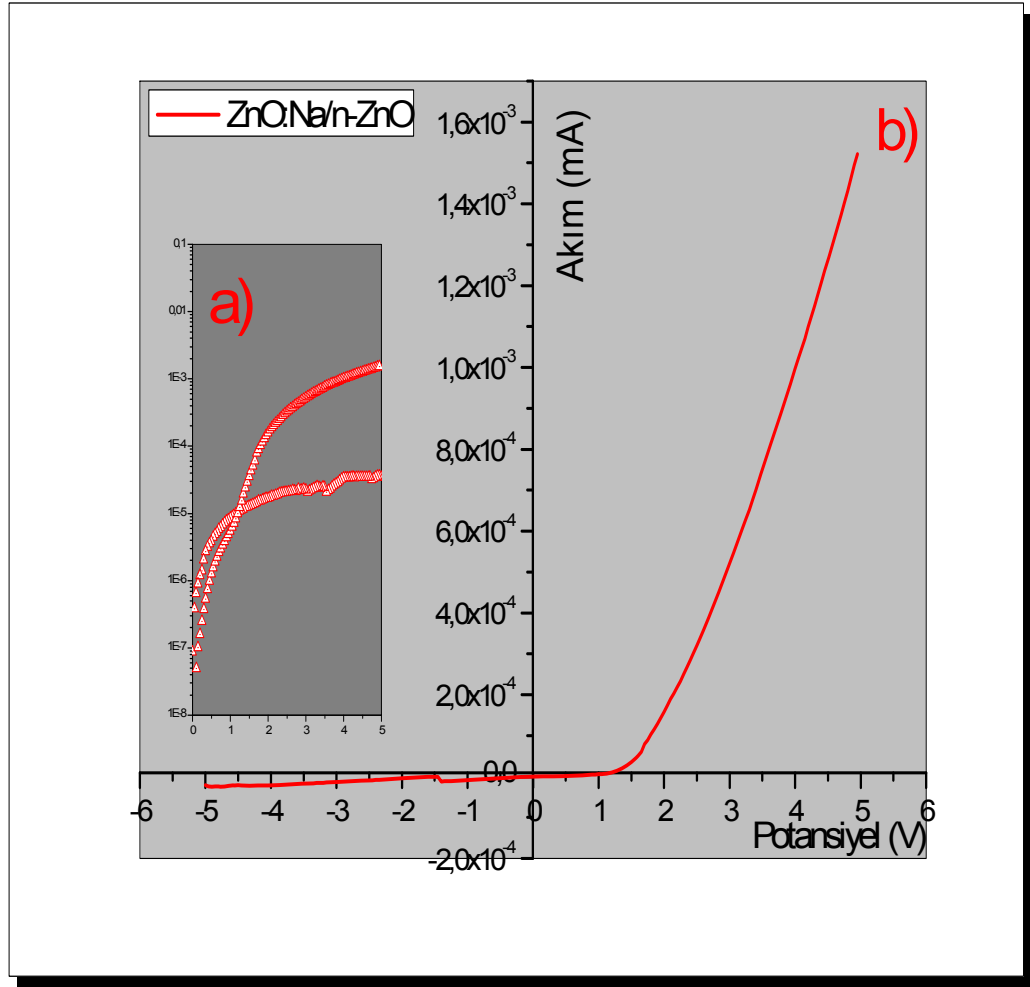
*a)Log-lin b)Lin-lin I-V grafiği.

TiO_2 katkılı $p\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}$ homoekleme ait akım-voltaj grafiği Şekil 4.1’de verilmiştir. Şekil 4.1’den $p\text{-n}$ eklemenin Log-lin I-V grafiğinden idealite faktörü 9.08, lin-lin grafiğinden turn-on potansiyeli 2,1 V olarak bulunmuştur.



Şekil 4.2. SbCl_3 katkılı $p\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}$ homoekleme ait I-V grafiği
 *a)Log-lin b)Lin-lin I-V grafiği.

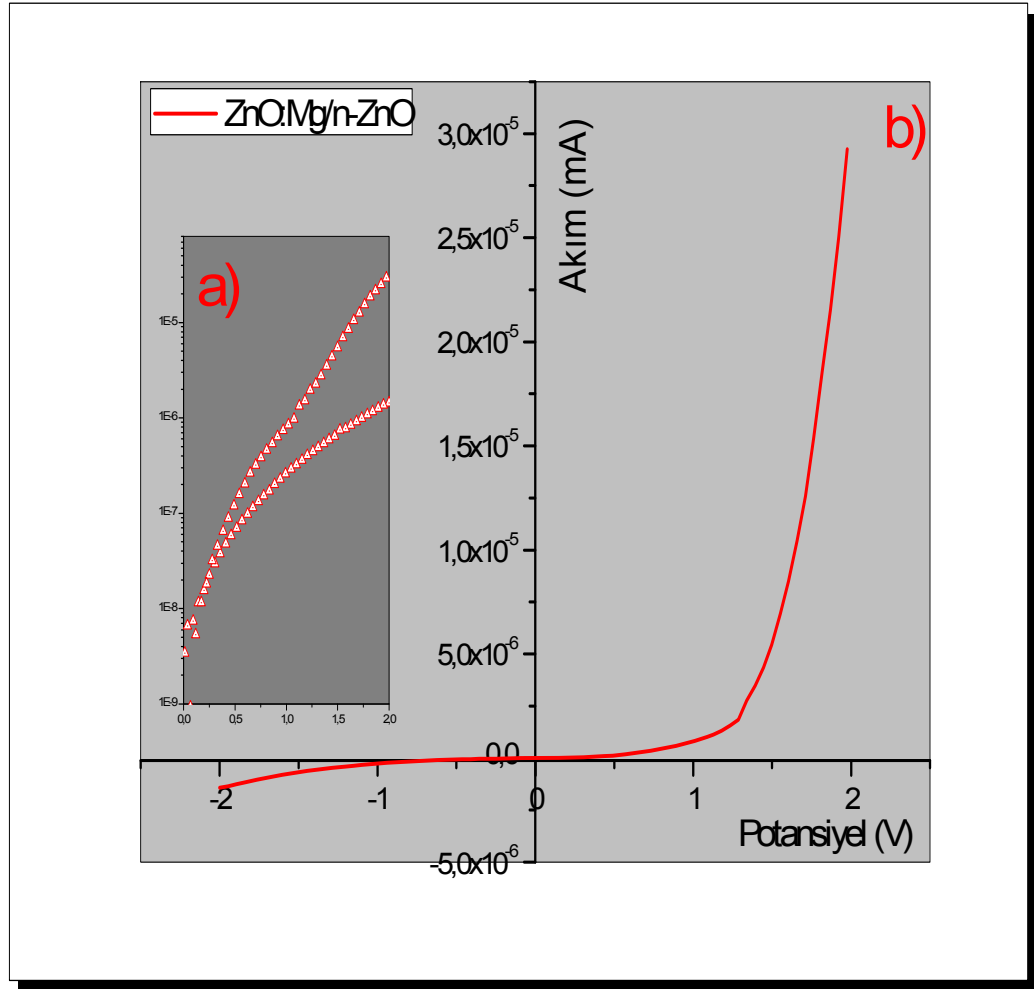
SbCl_3 katkılı $p\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}$ homoekleme ait akım-voltaj grafiği Şekil 4.2’de verilmiştir. Şekil 4.2’den $p\text{-n}$ eklemin Log-lin I-V grafiğinden idealite faktörü 6.32, lin-lin grafiğinden turn-on potansiyeli 1 V olarak bulunmuştur.



Şekil 4.3. NaN_3 katkılı $p\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}$ homoekleme ait I-V grafiği

*a)Log-lin b)Lin-lin I-V grafiği.

NaN_3 katkılı $p\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}$ homoekleme ait akım-voltaj grafiği Şekil 4.3'de verilmiştir. Şekil 4.3'den $p\text{-n}$ eklemin Log-lin I-V grafiğinden idealite faktörü 7.93, lin-lin grafiğinden turn-on potansiyeli 1,8 V olarak bulunmuştur.



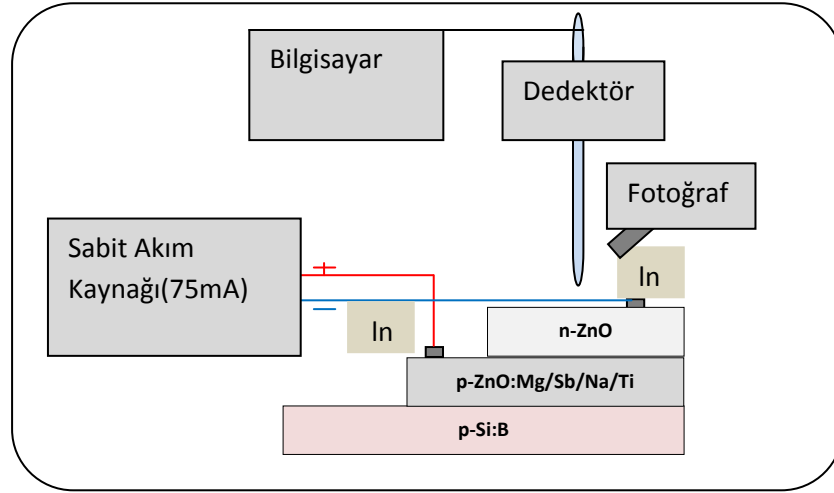
Şekil 4.4. MgCl_2 katkılı $p\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}$ homoekleme ait I-V grafiği

*a)Log-lin b)Lin-lin I-V grafiği.

MgCl_2 katkılı $p\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}$ homoekleme ait akım-voltaj grafiği Şekil 4.4'de verilmiştir. Şekil 4.4'den $p\text{-n}$ eklemin Log-lin I-V grafiğinden idealite faktörü 4.75, lin-lin grafiğinden turn-on potansiyeli 1,48 V olarak bulunmuştur.

4.2.2. Homoeklemlerde elektrolüminesans ölçüm sonuçları

Aşağıdaki şematik gösterim lüminesans ölçümlerinin alınışını göstermektedir. Aşağıda verilen elektrolüminesans grafiklerinin üst kısmında ölçüm esnasında numunenin üstten çekilmiş fotoğrafı verilmiştir. Ayrıca elektrokimyasal yöntemle büyütülen filmlerin kalınlıkları büyüme sürecinde elde edilen zamana bağlı akım-yük (I-C) grafiğindeki değişim kullanılarak hesaplandı. Bu hesaplamada altlık malzemenin yüzey alanı $1,5\text{cm}^2$ olarak alınmıştır.



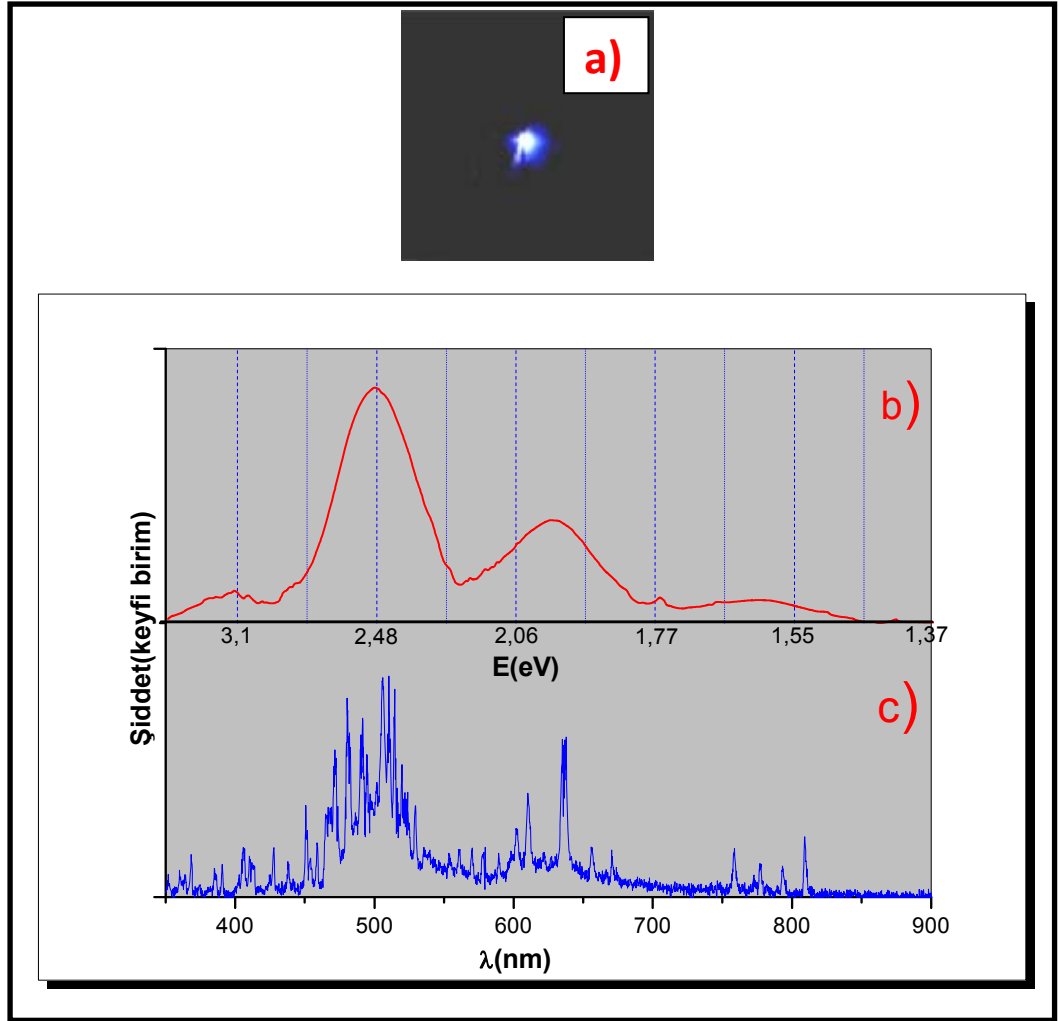
Şekil 4.5. Elektrolüminesans ölçümlerin alınışının şematik gösterimi

4.2.2.a. MgCl_2 katkılı $p\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}$ homoeklemler

Aşağıda oda sıcaklığında (300K) elektrolüminesans özelliği incelenen MgCl_2 katkılı $p\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}$ homoeklemlere ait film kalınlıkları ve lüminesans grafiği dalgaboyu(λ)-şiddet şeklinde verilmiştir. 0,001M MgCl_2 katkılı $p\text{-ZnO}$ film elde edilemediğinden homoeklem oluşturulamamış ve Çizelge 4.4'de '-' ile belirtilmiştir.

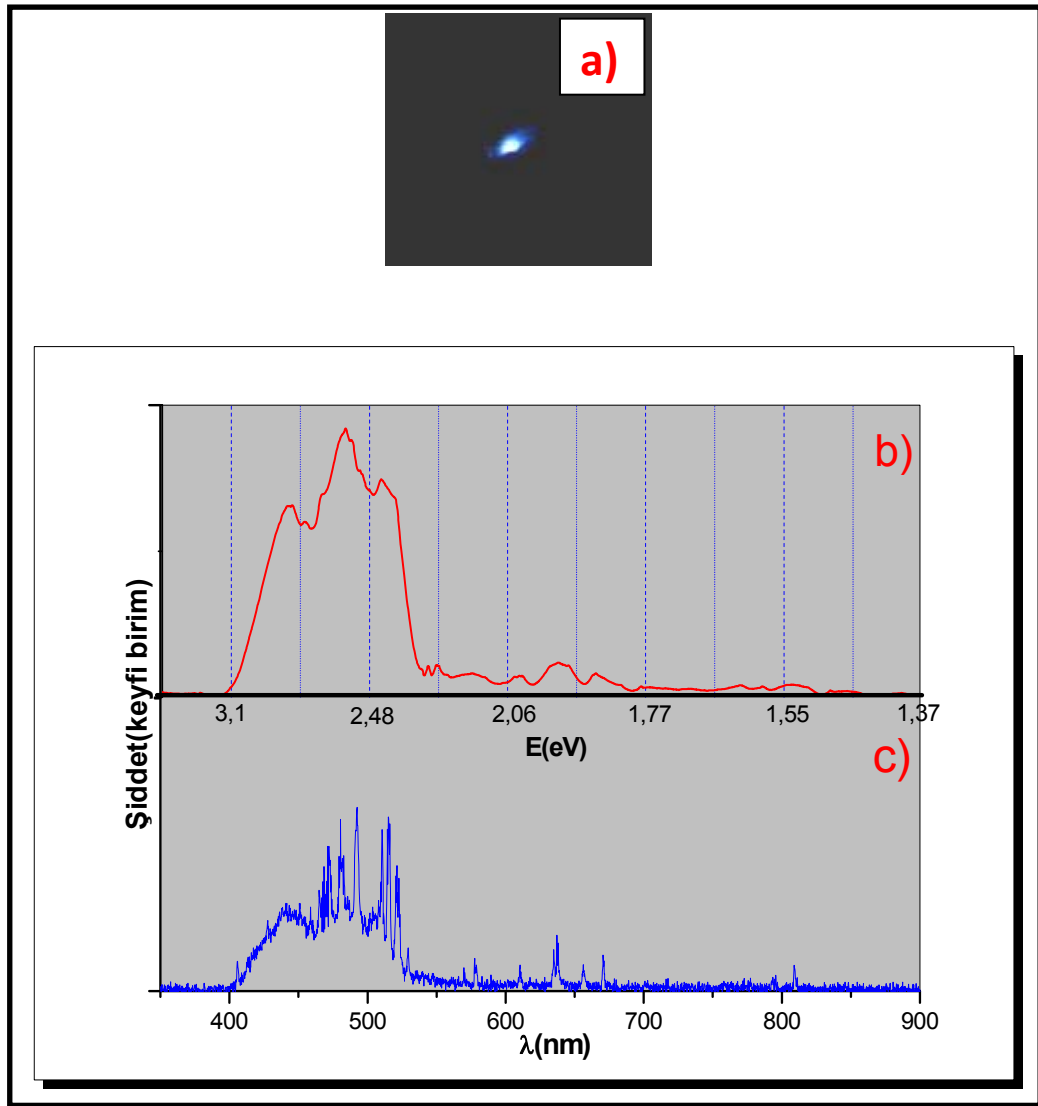
Çizelge 4.4. Homoeklemi oluşturan *p*-tipi ve *n*-tipi ZnO filmlerim kalınlıkları.

	Homoeklemi oluşturan p-tipi ve n-tipi ZnO filmlerim kalınlıkları		
	0,001M MgCl ₂	0,003M MgCl ₂	0,005M MgCl ₂
<i>p</i> -ZnO	-	8,9x10 ³ nm	1,04x10 ⁴ nm
<i>n</i> -ZnO	-	5,6x10 ³ nm	2,08x10 ³ nm



Şekil 4.6. 0,003M MgCl₂ katkılı *p*-ZnO/*n*-ZnO homoekleme ait EL grafiği
a) elektrolüminesansın fotoğrafı, b) normalize edilmiş EL ((eV)-şiddet) grafiği ve c) EL ((λ)-şiddet) grafiği.

Şekil 4.5.'deki grafik $p\text{-ZnO:Mg}_{0,003}/n\text{-ZnO}$ homoeklemine ait oda sıcaklığı elektrolüminesans sonucunu temsil etmektedir. Grafikten açıkça görüldüğü gibi 490nm civarında yoğun bir mavi emisyon görülmektedir. Bunun yanı sıra 350-400nm civarı düşük şiddette UV-mor, 640nm civarında şiddetli kırmızı bant lüminesansı ve 775nm civarında IR emisyon görülmektedir.



Şekil 4.7. 0,005M MgCl_2 katkılı $p\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}$ homoekleme ait EL grafiği
a) elektrolüminesansın fotoğrafı, b) normalize edilmiş EL ((eV)-şiddet) grafiği ve c) EL ((λ)-şiddet) grafiği.

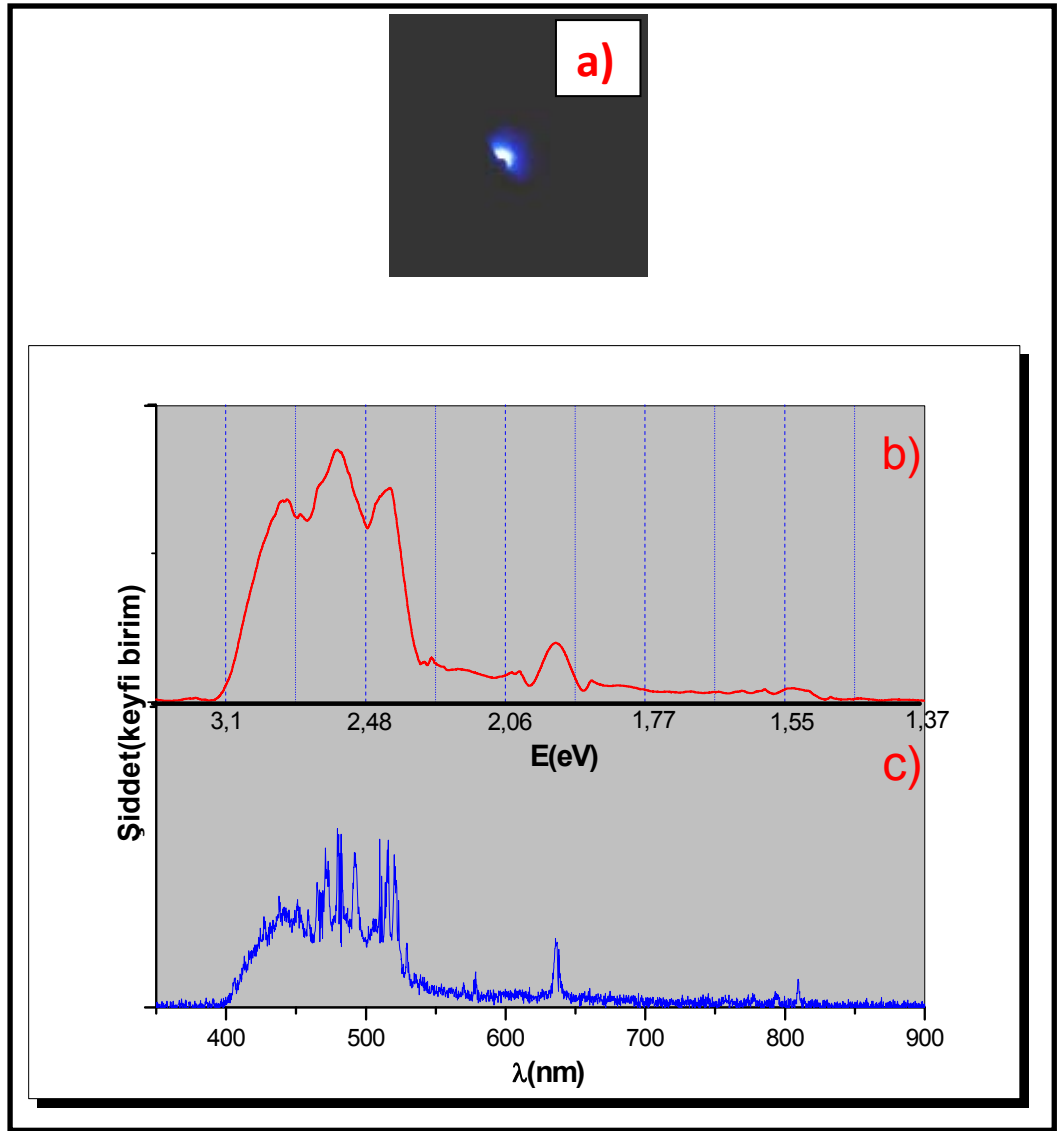
Şekil 4.6.'da ise $p\text{-ZnO:Mg}_{0,005}/n\text{-ZnO}$ homoeklemine ait oda sıcaklığı elektrolüminesans sonucu verilmiştir. Burada da 480nm civarında yoğun bir mavi emisyon görülmekle beraber $p\text{-ZnO:Mg}_{0,003}/n\text{-ZnO}$ homoeklemde görülen UV emisyon piki görülmemektedir. Ayrıca katkı molaritesinin arttırılması sonucu kırmızı ve IR emisyon şiddetinde gözle görülür bir azalma meydana gelmiştir.

4.2.2.b. NaN_3 katkılı $p\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}$ homoeklem

Aşağıda oda sıcaklığında (300K) elektrolüminesans özelliği incelenen NaN_3 katkılı $p\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}$ homoeklemlere ait film kalınlıkları ve lüminesans grafiği verilmiştir. Burada üç molarite değerinde $p\text{-ZnO}$ ince filmler büyütülebilmektedir.

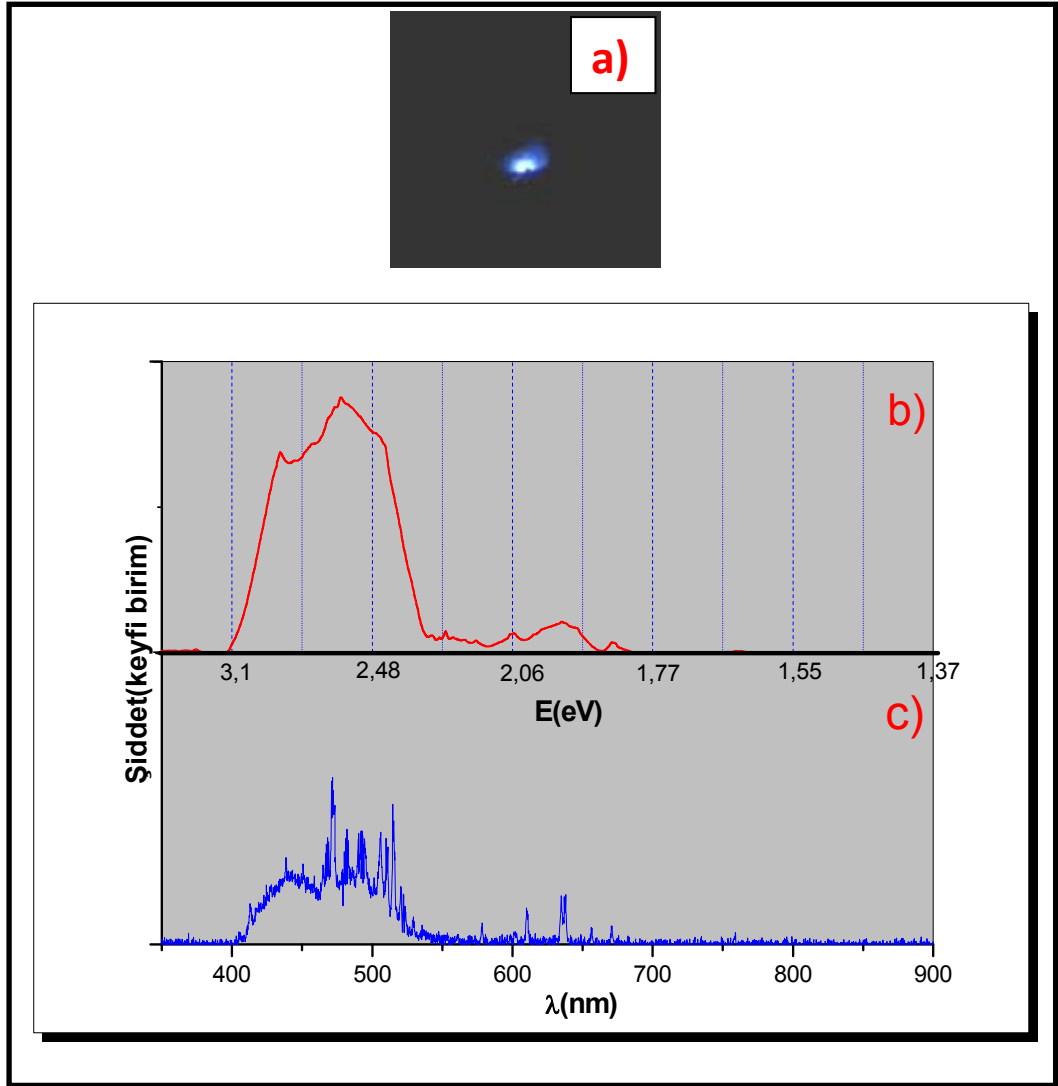
Çizelge 4.5. Homoeklemi oluşturan p -tipi ve n -tipi ZnO filmlerim kalınlıkları.

	Homoeklemi oluşturan p -tipi ve n -tipi ZnO filmlerim kalınlıkları		
	0,001M NaN_3	0,003M NaN_3	0,005M NaN_3
$p\text{-ZnO}$	$1,85 \times 10^4 \text{nm}$	$2,3 \times 10^4 \text{nm}$	$2,96 \times 10^4 \text{nm}$
$n\text{-ZnO}$	$2,59 \times 10^2 \text{nm}$	$5,5 \times 10^3 \text{nm}$	$7,05 \times 10^3 \text{nm}$



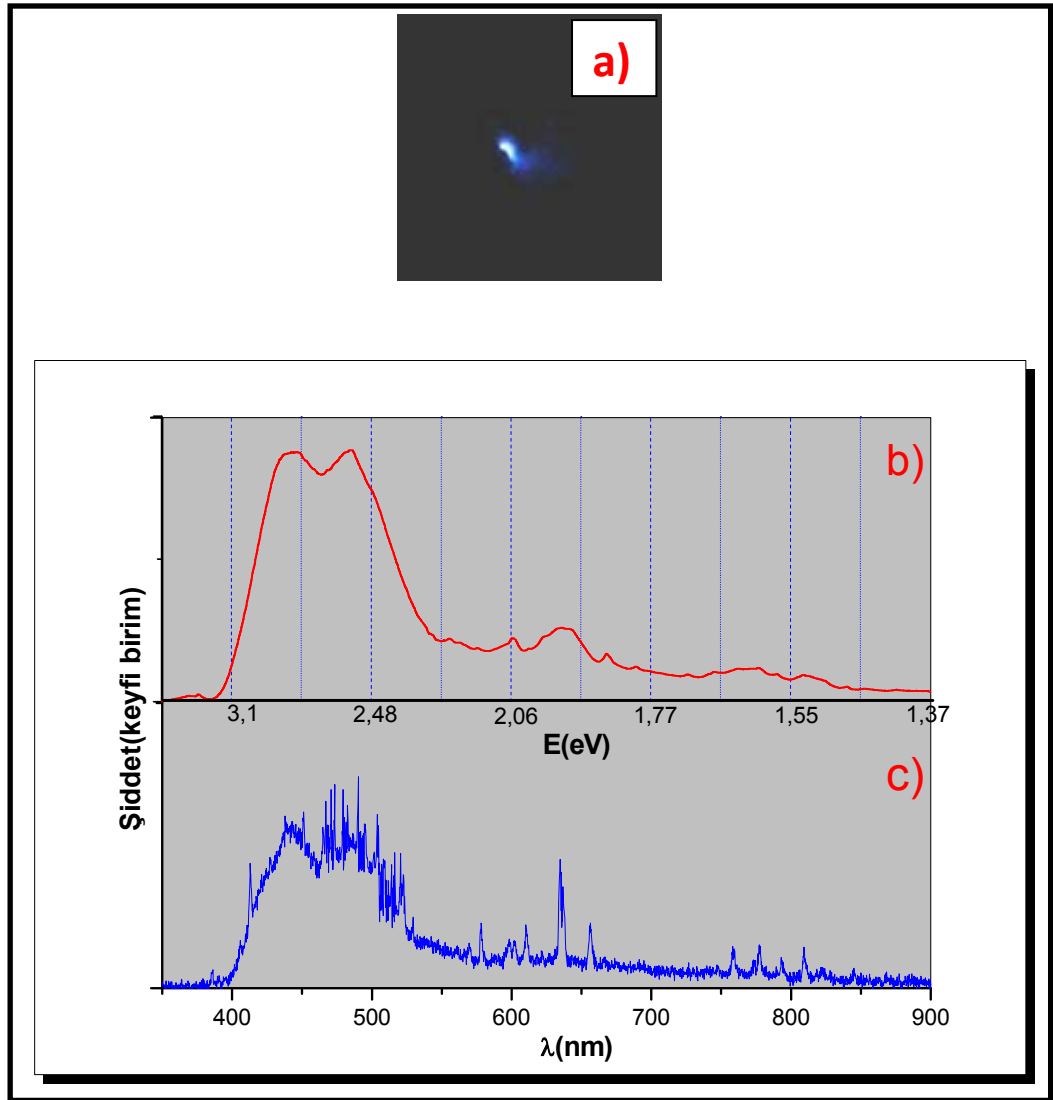
Şekil 4.8. 0,001M NaN_3 katkılı $p\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}$ homoekleme ait EL grafiği

*a) elektrolüminesansın fotoğrafı, b) normalize edilmiş EL ((eV)-şiddet) grafiği ve c) EL ((λ)-şiddet) grafiği.



Şekil 4.9. 0,003M NaN_3 katkılı $p\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}$ homoelektrode ait EL grafiği

*a) elektrolüminesansın fotoğrafı, b) normalize edilmiş EL ((eV)-şiddet) grafiği ve c) EL ((λ)-şiddet) grafiği.



Şekil 4.10. 0,005M NaN₃ katkılı *p*-ZnO/*n*-ZnO homoekleme ait EL grafiği

*a) elektrolüminesansın fotoğrafı, b) normalize edilmiş EL ((eV)-şiddet) grafiği ve c) EL ((λ)-şiddet) grafiği.

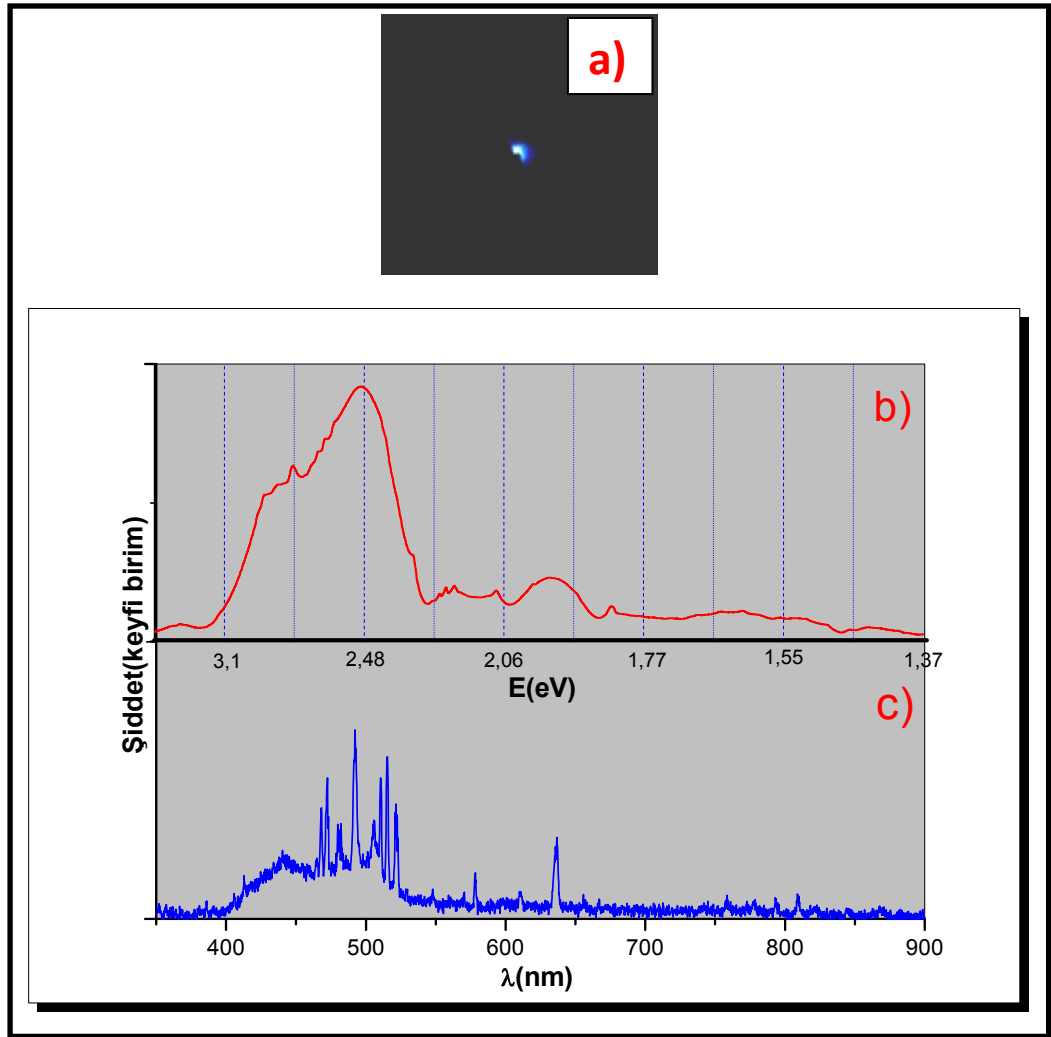
Mg katkılı homoeklemlerle karşılaştırıldığında Na katkılı homoeklemlerde mavi emisyon şiddetinde artış görülmüştür. Ayrıca 400-500 nm arasında yayvan emisyon aralığı da artmıştır. NaN₃ katkılı *p*-ZnO/*n*-ZnO homoeklemlere ait lüminesans şiddetinin katkı molaritesi ile orantılı olarak arttığı görülmektedir. Burada katkı atomlarının özellikle 400-500nm aralığındaki emisyonu etkilediği görülmektedir.

4.2.2.c. SbCl₃ katkılı *p*-ZnO/*n*-ZnO homoelektrik

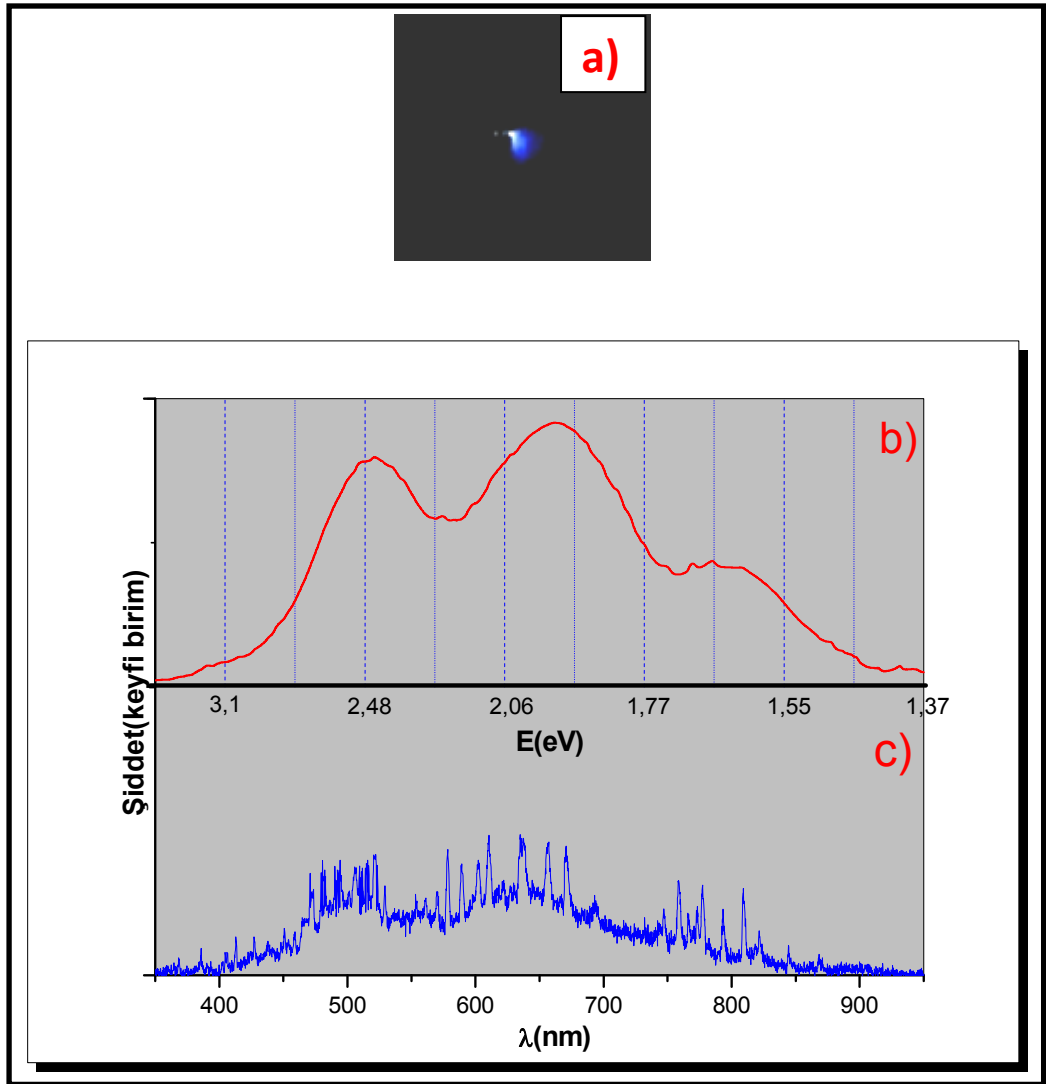
Aşağıda oda sıcaklığında (300K) elektrolüminesans özelliği incelenen SbCl₃ katkılı *p*-ZnO/*n*-ZnO homoelektriklere ait film kalınlıkları ve lüminesans grafiği verilmiştir. Bu deneysel çalışmada da üç molarite değerinde *p*-ZnO ince filmler büyütülebilmektedir.

Çizelge 4.6. Homoelektrik oluşturan *p*-tipi ve *n*-tipi ZnO filmlerin kalınlıkları.

	Homoelektrik oluşturan <i>p</i> -tipi ve <i>n</i> -tipi ZnO filmlerin kalınlıkları		
	0,001M SbCl ₃	0,003M SbCl ₃	0,005M SbCl ₃
<i>p</i> -ZnO	1,85x10 ⁴ nm	2,59x10 ⁴ nm	2,78x10 ⁴ nm
<i>n</i> -ZnO	9,7x10 ² nm	3,34x10 ³ nm	1,48x10 ³ nm

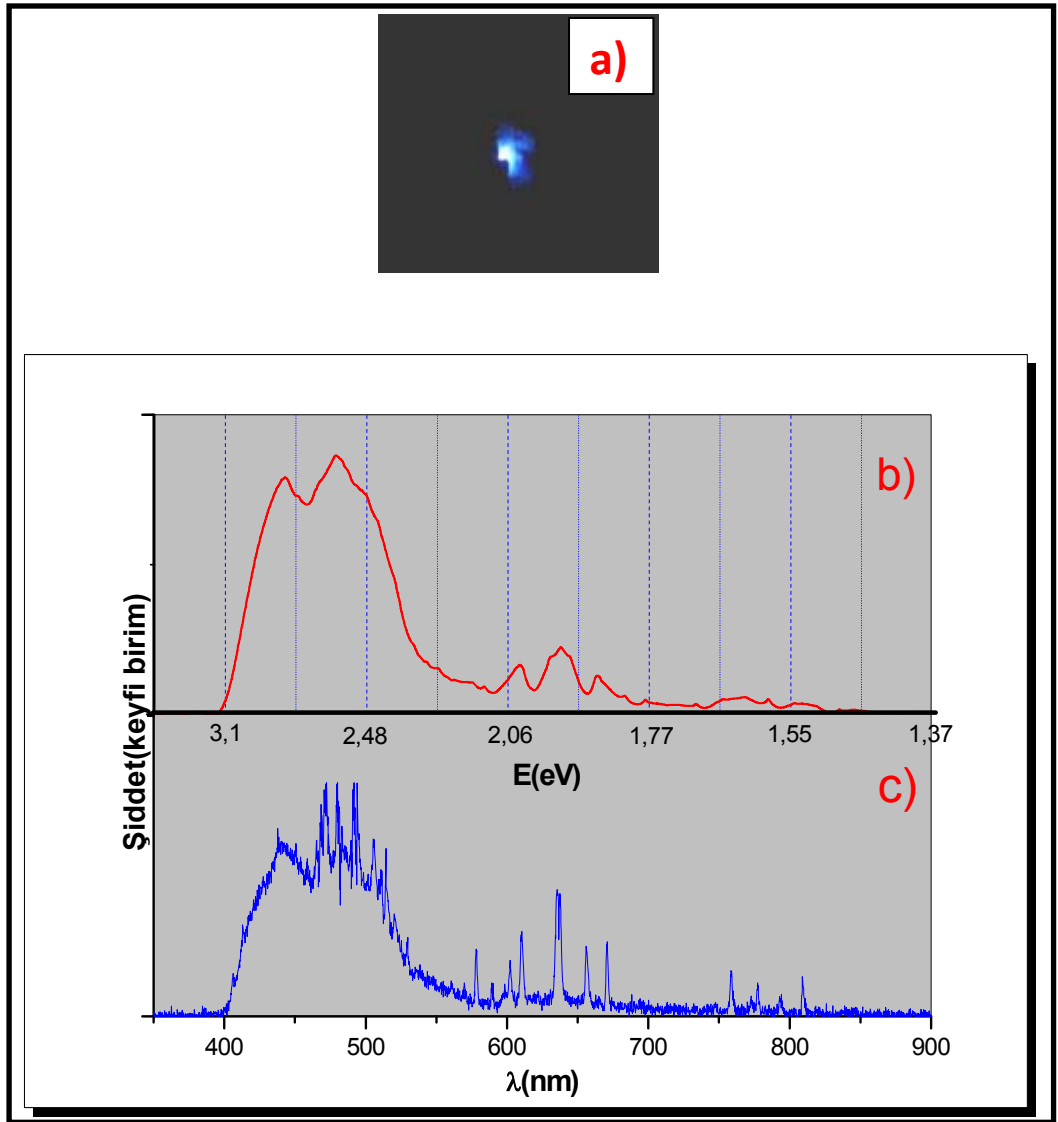


Şekil 4.11. 0,001M SbCl_3 katkılı $p\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}$ homoekleme ait EL grafiği
a) elektrolüminesansın fotoğrafı, b) normalize edilmiş EL ((eV)-şiddet) grafiği ve c) EL ((λ)-şiddet) grafiği.



Şekil 4.12. 0,003M SbCl_3 katkılı $p\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}$ homoekleme ait EL grafiği

*a) elektrolüminesansın fotoğrafı, b) normalize edilmiş EL ((eV)-şiddet) grafiği ve c) EL ((λ)-şiddet) grafiği.



Şekil 4.13. 0,005M SbCl_3 katkılı $p\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}$ homoelektrode ait EL grafiği

*a) elektrolüminesansın fotoğrafı, b) normalize edilmiş EL ((λ)-şiddet) grafiği ve c) EL ((λ)-şiddet) grafiği.

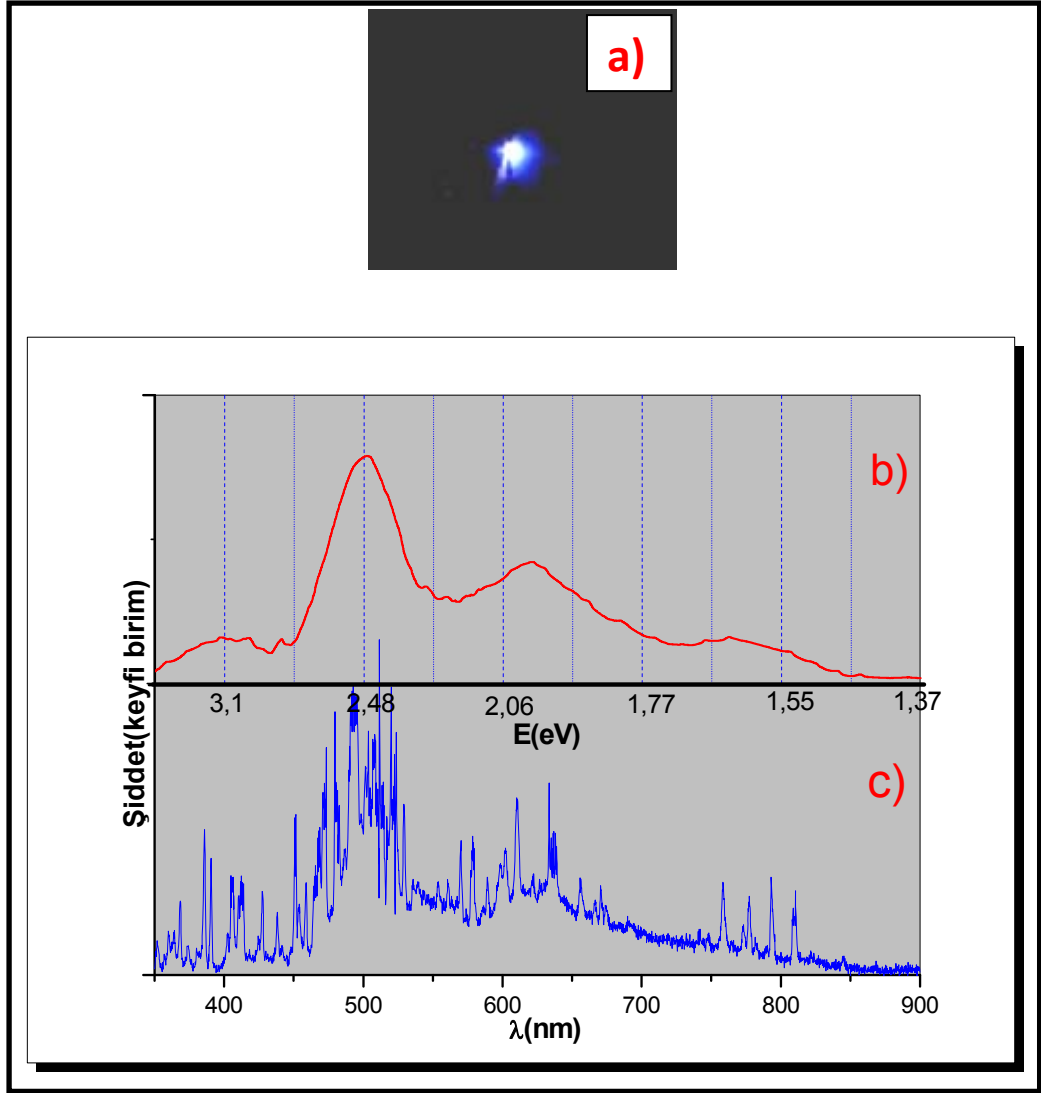
Yukarıdaki SbCl_3 katkılı $p\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}$ homoelektrode ait elektrolüminesans grafiklerinden yeşil ve kırmızı bant lüminesansına kayan ve şiddette ciddi bir artışın meydana geldiği bir emisyon görülmektedir. 0,003M SbCl_3 katkılı $p\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}$ homoelektrode tüm görünür bölge ve IR'ye kadar kayan yayvan bir emisyon görülmektedir. Molarite değerinin değişimi ile emisyon baskın pikler vermiştir.

4.2.2.d. TiO₂ katkılı *p*-ZnO/*n*-ZnO homoelektrikler

Aşağıda oda sıcaklığında (300K) elektrolüminesans özelliği incelenen SbCl₃ katkılı *p*-ZnO/*n*-ZnO homoelektriklere ait film kalınlıkları ve lüminesans grafiği verilmiştir. TiO₂ katkılama da 0.001M TiO₂ katkılı *p*-ZnO ince film elde edilememiştir.

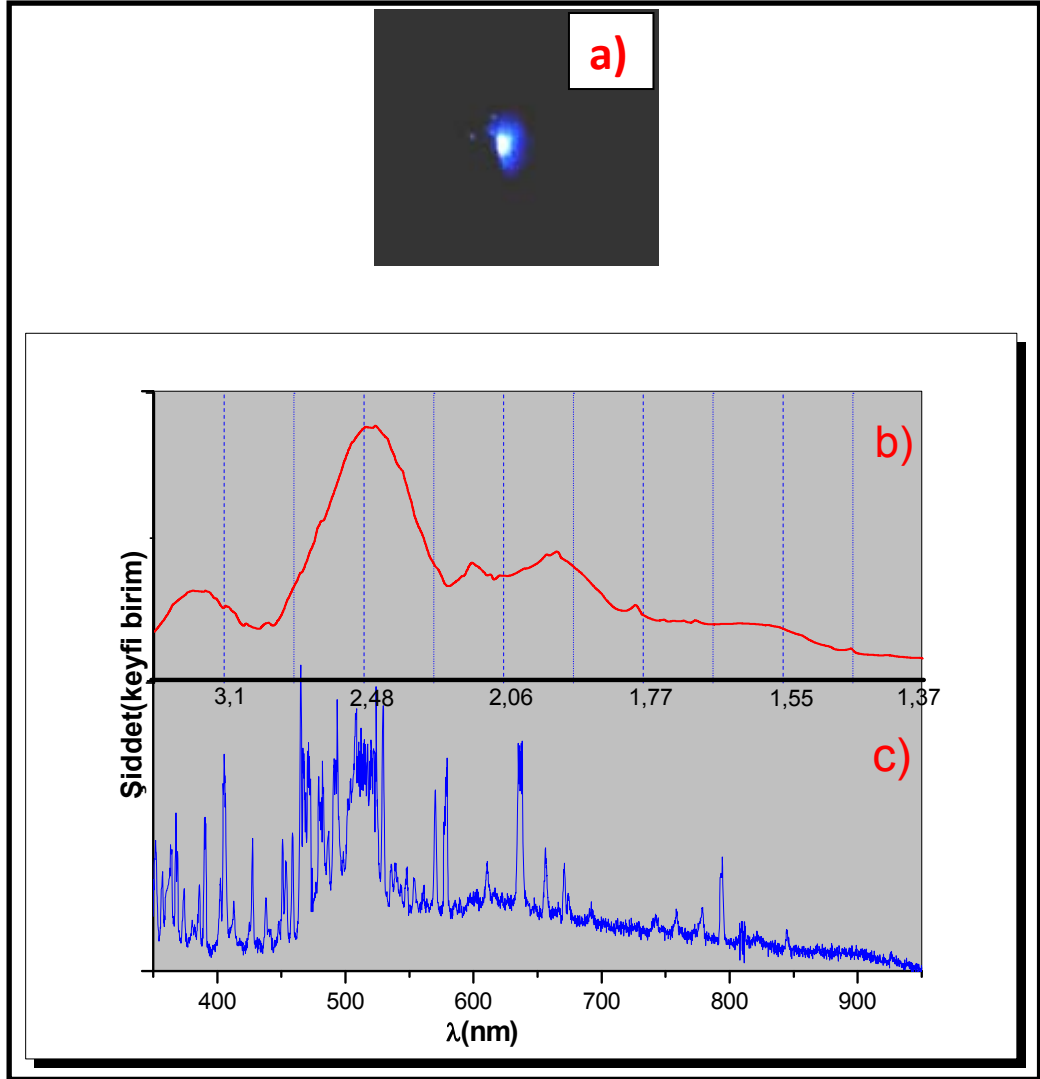
Çizelge 4.7. Homoelektrik oluşturan *p*-tipi ve *n*-tipi ZnO filmlerin kalınlıkları.

	Homoelektrik oluşturan <i>p</i> -tipi ve <i>n</i> -tipi ZnO filmlerin kalınlıkları		
	0,001M TiO ₂	0,003M TiO ₂	0,005M TiO ₂
<i>p</i> -ZnO	-	2,52x10 ⁴ nm	1,18x10 ⁴ nm
<i>n</i> -ZnO	-	1,18x10 ³ nm	7,42x10 ² nm



Şekil 4.14. 0,003M TiO_2 katkılı $p\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}$ homoekleme ait EL grafiği

*a) elektrolüminesansın fotoğrafı, b) normalize edilmiş EL((eV)-şiddet) grafiği ve c) EL ((λ)-şiddet) grafiği.



Şekil 4.15. 0,005M TiO₂ katkılı *p*-ZnO/*n*-ZnO homoeleme ait EL grafiği

*a) elektrolüminesansın fotoğrafı, b) normalize edilmiş EL((eV)-şiddet) grafiği ve c) EL ((λ)-şiddet) grafiği.

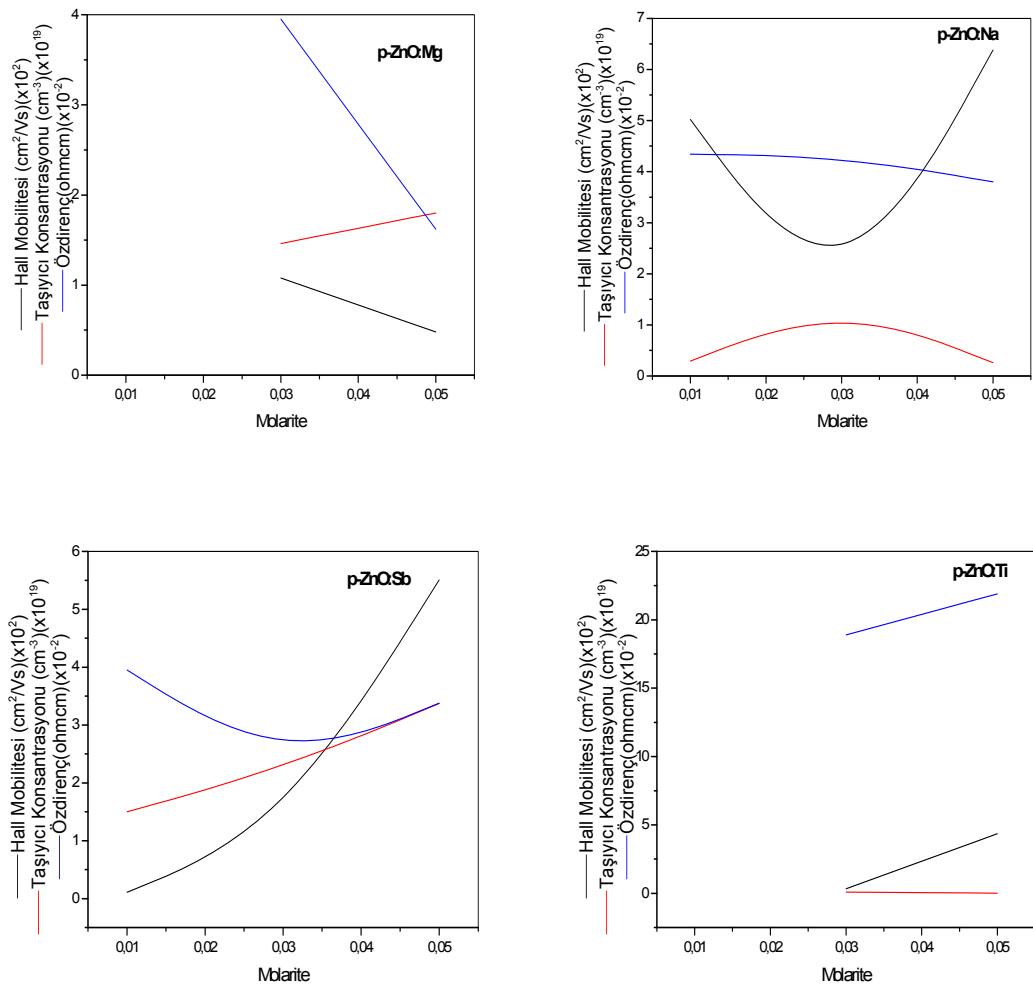
0.001M TiO₂ katkılı *p*-ZnO ince film elde edilemediğinden elektrolüminesans özelliği araştırılamamıştır. Diğer katkılı homoelemlerde gözlenen tüm emisyon bantları görülmekle beraber 375nm civarında UV emisyon şiddeti diğer emisyon şiddetleriyle kıyaslanabilir mertebededir. Katkı molaritesindeki artış ile emisyonun UV bölgeye doğru kaydığı görülmektedir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu bölümde elektrokimyasal büyütme tekniği ile elde edilen ZnO homoeklemlerin elektriksel ve EL özellikleri tartışılmıştır.

5.1. Hall ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesi

Farklı katkılarla elde edilen *p*-ZnO ince filmlere ait Hall ölçüm sonuçlarının molarite değerine karşılık çizilmiş grafikleri aşağıdaki verilmiştir.



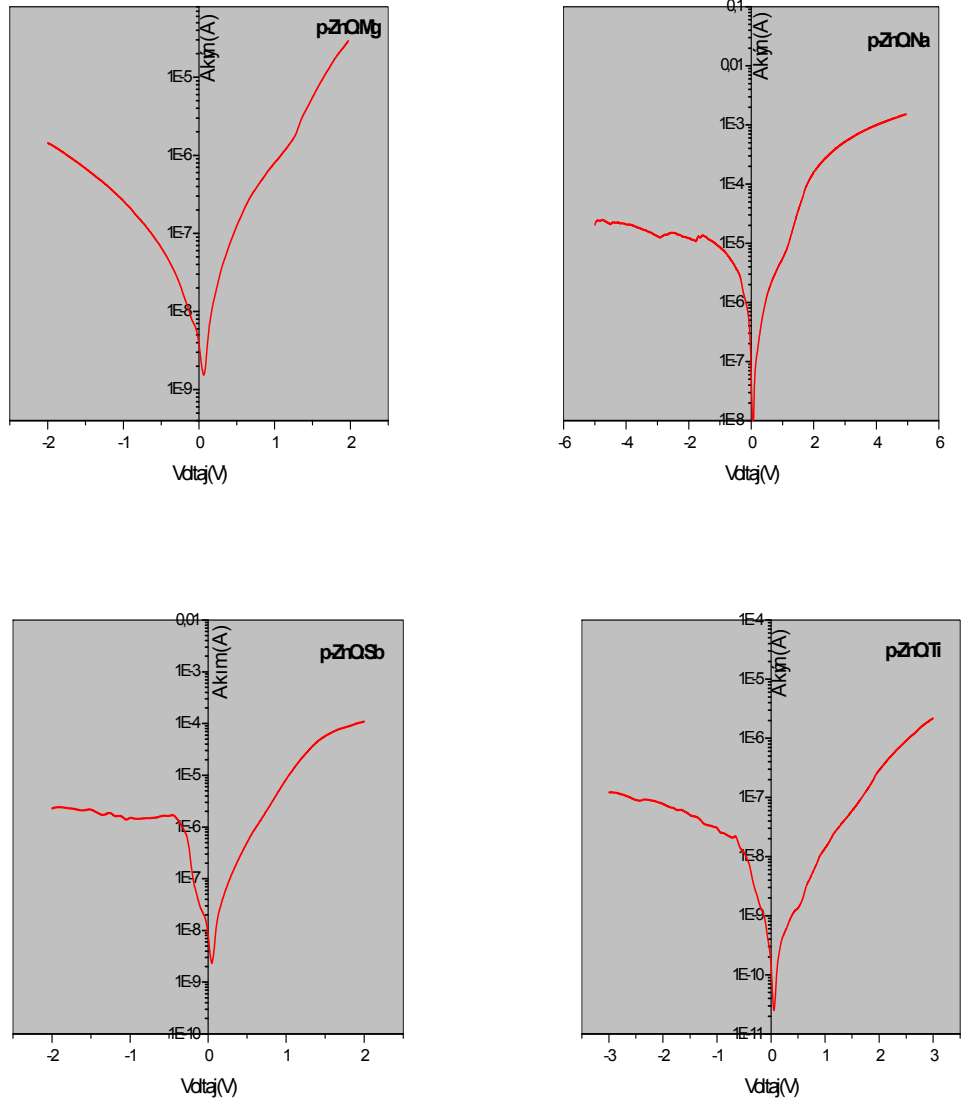
Şekil 5.1. *p*-ZnO:Mg/Na/Sb/Ti ince filmlere ait molarite-Hall Mobilitesi/Taşıyıcı Konsantrasyonu/Özdirenç grafikleri

Yukarıdaki p -ZnO:Mg ince filme ait molarite-Hall ölçüm sonuçları ele alındığında artan molarite değeriyle taşıyıcı konsantrasyonunda artma olmuştur. Bununla birlikte mobilite ve özdirenç de hızlı bir düşüş görülmektedir. p -ZnO:Na ince filme ait molarite-Hall ölçüm sonuçları ele alınırsa eksponansiyel bir değişim görülmektedir. Eksponansiyel artan molarite değerine karşın taşıyıcı konsantrasyonunda ve özdirenç de önemli bir değişim görülmemektedir. p -ZnO:Sb ince filme ait molarite-Hall ölçüm sonuçları ele alındığında artan molarite değeriyle mobilitenin hızla arttığı açıkça görülmektedir. Aynı zamanda taşıyıcı konsantrasyonu artmış ve özdirençte düşüş olmuştur. p -ZnO:Ti ince filme ait molarite-Hall ölçüm sonuçları ele alındığında ise artan molarite değeriyle taşıyıcı konsantrasyonunda kayda değer bir değişim olmazken, mobilite ve özdirençte artma görülmektedir. Bu değişimler göz önüne alınırsa, molarite değerinin özellikle mobilite olmak üzere Hall Mobilitesi/Taşıyıcı Konsantrasyonu/Özdirenç üçlüsü üzerinde etkili olduğunu söyleyebiliriz. Hall ölçüm sonuçlarından en yüksek mobilite ve en düşük direnç Na ve Mg katkılı ZnO filmlerinde gözlenmiştir. Bunun sebebi Na ve Mg atomlarının iyonik yarıçaplarının Sb ve Ti'ye göre küçük olması dolayısıyla, taşıyıcıların potansiyel engeller tarafından daha az saçılmasına atfedilebilir. Böylece taşıyıcılar fazla saçılmaya uğramadan hareket edebilirler. Literatürde katkılama yapılmasına rağmen n -tipi iletkenlik gösteren ZnO filmler mevcuttur (Tüzemen *et al.*, 2008). Bu tez çalışmasında, katkılama sonucu ZnO ince filmlerin hepsinin p -tipi olduğu belirlenmiştir. ZnO materyalinin tip değiştirmesi için donör olarak davranan kusurların azalması gerekir. Bu materyalde donör olarak davranan kusurlara Zn arayer atomları (Zn_i) ve O boşlukları (V_o) örnek olarak verilebilir. Bu yüzden katkı atomlarının O örgü atomu yerine yerleşmesi veya Zn ara yer atom sayısını azaltmasıyla akseptör atomu olarak davranması beklenir. P -Si, p -GaAs, ve p -InP gibi iyi bilinen yarıiletkenlerle kıyaslandığında p -ZnO yarıiletkenlerin, genellikle düşük mobilite değerine sahip olduğu bilinmektedir. Bu tez çalışmasında elde edilen p -ZnO ince filmlerin mobilite değerleri $11-638 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ arasında olup, literatürde rapor edilmiş en yüksek mobilite değeri $155 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ dir (Gür *et al.*, 2009).

Sonuç olarak kullanılan elektrokimyasal büyütme tekniği ile kaliteli katkılama yapılmış ve yarıiletkenin tipi kontrol edilmiştir.

5.2. Akım-Voltaj ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesi

Aşağıda farklı katkılarla elde edilen p/n -ZnO homoelekmanların I-V karakteristiğini gösteren akım-voltaj(Log-Lin) grafikleri verilmiştir. Daha önce Lin-lin I-V grafiklerinden çalışma voltajını; p -ZnO:Ti/ n -ZnO için 2,1V, p -ZnO:Sb/ n -ZnO için 1V, p -ZnO:Na/ n -ZnO için 1,8V, p -ZnO:Mg/ n -ZnO için 1,48V ve Log-lin I-V grafiklerinden eklemenin kalitesinin bir ölçüsü olan idealite faktörü sırasıyla 9.08, 6.32, 7.93, 4.75 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.2. p -ZnO:Mg/Na/Sb/Ti ince filmlere ait Akım-Voltaj grafikleri

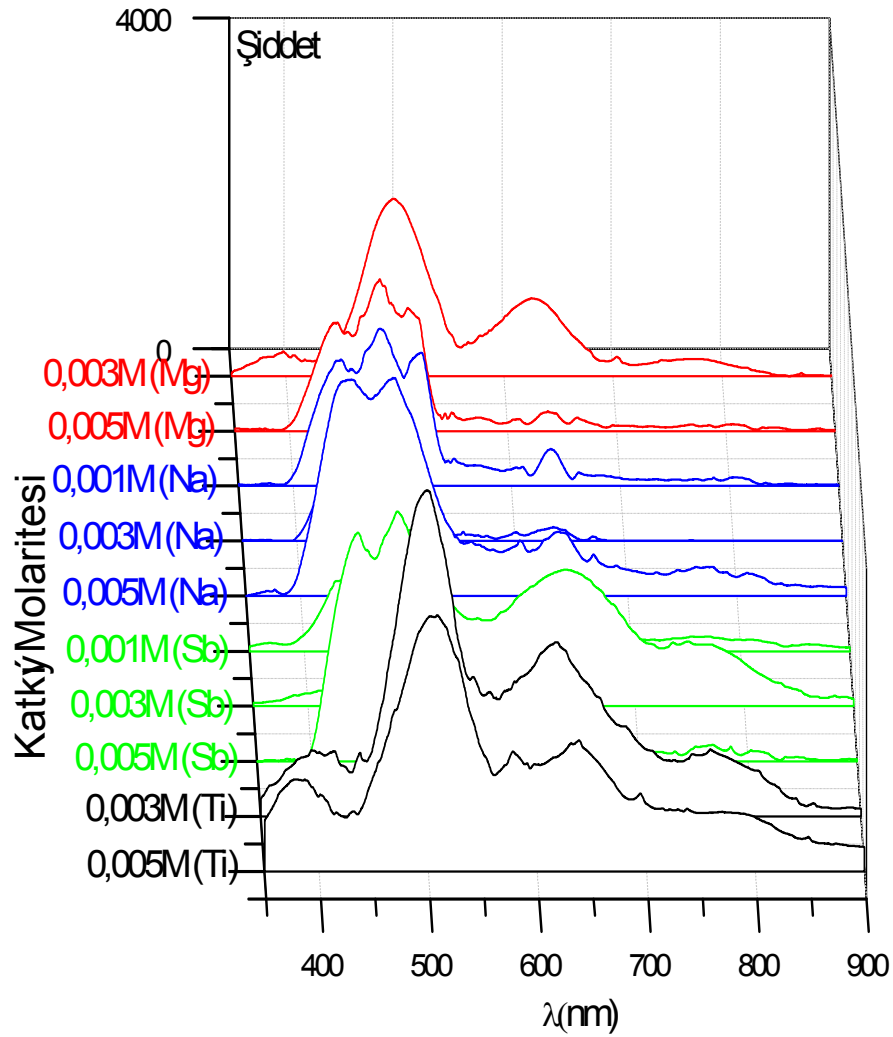
Homoeklemlere ait I-V(log-lin ve lin-lin) karakteristiklerine bakılacak olursa gözle görülür netlikte p-n eklem davranışı sergilemişlerdir. Bu sonuç literatürde yalnızca homoeklem elde edilmiş olmasının bir sonucu olarak değil, aynı zamanda *p*-ZnO filmlerin elde edildiğinin yani Hall ölçüm sonuçlarının son derece sağlıklı olduğunun bir sonucu olarak değerlendirilmektedir (Xiong *et al.*,2001). Çalışma voltajı birçok araştırmada ZnO bant aralığıyla (3,4eV) uyumlu yada daha büyük değerlerde rapor edilmiştir. Çalışma voltajının yüksek oluşu seri direncin büyük oluşuna, kontak ve *p*-tipi tabakadaki voltaj düşüşüne atfedilmiştir (Liu *et al.*,2007; Chu *et al.*, 2008). Bu çalışmada elde edilen çalışma voltajlarının değeri ise düşüktür. Dolayısıyla, elde edilen eklemlerin düşük seri dirence ve kaliteli kontak ve *p*-tipi tabakaya sahip olduğunu söyleyebiliriz (Tekmen *et al.*, 2010). I-V grafikleri ve Hall ölçüm sonucundaki yüksek mobilite-düşük direnç bu çıkarımı desteklemektedir.

p-ZnO:Mg/Na/Sb/Ti *p*-*n* eklemlerinin idealite faktörü sırasıyla 4.75, 7.93, 6.32, 9.08 olarak hesaplanmıştı. ZnO ince filmlerin yüksek idealite faktörünün genellikle yüksek rekombinasyondan kaynaklandığı bildirilmiştir (Wenckstern *et al.*,2003; Oh *et al.*, 2005). Yani, yüksek idealite değeri uzay yükü bölgesinde taşıyıcı rekombinasyonu, derin seviyelerle desteklenmiş tünelleme ve aygıt içinde parazitik doğrultma eklemleri gibi çoklu-akım taşıma mekanizmalarına atfedilmiştir (Lin *et al.*, 2008). Hesaplanan idealite değerleri ideal *p*-*n* eklem ($n=1-2$) ile karşılaştırıldığında büyük olmasına karşın birçok rapor edilmiş ZnO *p*-*n* eklemde gözlenen değerden küçüktür. Bunlara örnek olarak; 3-25 *p*-ZnO:As/*n*-ZnO ve 10-20 *n*-ZnO/*p*-(Zn,Mg)O:P homoeklemleri verilebilir (Lu *et al.*, 2006).

5.3. Elektrolüminesans ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesi

Aşağıda verilen grafik *n*-ZnO/*p*-ZnO:Mg/Na/Sb/Ti homoeklemlerin tümünü içeren oda sıcaklığı elektrolüminesans sonuçlarını göstermektedir. Uygulanan potansiyel altında eklemin her iki yanından çoğunluk taşıyıcıları iç potansiyel engelini aşar ve azınlık taşıyıcıların olduğu diğer tarafa geçerek kısmi azınlık taşıyıcı konsantrasyonunun normalden daha fazla olmasına sebep olurlar. Eklemden çok fazla azınlık taşıyıcı

difüzyonu yani çoğunluk taşıyıcıları ile rekombinasyonu foton emisyonuna sebep olur. Kısaca DC uygulama altında yerleşmiş elektronlar, holler ile ışımalı rekombinasyon oluşturur ve yayınlanmış bir foton meydana gelir. Işımalı rekombinasyon oluşumu bantlar arası geçişlere ve kirlilik rekombinasyon merkezlerine atfedilir (Pan *et al.*, 2006). Mevcut araştırmalarda 380 (3.25eV) dalgaboyu civarı emisyonların (UV) bant kenarı (NBE) emisyonuyla ve 400-800nm (3,1-1,55eV) (mavi-yeşil-sarı-kırmızı) dalgaboyu aralığındaki görünür emisyonun kusurlardan kaynaklanan ışımalı derin seviye (DL) emisyonuyla meydana geldiği rapor edilmiştir (Tüzemen *et al.*, 2006; Chu *et al.*, 2008).



Şekil 5.3. *p*-ZnO:Mg/Na/Sb/Ti ince filmlerin normalize EL ölçümüne ait (λ)-şiddet grafikleri

Kırmızı renkli $p\text{-ZnO:Mg}/n\text{-ZnO}$ eklemlere ait grafiklerden 0,001M Mg ye ait grafik 400nm civarı UV-mor ve 400-700nm görünür emisyon göstermiş olup bu emisyonlar sırasıyla elektron-hol direk banddan banda rekombinasyon merkezli emisyon ve sığ donor-akseptör çifti (DAP) oluşumuna atfedilmiştir. Düşük şiddetli UV emisyon düşük ışımalı rekombinasyon verimi, derin seviye (DL) tuzaklarının soğurma etkisi ve n-tipi tabakanın soğurma etkisi ile bağlantılıdır. Ayrıca eklem 480-550nm civarında yayvan bir mavi-yeşil emisyon göstermiştir. Bu emisyon, sığ donor-valans bandı, iletkenlik bandı-sığ akseptör seviye geçişleri (mavi) ve oksijen boşlukları (V_o) (Tüzemen *et al.*, 2007) ile bakır kirlilik atomlarından (yeşil) kaynaklanmaktadır. Daha önceki araştırmalarımızda yaptığımız büyütmelerde bakır atomlarının varlığını gösteren bir sonuç elde etmediğimizden burada yalnızca oksijen boşluklarını dikkate alıp, yeşil emisyonun oksijen boşluklarında kaynaklandığını söyleyebiliriz. 550-650nm aralığındaki emisyon ise sarı-kırmızı emisyonu karşılık gelip, literatürde sarı emisyon Li atomlarına atfedilirken, kırmızı emisyon yaklaşık 1,75eV değerinde enerjiye sahip kusurlardan kaynaklanmaktadır (Özgür *et al.*, 2005). Li atomlarına kaynak teşkil edebilecek LiClO_4 'ü büyütme işleminde hazırladığımız çözeltiye destekleyici elektrolit olarak kullandığımızı belirtmiştik. 0,003M Mg ye ait grafikte 480-550nm aralığındaki emisyon üç baskın emisyon pikine (mor-mavi-yeşil) ayrılmış ve 550-650nm aralığındaki emisyonda gözle görülür bir azalma meydana gelmiştir. Bu değişim göz önüne alındığında Mg'nin molarite değerinin artması derin seviye emisyonuna sebep olan kusurların azalmasına sebep olmuştur diyebiliriz. Shan *et al.* Mg katkı oranı arttırıldığında derin seviye emisyonunun azalma sebebini O ve Zn kusurlarının azalması olarak rapor etmiştir. Sonuç olarak Mg katkılanarak elde edilen homoeklemlerde oldukça iyi emisyon gözlenmiştir.

Mg katkılı homoeklemlerle karşılaştırıldığında Na katkılı homoeklemlerde UV-mor emisyon gözlenmemiştir. Mavi renkli $n\text{-ZnO}/p\text{-ZnO:Na}$ eklemlere ait grafiklerden 0,001M Na'ya ait emisyon 0,003M Mg ye ait emisyonlarla ortak olmakla beraber mavi ve kırmızı emisyon şiddetlerinde artış gözlenmiştir. Burada katkı atomlarının özellikle 400-500nm aralığındaki emisyonu etkilediği görülmektedir. Bu yüzden bu katkı atomlarının valans bandına yakın sığ akseptör seviyeleri oluşturduğunu ve bu

seviyelerin birbirine çok yakın olduğunu gösterir. Park *et al.* Na_{Zn} 'nin sıg akseptör olduğuna dikkat çekmiş ve Lee *et al.* eğer Na arayer atomları hidrojen tarafından zapt edilirlse, Na'nın sıg akseptör gibi davranabileceğini rapor etmiştir. Fakat Wardle *et al.* $\text{Na}_{\text{Zn}}\text{-Na}_i$, $\text{Na}_{\text{Zn}}\text{-H}$ ve $\text{Na}_{\text{Zn}}\text{-AX}$ (acceptor-bound exciton) gibi karmaşık yapıların p-tipi katkılamayı sınırlayabileceğini ve Serguei *et al.* Na arayer atomlarıyla ilişkilendirilmiş sıg donör davranışlarının varlığını belirtmiştir (Lin *et al.*, 2008). Bu bilgiler ışığında yaptığımız katkılamamanın genel olarak örgüde Na_{Zn} kusurlarıyla meydana geldiğini söyleyebiliriz. Katkı molaritesi 0.001'den 0.003M'ye çıkarıldığında emisyon piklerin zayıflayıp 550-650nm dalgaboyu aralığındaki emisyonun neredeyse yok olduğu görülmektedir. Yeşil lüminesansın azalması katkı atomlarıyla oksijen boşluklarının azalmasıyla açıklanabilir. Çünkü bazı katkı atomlarının oksijen boşluklarının yerine geçmiş olması muhtemeldir. Böylece yeşil bant lüminesansına sebep olan V_o konsantrasyonu ihmal edilebilecek seviyeye gelmiştir. Yayvan bandın sınırları bir önceki homoekleme göre daralmıştır. Zayıf sarı lüminesansın sebebinin Li atomları olduğunu söylemiştik. Katkı molaritesinin daha da artırılmasıyla V_o 'dan kaynaklanan yeşil lüminesans ortaya çıkmış, sarı-kırmızı emisyon güçlenmiş ve yayvan emisyon bandı tekrar genişlemiştir. Bu yayvanlık enerjileri birbirine yakın olan çok sayıdaki akseptör seviyesiyle açıklanabilir. Dolayısıyla, Mg katkılı ZnO filmlerden elde edilen lüminesanslar ile karşılaştırılabilir olması ve NaN_3 ile her katkı oranında p-ZnO/n-ZnO homoeblem elde edilebilmiş olması bir avantaj olarak değerlendirilebilir.

Yukarıdaki 0,001M SbCl_3 katkılı p-ZnO/n-ZnO homoekleme ait elektrolüminesans sonucundan baskın mavi bant emisyonunun yanında destekleyici mor emisyon pikinin varlığı gözlenmektedir. 490nm bant emisyonu genellikle gerçek kusurlara atfedilir (Chu *et al.*, 2008). 0,003M SbCl_3 katkılı p-ZnO/n-ZnO homoekleme ait elektrolüminesans sonucu göz önüne alındığında yeşil-sarı-kırmızı derin seviye emisyonunda ciddi bir artma olduğu görülmektedir. 2,45eV (yeşil) enerjili emisyonun oksijen boşluklarından (V_o) kaynaklandığını söylemiştik. Hazırlanan çözeltinin oksijence zengin oluşu bu emisyonun varlığını doğal kılmaktadır. Bu emisyon mekanizması; iletkenlik bandı yakınında yerleşmiş V_o 'nun donör seviyesinden valans bandına (D-h-tipi rekombinasyon), V_o yada diğer donör seviyelerinden derin V_{Zn} akseptör seviyelerine

(DAP) yada iki V_o durumları arasında (iç içe merkez geçişleri) geçişler olarak rapor edilmiştir (Özgür *et al.*, 2005). 2,06-1,77eV aralığındaki sarı-kırmızı emisyonunda, 1,77eV enerjili emisyon Sb ile ilişkili derin seviye (DL) emisyonu olarak gösterilmiştir (Zhao *et al.*, 2008). Burada kirlilik merkezleri elektronları ve holleri tuzaklayarak foton emisyonu oluşturan elektron-hol rekombinasyonuna sebep olurlar. Ayrıca eklem yapısı kalitesinin yetersiz oluşu derin seviyelere bağlı emisyonların baskın olmasına sebep olmaktadır (Gür *et al.*, 2008). Katkı konsantrasyonundaki artışla (0,005M Sb) mavi emisyon şiddetinde ciddi bir artış meydana gelirken 2,45-1,77eV aralıklı DL emisyonunda bunun tersi vuku bulmuştur. Bu durum ışımasız kusur merkezlerinin oluşumuna atfedilebilir. p -ZnO:Sb/ n -ZnO eklemlere ait lüminesans sonuçlarını ele aldığımızda 0,003M p -ZnO:Sb/ n -ZnO'ye ait eklem her bir tabakasındaki yüksek kusur yoğunluğundan ve eklem diğerlerine göre düşük kalitede oluşundan dolayı çok farklı bir karakter sergilediği söylenebilir. 0,005M p -ZnO:Sb/ n -ZnO eklemde diğer numunelerden farklı olarak sarı emisyon piki gözle görülür şekilde belirmiştir. Katkı konsantrasyonunun artmasıyla şiddetteki artış emisyonuna sebep olan taşıyıcı sayısındaki artışla açıklanabilir. Hall ölçüm sonuçlarına baktığımızda taşıyıcı konsantrasyonunda böyle bir artış gözlenmektedir. Sonuç olarak diğer Sb katkılı homoelekmlerle karşılaştırıldığında en iyi emisyon özellikleri bu eklemde gözlenmiştir.

0.001M TiO_2 katkılı ince film büyütülemediğinden p -ZnO: $Ti_{0,001}$ / n -ZnO homoelem oluşturulamamış ve elektrolüminesans incelenememiştir. 0,003M Ti katkı ile elde edilen eklemde, 0,003M Mg katkı ile elde edilen eklemde gözlenmiş UV emisyonundan daha şiddetli UV emisyon piki gözlenmiştir. Molarite değerinin 0,005M'ye arttırılmasıyla DL emisyonunda azalma ve UV emisyonunda ciddi bir artış olmuştur. Oksijence zengin büyütme ortamında elde edilen ZnO numunede UV emisyonun gözlendiği belirtmiştir (Xiong *et al.*, 2002). Bu bilgi göz önüne alınırsa, TiO_2 'nin iyonlaşarak çözeltideki oksijen konsantrasyonunun artmasına sebep olduğunu ve böylece daha belirgin bir UV emisyon meydana geldiğini söyleyebiliriz. UV emisyonuna dayalı uygulamalar için, oksijen boşluğu (V_o), tek olarak iyonlaşmış oksijen boşluğu (V_o^*), çinko boşluğu (V_{Zn}), arayer çinko (Zn_i) veya oksijen karışık yer kusuru (O_{Zn}) gibi çeşitli iç kusurların iyileştirilmesi gerekir. Dolayısıyla burada Ti molaritesinin artmasıyla eklem her bir

tabakasındaki kusur yoğunluğu ve ışımsız rekombinasyon merkezlerinin azaldığını söyleyebiliriz. Tüm emisyonlar göz önüne alındığında $p\text{-ZnO:Ti}_{0,005}/n\text{-ZnO}$ homoeckleminin en kaliteli UV emisyonu verdiği açıktır. Dolayısıyla Mg/Na/Sb/Ti katkılama sonucu UV-görünür bölge optoelektronik uygulamalarda en ideal adayın Ti katkı ile elde edilen homoecklemler olduğunu söyleyebiliriz.

Yukarıda değindiğimiz UV ve görünür emisyonlara ek olarak tüm numunelerde farklı şiddetlerde olmak üzere 750-800nm dalgaboyu aralığında kızılötesi (IR) emisyon gözlenmiştir. Bu emisyonun numunenin aşırı ısınmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Literatürde bu emisyonla ilgili çok fazla araştırma yapılmamış olmakla beraber karakteristik araştırmaları ayrıca önem arz etmektedir.

Ryu et al. tarafından rapor edilen Fabry-Perot salınımları, bu çalışmada değerlendirilen ZnO tabanlı homoecklemlerin UV veya görünür bölge emisyon spektrumunda da görülmüştür. Bu salınımlar ayna gibi davranan ve hapsedilmiş emisyonun girişim sonucu normalden daha şiddetli olarak yayınlanmasına sebep olan, iki yüzeyin varlığıyla açıklanmaktadır. Elde edilen ZnO homoecklemlerin $n\text{-ZnO}$ ve $p\text{-ZnO}$ yüzeylerinin bu karaktere ve optik olarak sınırlayıcı özelliğe sahip olduğunu söyleyebiliriz. Farklı dalgaboylarında Fabry-Perot salınımlarının varlığı uygun renk filitreleme ile emisyon ayarlı lazer diyot uygulamalarına imkan vermektedir. Bu açıdan salınımların varlığı yüksek kalitede bir aygıtın varlığını göstermektedir (Baltakesmez *et al.*, 2011).

Sonuç olarak bu çalışmada geniş ve direk bant aralıklı ZnO ince filmlerin elektrokimyasal büyütme tekniği ile katkılı ve katkısız olarak elde edilebileceği, eklem olarak oluşturulabileceği ve aygıt üretilebileceği açıkça görülmüştür. Hazırlanan numunelerin bazılarında UV-mor emisyon gözlenirken buna ek olarak tüm ZnO homoecklemlerde 1,75-3,1 eV aralığında görünür ve 1,55-1,65eV aralığında kızılötesi emisyon gözlenmiştir. Bu sonuçlara ek olarak ZnO homoecklemlerin EL sonuçlarından Fabry-Perot salınımlarının varlığı görülmüştür. Bu sonuç ise optik olarak sınırlama

yapılarak (uygun filitreleme) ayarlanabilir baskın emisyon elde edilmesini mümkün kılacaktır.

Dolayısıyla p -Si alt taban üzerine büyütülerek elde edilen p -ZnO/ n -ZnO homoelekmanların EL sonuçları bu homoelekmanlardan ideal bir optoelektronik aygıt yapabilmenin önünü açmaktadır. Bunun yanı sıra gerek kullanılan tekniğin gerekse ZnO'nun sunduğu avantajlar bu çalışmayı daha değerli kılmaktadır. Bu nedenle üretilen filmlerin p -tipi iletkenliğinin artırılması ve ZnO homoelekmanların elektrolüminesans sonuçlarının iyileştirilmesi gibi optimum ZnO tabanlı optoelektronik aygıt üretimi üzerinde çalışmalara devam edilecektir.

KAYNAKLAR

- Alanyalıoğlu, M., 2006. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Asıl, H., 2010. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Baltakesmez, A., Tekmen, S., Tüzemen, S., 2011. ZnO Based white leds: Journal of Applied physics (Under publication)
- Bard, Allen J., Faulkner, Larry R., 2001. Electrochemical Methods Fundamentals and Applications.
- Caferov, T., 1998. Yarıiletken Fiziği.
- Ekinci, D., 2004. Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Emre Gür, S. Tüzemen and S. Doğan.,2009. Temperature-dependent electrical characterization of nitrogen-doped ZnO thin film: vacuum annealing effect. Phys. Scr. 79, 035701 (5pp)
- Fahoume, M., Maghfoul, O., Aggour, M., Hartiti, B., Chraibi, F., Ennaoui, A., 2005. Growth and characterization of ZnO thin films prepared by Electrodeposition Technique. Solar Energy Materials & Solar Cells, 90, 1437- 1444.
- F. K. Shan, B. I. Kim, G. X. Liu, Z. F. Liu, J. Y. Sohn, W. J. Lee, B. C. Shin, and Y. S. Yu., 2004. Blueshift of near bant edge emission in Mg doped ZnO thin films and aging, Journal Of Applied Physics. 95- 9
- Gang Xiong, John Wilkinson, Brian Mischuck, S. Tüzemen, K. B. Ucer, and R. T. Williams., 2002, Control of *p*- and *n*-type conductivity in sputter deposition of undoped ZnO Appl. Phys. Lett., 80, 1195.
- Ghosh B., Das M., Banerjee P., Das S., 2009. Fabrication of the SnS/ZnO heterojunction for PV application using electrodeposited ZnO films. Semicond. Sci. Technol. 24, 025024.
- Gür, E. , Tüzemen, S .,2009, Optical and structural comparison between nitrogen-doped and oxygen-rich ZnO thin films, Philosophical Magazine, 89, 12: 1081-1089
- Hartnagel, H.L., Dawar, A.L., Jain, A.K. and Jagadish, C., 1995. Semiconducting Transparent Thin Films, Institute of Physics Publishing.
- Hong, C.S., Park, H.H., Moon, J. and Park, H.H., 2006. Effect of metal (Al, Ga, and In)-dopants and/or Ag-nanoparticles on the optical and electrical properties of ZnO thin films, Thin Solid Films, 515, 957–960.
- Hui Pan, Yanwu Zhu, Han Sun, Yuanping Feng, Chorng-Haur Sow and Jianyi Lin, 2006. Electroluminescence and field emission of Mg-doped ZnO tetrapods, Institute Of Physics Publishing, Nanotechnology 17 (2006) 5096–5100.
- Izutsu, K.,2002. Electrochemistry in Nonaqueous Solutions.
- J. G. Lu, Z. Z. Ye, G. D. Yuan, Y. J. Zeng, F. Zhuge, L. P. Zhu, and B. H. Zhao,2006, Electrical characterization of ZnO-based homojunctions, Applied Physics Letters 89, 053501 (2006)
- J Z Zhao, H W Liang, J C Sun, J M Bian, Q J Feng, L Z Hu, H Q Zhang, X P Liang, Y M Luo and G T Du., 2008. Electroluminescence from n-ZnO/p-ZnO : Sb homojunction light emitting diode on sapphire substrate with metal–organic precursors doped p-type ZnO layer grown by MOCVD technology, J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) 195110.

- Kamerski L.L., "Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices", Academic Pres, 1980.
- Kittel, C., 1996. Katıhal Fiziğine Giriş, Çeviren Bekir Karaoğlu.
- Lee, J.H., Ko, K.H. and Park, B.O., 2003. Electrical and optical properties of ZnO transparent conducting films by the solgel method, *Journal of Crystal Growth*, 247, 119–125.
- Lee, J.H. and Park, B.O., 2003. Transparent conducting ZnO:Al, In and Sn thin films deposited by the sol-gel method, *Thin Solid Films*, 426, 94–99.
- Lee and Tak, 2001. Elektrodposition of ZnO on ITO Electrode by Potential Modulation Method. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4 (9) C63-C65
- Mathewson, C.H., 1970. Zinc: The science and technology of the metal, its alloys and compounds, Reinhold Pub. Corp., New York.
- Neamen, Donald A., 1992. Semiconductor Physics and Devices.
- Oh, D.C., Kim, J.J., Makino H., Hanada, M., Cho, M.W., Yao, T., 2005. Carasteristics of Schottky contaks to ZnO: N layers grown by moleculer beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* 86, 042110
- Özgür, Ü., Aliyov Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S.-J. Morkoç, H., 2005. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics* 98, 041301.
- S. Chu, J. H. Lim, L. J. Mandalapu, Z. Yang, L. Li, and J. L. Liua, 2008. Sb-doped p-ZnO/Ga-doped n-ZnO homojunction ultraviolet light emitting diodes, *Applied physics letters* 92, 152103
- S.S. Lin, Z.Z. Ye1, J.G. Lu, H.P. He, L.X. Chen, X.Q. Gu, J.Y. Huang, L.P. Zhu and B. H. Zhao. 2008, Na doping concentration tuned conductivity of ZnO films via pulsed laser deposition and electroluminescence from ZnO homojunction on silicon substrate, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41, 155114.
- S. Tekmen, E. Gür, H. Asıl, K. Çınar, C. Coşkun, and S. Tüzemen., 2010. Structural, optical, and electrical properties of n-ZnO/p-GaAs heterojunction. *Phys. Status Solidi A* 207, No. 6, 1464–1467
- S. Tüzemen, E. Gür., 2007, Principal issues in producing new ultraviolet light emitters based on transparent semiconductor zinc oxide, *Optical Materials* 30, 292–310.
- S. Tüzemen, E. Gür and S. Doğan., 2008. Determination of the transport mechanisms in mixed conduction of reactively sputtered ZnO thin films. *Appl. Phys.* 41, 135309 (9pp)
- S. Tüzemen, E. Gür, and T. Yıldırım, G. Xiong and R. T. Williams., 2006. An investigation of control mechanisms of the excitonic behavior in reactively sputtered ZnO on 0001) Al₂O₃
- S. Tüzemen, G. Xiong, J. Wilkinson, B. Mischuck, K. B. Ucer and R. T. Williams., 2001, Production and properties of p–n junctions in reactively sputtered ZnO, *Condensed Matter*, Volumes 308-310, 1197-1200
- S. Tüzemen, S. Doğan, A. Ateş, M. Yıldırım, G. Xiong, J. Wilkinson, and R. T. Williams. 2002, Convertibility of conductivity type in reactively sputtered ZnO thin films, *Phys. Stat. Sol. (a)* 195, No. 1, 165– 170.
- T. Yıldırım, E. Gür, S. Tüzemen, V. Bilgin, S. Köse, F. Atay and I. Akyüz., 2005, Wide-bandgap modification of polycrystalline ZnO using Sn component on the basis of developing quantum-well hetero-structure., *Low-dimensional Systems and Nanostructures* , 27, 1-2, 290-295

- Y. R. Ryu, J. A. Lubguban, T. S. Lee, H. W. White, T. S. Jeong, C. J. Youn, and B. J. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 131115.
- Yoshida T., Komatsu D., Shimokawa N., Minoura H., 2004. Mechanism of cathodic electrodeposition of zinc oxide thin films from aqueous zinc nitrate baths. *Thin solid films*, 451–452, 166–169
- Wenckstern, H., Kaidashev, E.M., Lorentz, M., Hochmuth, H., Biehne, G., Lenzner, J., Gottschalch, V., Pickenhain, R., Grundmann, M., 2003. *Appl. Phys. Lett.*, 84-1.
- W.F. Liu, J.M. Bian, L.Z. Hu, H.W. Liang, H.Q. Zang, J.C. Sun, Z.W. Zhao, A.M. Liu, G.T. Du, 2007. Electroluminescence from a ZnO homojunction device grown by pulsed laser Deposition, *Solid State Communications* 142, 655–658
- Znaidi, L., Illia, G.J.A.A.S., Benyahia, S., Sanchez, C. and Kanaev, A.V., 2003. Oriented ZnO thin films synthesis by sol-gel process for laser application, *Thin Solid Films*, 428, 257–262.

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Erzurum’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Erzurum’da tamamladı. 2002 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik bölümünü kazandı. 2006 yılında Fizik bölümünden, 2007 yılında Matematik bölümünden mezun oldu. 2008 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik bölümünde Katıhal Fiziği Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı. 107T822 TÜBİTAK Araştırma Projesinde bursiyer araştırmacı olarak çalıştı. Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Genel Fizik Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.