

**ZnO NANOYAPILARIN ELEKTROKİMYASAL
DEPOLAMA YÖNTEMİYLE BÜYÜTÜLMESİ
VE OPTİK KARAKTERİZASYONU**

Tarık KARABEY

**Yüksek Lisans Tezi
Elektrik Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı
Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU**

2011

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ZnO NANOYAPILARIN ELEKTROKİMYASAL
DEPOLAMA YÖNTEMİYLE BÜYÜTÜLMESİ
VE OPTİK KARAKTERİZASYONU**

Tarık KARABEY

ELEKTRİK ELEKTRONİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ERZURUM
2011**

Her hakkı saklıdır



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



TEZ ONAY FORMU

ZnO Nanoyapıların Elektrokimyasal Depolama Yöntemiyle Büyütülmesi ve Optik Karakterizasyonu

Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU danışmanlığında, Tarık KARABEY tarafından hazırlanan bu çalışma 13/01/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Elektrik-Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan : **Prof.Dr.Ümit DEMİR**

İmza : *Ümit Demir*

Üye : *Prof. Dr. Hasan Efeoğlu*

İmza : *[Signature]*

Üye : *Yrd. Doç. Dr. Ferit KARACAY*

İmza : *[Signature]*

(imza)

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum
Enstitü Müdürü
Prof.Dr. Ömer AKBÜLUT

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ZnO NANOYAPILARIN ELEKTROKİMYASAL DEPOLAMA YÖNTEMİYLE BÜYÜTÜLMESİ ve OPTİK KARAKTERİZASYONU

Tarık KARABEY

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Elektrik-Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU

Geniş ve doğrudan bant aralıklı ZnO nanoyapılar, çözelti konsantrasyonu değiştirilerek aşırı p katkılı Silisyum altlık üzerine elektrokimyasal depolama yöntemiyle büyütüldü. Yapılan deneyler sonucunda çözelti konsantrasyonları değiştirilerek 5, 25, 50 ve 100 mM'lık ZnCl_2 elektrolit çözeltilerinde -0,8-0,9 V aralığı referans potansiyelinde 70°C 'de 60 dk süreyle ZnO nanoyapılar elde edildi. Bu şartlarda büyütme hücresi içerisinden O_2 gazı geçirilerek çözeltinin oksijence doymun olması sağlandı. Ayrıca elektrodopolama süresince büyütme hücresi 12 V 50 W'lık tungsten lamba ile aydınlatıldı. Elektrokimyasal depolamadan sonra, numunelerin farklı sıcaklıklarda termal oksidasyonu yapılarak fotoluminesans ile optik özellikler, SEM görüntüleri ile nanoyapıların oluşumu karakterize edildi. 8-325 K arasında yapılan PL ölçümlerinden 25-50 mM ve 200°C 'de yapılan oksidasyon ile optimum optik aktivitenin elde edileceği bu çalışmada gözlemlendi.

2011, 71 sayfa

Anahtar Kelimeler: ZnO nanoyapı, Elektrokimyasal Depolama, Termal Oksidasyon, Fotoluminesans, SEM

ABSTRACT

Master Thesis

GROWTH OF ZnO NANOSTRUCTURES BY ELECTROCHEMICAL DEPOSITION AND OPTICAL CHARACTERIZATION

Tarık KARABEY

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Electrical and Electronics Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU

Wide and direct band gap ZnO nanostructures were grown on highly doped p type Silicon substrates using electrochemical deposition by changing the electrolyte concentrations. As a result of the experiments ZnO nanostructures were obtained in ZnCl₂ electrolyte solutions by changing the solution concentration of 5, 25, 50, 100 mM ZnCl₂ at 70°C for 60 minutes. The reference potential was changed between -0,8-0,9 V. Under these conditions the solution was saturated with oxygen by passing oxygen through the growth cell. Also during the electrodeposition, the growth cell was illuminated with 12 V 50 W tungsten lamp. After the electrochemical deposition, the thermal oxidations of samples were taken at different temperatures. Optical properties were characterized through the photoluminescence measurements and formation of nanostructures was characterized through the SEM images. In this study, at 8-325 K range it was observed that optimum optical activity would be obtained through PL measurements made at 25-50 mM and 200°C oxidation.

2011, 71 pages

Keywords: ZnO Nanostructure, Electrochemical Deposition, Thermal Oxidation, Photoluminescence, SEM

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü'nde yapılmıştır.

Öncelikle bu çalışmanın planlanması ve yürütülmesinde tecrübelerini ve bilgilerini esirgemeyen çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU'na en içten şükranlarımı arz ederim.

Çalışmalarım sırasında yapmış oldukları yardımlarından ve Analitik Kimya Laboratuvarı'nı kullanabilmemden dolayı Analitik Kimya Bölümü'nden Sayın Prof. Dr. Ümit DEMİR'e, Sayın Yrd. Doç. Dr. Duygu EKİNCİ'ye ve Sayın Arş. Gör. Kader DAĞCI'ya çok teşekkür ederim.

Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektrik Elektronik Mühendisliği tüm öğretim üyelerine de ayrı ayrı teşekkür ediyorum.

Ayrıca her zaman beni destekleyen ve arkamda olan aileme ve kardeşlerime sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Tarık KARABEY

Ocak 2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amacı	1
1.2. Nanobilim ve Nanoteknoloji	1
1.3. Tıp Alanında Nanoteknoloji.....	3
1.4. Gelecekte Nanoteknoloji	4
1.5. Nanofotonik, Nanoelektronik, Nanomanyetizma.....	6
1.6. Nanokarakterizasyon	8
1.7. II-VI Bileşikleri ve Kullanım Alanları	9
1.8. Geniş Bant Aralıklı Yarıiletkenler	9
2. KAYNAK ÖZETLERİ	10
2.1. Literatürde ZnO ve ZnO'in Elektrik ve Optik Özellikleri.....	10
2.2. ZnO Büyütme Teknikleri	14
2.2.1. Kimyasal buhar yığma tekniği (CVD)	14
2.2.2. Moleküler şua tekniği (MBE).....	15
2.2.3. Metal organik buhar fazında biriktirme (MOVPE).....	16
2.2.4. Metal organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD)	17
2.2.5. Sputter yığma	18
2.2.6. Darbeli lazer ile yığma (PLD)	19
2.2.7. Sol-Jel ile yığma	19
2.2.7.a. Daldırmalı kaplama tekniği	20
2.3. Fotoluminesans.....	21
2.4. Voltametri.....	21
2.4.1 Tarihsel olarak voltametri	21

2.4.2. Voltametrde uyarma sinyalleri	22
2.5. Potansiyostat ve Üç Elektrotlu Hücre	24
2.6. Elektrotlar	25
2.6.1 Çalışma elektrodu (İndikatör elektrot)	25
2.6.2. Karşıt elektrot	25
2.6.3. Referans elektrot.....	26
2.6.4. Ag/AgCl referans elektrodu	27
2.7. Destek elektrolit	27
3. MATERYAL ve YÖNTEM	28
3.1. Elektrodpozisyon için Numune Hazırlanması	28
3.2. Vakum Kaplama Ünitesi	29
3.3. Elektrodpozisyon için Çözeltilerin Hazırlanması.....	30
3.3.1. ZnCl ₂ çözeltilerinin hazırlanması	30
3.4. Deneyin Yapılışı.....	30
3.5. Termal Oksidasyon.....	32
3.6. Elektrokimyasal İndirgenme-Yükseltgenme	35
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	36
4.1. Numune Yüzeylerinin Mikroskop Görüntüleri	36
4.2. Voltamogramlar.....	37
4.3. Optik Karakterizasyon için PL (Fotoluminesans) Tekniği.....	40
4.4. p ⁺⁺ Si Üzerine Büyütülen 200 ve 600°C’de Termal Oksidasyon Yapılmış ZnO Numunelerin Sıcaklığa Bağlı PL Grafikleri.....	44
4.5. Fonon Yardımlı Geçişler	49
4.6. ZnCl ₂ Molaritesi ile ZnO Lüminesansı Arasındaki İlişki.....	51
4.7. Sıcaklığa Bağlı Aktivasyon Enerjisi.....	54
4.8. SEM Görüntüleri ve ZnO Nanoyapılarının Oluşumu	56
5. SONUÇ	63
KAYNAKLAR.....	64
EKLER..	67
EK-1	67
ÖZGEÇMİŞ.....	72

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Å	Angstrom
A	Amper
a	Örgü Parametresi
°C	Celcius Derece
c	Örgü Parametresi
cm	Santimetre
E _G	Bant Aralığı Enerjisi
e ⁻	Elektron
eV	Elektro Volt
I	Akım
k	Katı
kT	Termal Uyarma Enerjisi
K	Kelvin
l	Litre
m	Kütle
mA	Miliamper
meV	Milielektro Volt
M	Molarite
mM	Milimolar
M _A	Molekül Ağırlığı
ml	Mililitre
mW	Miliwatt
nm	Nanometre
O ₂	Oksijen
Si	Silisyum
T	Torr
V	Volt
W	Watt
Zn	Çinko
ZnO	Çinko Oksit

Kısaltmalar

AFM	Atomic Force Microscope
CE	Counter Electrode
CV	Cyclic Voltammetry
CVD	Chemical Vapor Deposition
DC	Direct Current
DNA	Deoksribo Nükleik Asit
ECD	Electrochemical Deposition
FWHM	Full Width At Half Maximum
GMR	Giant Magnetic Resonance
ISFET	Ion Selected Field Effect Transistor
LED	Light Emitting Diode
MBE	Molecular Beam Epitaxy
MFM	Magnetic Force Microscope
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition
MOVPE	Metal Organic Vapor Phase Epitaxy
PL	Photoluminescence
PLD	Pulsed Laser Deposition
RE	Reference Electrode
REF	Reference
RNA	Ribo Nükleik Asit
SCE	Saturated Calomel Electrode
SEM	Scanning Electron Microscope
SHPM	Scanning Hall Apparatus Microscope
SPM	Statistical Parametric Mapping
STM	Scanning Tunneling Microscope
TEM	Transmission Electron Microscope
UV	Ultraviyole
WE	Working Electrode

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Nanoyapılara örnekler.....	1
Şekil.1.2. 19. yüzyıldan günümüze insanlığı derinden etkileyen sanayi devrimleri....	5
Şekil 2.1. ZnO birim hücresi	11
Şekil.2.2. Kimyasal Buhar Yığma.....	14
Şekil.2.3. MBE	15
Şekil.2.4. MBE sisteminin kesiti.....	15
Şekil.2.5. AIXTRON 200/4 RF-S reaktör sistemi	16
Şekil 2.6. MOVPE Sisteminin şematik görünüşü	17
Şekil 2.7. MOCVD Sistemi.....	18
Şekil 2.8. Sputter Yığma	18
Şekil 2.9. Darbeli lazer yığma sistemi PLD	19
Şekil 2.10. Örnek bir voltamogram.....	22
Şekil 2.11. Voltametri sinyal tipleri	23
Şekil 2.12. İki ve Üç Elektrotlu hücreler.....	24
Şekil 2.13. Basit bir potansiyostat modeli.....	24
Şekil 2.14. Karşıt elektrot.....	26
Şekil 2.15. İdeal polarize olan ve olmayan elektrotlar için I-V diyagramları	26
Şekil 2.16. AgCl referans elektrotlar.....	27
Şekil 3.1. Si kristalinin temizlenmesi işlemi.....	29
Şekil 3.2. Al kaplı cam altlık üzerine numune montajı.....	29
Şekil 3.3. Bir kaplama işlemi yapılırken	29
Şekil 3.4. Deney düzeneği.....	31
Şekil 3.5. Oksidasyon fırını içinde sıcaklık dağılım profili	32
Şekil 3.6. Nanoteknoloji Laboratuvarında oksidasyon fırınları	33
Şekil 3.7. Farklı katkılanmış p ve n tipi Silisyum üzerine ZnO depozisyonuna ait voltamogramlar	34
Şekil 3.8. ZnO'in elektrodepozisyonu	34
Şekil 4.1. ZnO_03 REF X40	36
Şekil 4.2. ZnO_03 600°C tav X40	36
Şekil 4.3. ZnO_07 REF X40	37

Şekil 4.4. ZnO_07 600°C tav X40	37
Şekil 4.5. ZnO_08 REF X40	37
Şekil 4.6. ZnO_08 600°C tav X40	37
Şekil 4.7. ZnO_09 REF X25	37
Şekil 4.8. ZnO_09 600°C tav X25	37
Şekil 4.9. ZnO_07 CV (5 mM ZnCl ₂ T=70°C V _{uyg} =-0,85 V)	38
Şekil 4.10. ZnO_08 CV (25 mM ZnCl ₂ T=70°C V _{uyg} =-0,8 V)	38
Şekil 4.11. ZnO_03 CV (50 mM ZnCl ₂ T=70°C V _{uyg} =-0,865 V)	39
Şekil 4.12. ZnO_09 CV (100 mM ZnCl ₂ T=70°C V _{uyg} =-0,9 V)	39
Şekil 4.13. Molariteye bağlı olarak numuneden geçen akım	40
Şekil 4.14. ZnO_07 numunesinin termal oksidasyon sonrası fotolüminesans spektrumları	42
Şekil 4.15. ZnO_3 numunesinin 600°C’de oksidasyon sonrası 305 K’de alınan spektrumları	43
Şekil 4.16. ZnO_9 numunesinin 600°C’de oksidasyon sonrası 305 K’de alınan spektrumları	43
Şekil 4.17. ZnO_09 ref numunesinin 9 K PL grafiği	44
Şekil 4.18. 50 mM çözeltide hazırlanan ve 200°C’de 1 saat süre ile oksidasyona tabi tutulan numuneye ait 8-325 K sıcaklığa bağlı PL ölçümleri	45
Şekil 4.19. 200°C’de tavlanmış ZnO_03 numunesinin sıcaklığa bağlı PL grafiği	46
Şekil 4.20. 600°C’de tavlanmış ZnO_03 numunesinin sıcaklığa bağlı PL grafiği	46
Şekil 4.21. 200°C’de tavlanmış ZnO_08 numunesinin sıcaklığa bağlı PL grafiği	47
Şekil 4.22. 600°C’de tavlanmış ZnO_08 numunesinin sıcaklığa bağlı PL grafiği	47
Şekil 4.23. 600°C’de tavlanmış ZnO_09 numunesinin sıcaklığa bağlı PL grafiği	48
Şekil 4.24. ZnO_03 600°C numunesinin 173 K PL grafiği	49
Şekil 4.25. ZnO_03 600°C numunesinin 248 K PL grafiği	50
Şekil 4.26. 50 mM ZnCl ₂ çözeltisinde elektrodpozisyonu yapılan numunenin 600°C’de kuru oksijen atmosferi altında yapılan oksidasyon ve ısı işlem sonrası 8K’de alınan yüksek çözünürlüklü fotolüminesansı	50
Şekil 4.27. 100 mM ZnCl ₂ çözeltisinde elektrodpozisyonu yapılan numunenin 600°C’de kuru oksijen atmosferi altında yapılan oksidasyon ve ısı işlem sonrası 8K’de alınan yüksek çözünürlüklü fotolüminesansı	51

Şekil 4.28. Tavlanmamış numunelerin 9 K'de Molarite-Int-PL değişimi	52
Şekil 4.29. 200°C'de tavlanmış numunelerin 9 K'de Molarite-Int PL değişimi.....	53
Şekil 4.30. 600°C'de tavlanmış numunelerin 8 K'de Molarite-Int-PL değişimi	53
Şekil 4.31. 200°C'de tavlanmış ZnO_03 numunesinin 1000/T'ye bağlı UV lümnesans ilişkisi	54
Şekil 4.32. 200°C'de tavlanmış ZnO_08 numunesinin 1000/T'ye bağlı UV lümnesans ilişkisi.....	55
Şekil 4.33. 200°C'de tavlanmış ZnO_08 numunesinin 1000/T'ye bağlı yeşil lümnesans ilişkisi.....	55
Şekil 4.34. 5 mM ZnCl ₂ çözeltisinde hazırlanan numunenin yüzeyi	56
Şekil 4.35. 5 mM ZnCl ₂ çözeltisinde hazırlanan numunenin yüzeyinden alınan EDX ölçümü.....	57
Şekil 4.36. 25 mM ZnCl ₂ çözeltisinde hazırlanan numune yüzeyi	57
Şekil 4.37. 25 mM ZnCl ₂ çözeltisinde hazırlanan numune yüzeyinde hegzagonal yapıların oluşumu.....	58
Şekil 4.38. 50 mM ZnCl ₂ çözeltisinde hazırlanan numune yüzeyinde altlık yüzeyine dik doğrultuda oluşan nano kalınlıklı tabakalar.....	59
Şekil 4.39. 50 mM ZnCl ₂ çözeltisinde hazırlanan numune yüzeyinde altlık yüzeyine dik doğrultuda oluşan nano kalınlıklı tabakaların yakın planlı görünümü.....	59
Şekil 4.40. Şekil 4.38'deki numuneden alınan EDX analizi sonucu	60
Şekil 4.41. Şekil 4.38'deki numune 200°C'de tavlama sonrası numune yüzeyinin yakın plan görünüşü	60
Şekil 4.42. 100 mM'da Zn indirgenme sonrası numune yüzeyinin yakın plan görünüşü	61
Şekil 4.43. 100 mM'da Zn indirgenme sonrası numune yüzeyinden alınan ve Şekil 4.40 ile karşılaştırıldığında, EDX analizinde Oksijene ait pikin relatif olarak Zn'dan az oluşu numunenin oksidasyonunun tamamlanmadığını göstermektedir.....	61
Şekil 4.44. 100 mM'da Zn indirgenme sonrası numunenin 600°C'de oksidasyonu ile nanotellerin oluşumu.....	62

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. ZnO ve diğer bazı yarıiletkenlerin optik ve elektriksel özellikleri.....	13
Çizelge 2.2. ZnO’ e ait bazı önemli değerler.....	13
Çizelge 3.1. Bu çalışmada hazırlanan numuneler	31
Çizelge 4.1. Referans numunelerin sıcaklığa bağlı PL değerleri.....	41
Çizelge 4.2. ZnO_07 numunesinin termal oksidasyon ve sıcaklığa bağlı PL değerleri.	42
Çizelge 4.3. Aktivasyon enerjisi hesapları	55

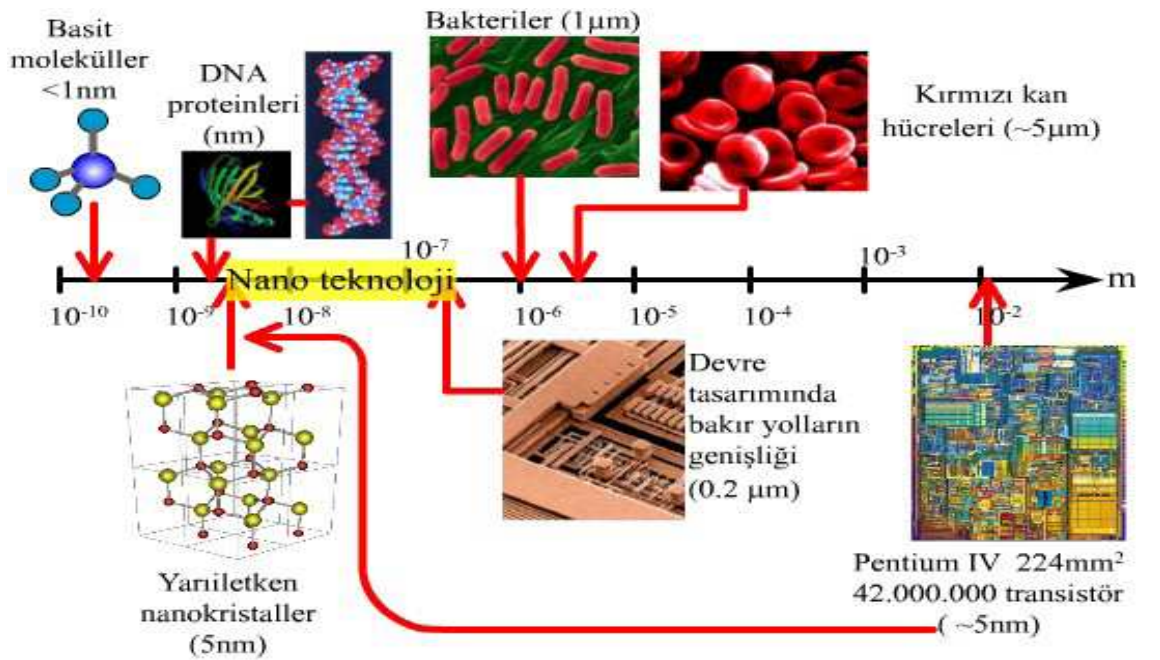
1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Amacı

Son yıllarda ZnO'in UV ışık yayan diyot, lazer, dedektör ve GaN ile heteroyapılar için uygun bir yarıiletken olması bu malzeme üzerinde önemli sayıda deneysel çalışmanın başlamasına yol açmıştır. Bu deneysel çalışmada elektrokimyasal depolama yöntemiyle (ECD) ZnO nanoyapılar büyütülerek optik özellikleri incelendi.

1.2. Nanobilim ve Nanoteknoloji

Nanobilim ve Nanoteknoloji terimlerindeki nano ön eki uzunluk biriminden gelmektedir. Nanometre metrenin milyarda birine eşit olan bir ölçüdür ve yaklaşık 10 atomun dizilişine karşılık gelmektedir. Karşılaştırma açısından bir saç telinin 150000 nanometre olduğu söylenebilir. Nanobilim ve Nanoteknoloji 1 ile 100 nm boyutundaki maddelerden yeni yapılar oluşturma, analiz etme, kontrol etmeyi esas alır.



Şekil 1.1. Nanoyapılara örnekler (Ünlü 2008a)

Nanobilimin önemli miktarda teorik ve deneysel bilgi birikimi olmasına rağmen gelişiminin henüz başındadır. Nanobilim fizik, kimya, biyoloji ve malzeme bilimlerinin kurallarını ve yöntemlerini kullanarak atomların dizilişi, maddenin nanoboyutlarda yeniden yapılandırılmasını ve karakterizasyonunu inceler. Nanoteknoloji ise nanobilimin bulguları ile geliştirilen çıktıları mühendislik disiplini ile ürüne dönüştürür. Nanoteknoloji kavramındaki temel merak onun biyolojiyle bağlantısından ileri gelmektedir. Yaşamın en küçük formu olan bakteriler, hücreler ve hücrelerdeki aktif bileşenler nanometre boyuttadır (Şekil 1.1). Aslında uygulanabilir derecede karmaşık bir nanoteknoloji için bilgi biyolojik sistemlerde mevcuttur. Moleküler biyolojideki mevcut anlayış ile bu alanın öncüleri “nanoteknoloji” için mevcut bir kanıt olarak görülmüştür. Moleküler biyolojide “atomik seviyede kendini kopyalayan makineler” DNA tarafından idare edilmekte ve RNA tarafından kopyalanmaktadır.

Retinanın çubukları ve konileri ile manyetik bakterilerde bulunan nano ölçekli magnetler gibi biyolojik sensörlerin hassaslığının kuantum sınırında çalıştığı görülür. Bu sensörlerin çalışmasının anlaşılması için kuşkusuz nanofiziğe ihtiyaç duyulur. Geleneksel anlayışta, moleküler ölçekteki makinelerin mühendisliğinin mümkün olduğu ihtimal dışı olaylarda en iyimser gözlemciler, bu görünmez makineleri biyolojik moleküllerin ölçeğine uydurarak tasarlanmış olabileceğiyle açıklamaktadırlar. O zaman medikal nanomakineler ile hücredeki kusurları düzeltme, kanser hücreleri gibi tehlikeli hücreleri yok etme veya en hayalci düşüncelerde bile bir koruyucu vasıta olarak dondurulan biyolojik dokunun çözülmesinden sonra oluşan hücre hasarlarını tamir etme sürecine girilmesi mümkün olacaktır (Wolf 2004).

Nanoteknolojinin birçok uygulaması nanoboyutlarda maddenin farklı davranışı ile ilgilidir. Nanoboyutlarına inildiğinde artan yüzey alanı/hacim oranı maddeyi çok daha aktif yaparak çevredeki diğer atom ve moleküllerle farklı etkileşimlere neden olur. Makroskopik dünya Newtonian yasaları ile açıklanırken, nanometrik boyutlarda Kuantum Mekaniği fiziksel davranışları açıklamak için gerekmektedir. Kuantum boyutlarda elektronların (e^-) hareketi, pozisyonları ve enerji seviyeleri maddelere yeni fonksiyonlar kazandırır.

Yüzey ve ara yüzey gerilimleri etkileşimin önemli bir parçasıdır. Nanoparçacıkların aglomere (bir araya gelme) olmaya eğilimleri oldukça yüksektir. Birçok özelliğin yüzeylerde olması ve bu yüzeylerin fiziksel ya da kimyasal olarak başka moleküllerle işlenerek yeni maddeler elde edilebilmesi nanoyüzeylerin ne kadar önemli olduğunu gösterir (Çeliker 2005).

“There's Plenty of Room at the Bottom” cümlesi Richard Feynman'ın 1959'da Kaliforniya Teknoloji Enstitüsü Fizik Topluluğu'na yaptığı konuşmanın başlığıdır. Bu konuşmanın nanobilim ve nanoteknolojinin geleceğini tanımlaması nedeni ile nanobilim açısından özel bir önemi vardır. Feynman konuşmasında “2000'li yıllarda insanlar geriye dönüp baktıklarında neden 1960'lara kadar bu konu ile ilgili ciddi çalışmaların başlamadığını merak edecekler” demiştir. 1959'da Feynman'ın başlattığı akım günümüze kadar inanılmaz bir hız ve bilgi birikimi ile gelmiştir. Nanoteknolojinin gelişiminin bu derecede hızlı olması nedeni ile 2000 yılında Amerikan Ulusal Nanoteknoloji Grubu kurulmuş ve nanoteknolojiye verilen maddi destek 2010 yılında milyar dolara yaklaşmıştır (Silav 2007a).

1.3. Tıp Alanında Nanoteknoloji

Nanoteknolojinin tıp açısından kullanımı hastalıkların tanısı, tedavisi, ilaç uygulamaları gibi alt başlıkları içermektedir. Medikal tanı açısından kullanımda nanocihazlar, küçük moleküllerin, proteinlerin ve DNA'nın elektriksel aktivasyonlarının tespitinde sinyal düzenleyici olarak kullanılabilir. Buna benzer nanopartiküller, nanotüpler ve nanokablolar biyolojik sistemlerin taranması ve gözlenmesi amacı ile mevcut sistemlere adapte edilebilirler. Kitle sensörleri olarak kullanılabilen nanokonsollar aynı zamanda antikolar veya diğer biyomoleküller ile fonksiyonelize edilerek genler, m-RNA, proteinler, bakteriler ve virüslerin taranmasında kullanılabilirler. Mikroarray olarak bilinen minyatürize yonga tabanlı dizi tarama metodları sağlık konusunda hemen hemen tüm alanlarda kullanılmaktadır. Nano dizilerin üretilmesi bu alanda daha fazla gelişme ortaya koyacaktır. Tıbbi tanı amacı ile kullanılabilmesi için nanocihazlar ve

nanopartiküller; nanotüpler, nanokonsollar ve nanokablolar, nanoelektromekanik transistör ve biyosensörler içerisinde adapte edilebilmektedirler (Silav 2007b).

Medikal ve moleküler görüntüleme açısından nanopartiküller, nanomateryaller ve nanocihazların geniş bir şekilde kullanılabilir olması nanoteknolojinin yeni filizlenen bir dalını oluşturmaktadır. Potansiyel görüntüleme ajanlarından en iyi ikisi, kuantum noktalar ve manyetik nanoparçacıklardır.

Gelecekte biyolojik indirgenebilir nanoyapılar hücre tamiri için kullanılabilecektir. Bu yapıların hücre mühendisliğinde kullanım alanları mevcuttur. Aynı zamanda yapay organların geliştirilmesi moleküler düzeyde yeniden organize edilmiş nanoyapılar, nanoelektronik haberleşme, nano düzeyde ilaç taşıma sistemleri biyolojik fonksiyonlara sahip tıbbi nanosistemler ile hayata geçirilebileceklerdir.

1.4. Gelecekte Nanoteknoloji

Önümüzdeki birkaç on yıl içerisinde nanoteknoloji sayesinde canlı içinde hastalıklı birimleri tanıyabilen ve iyileştiren, cerrahi müdahale yapabilen nanorobotlar geliştirilebilecek, kirliliği önleyen nanoparçacıklar ile çevreci fabrikalar tabiatı daha az kirletecektir. Ulusal güvenliği ilgilendiren konularda nano malzeme bilimi, yeni savunma sistemlerinin geliştirilmesinde, haber alma ve gizlilik konularına yönelik çok küçük boyutlarda aygıtların yapılmasında kullanılacaktır. Birim ağırlık başına şu andakinden 50 kez daha hafif ve daha dayanıklı malzemeler üretilebilecektir. Bu malzemelerin kullanımı ile günlük yaşamda kullanılan tekstil benzeri ürünler değişebileceği gibi, uzay araştırmalarında ve havacılıkta yeni roket ve uçak tasarımlarının ortaya çıkması mümkün olacaktır (Tübitak Vizyon 2023 Projesi 2004a).

Bilgisayar çağının başları olan 1950'lerden bu yana yaklaşık her 18 ayda bir bilgisayar performansının iki katına çıktığı ve büyüklüğünün yarıya indiği bilinmektedir (Moore kuralı). Bu kural 2020'li yıllara kadar geçerliliğini koruyacaktır. Bu yıllarda, üretilen bilgisayarlarda temel aygıtlar moleküler boyutlara indirgenebilecektir. 2010'lu yıllarda

40 milyon transistörlü bir işlemci, 2015 yılında 5 milyar transistörden oluşacaktır. Bu şekilde bilgi işleme hızı artarken enerji tüketimi azalacaktır (Tübitak Vizyon 2023 Projesi 2004b).

Nanoteknoloji devriminin insanlığın yakın geleceğinde meydana getireceği değişiklik sadece ana hatları ile tahmin edilebilir. Şekil 1.2'deki endüstri devrimlerinin günümüzdeki son halkası olan Nanoteknoloji önümüzdeki birkaç on yıl içinde uygarlığa damgasını vuracak ve bu gelişmelere hazırlık açısından zayıf ve güçlü ülkeler arasındaki fark artacaktır.

Nanoteknoloji gelecek 10-15 yıl içinde önemli çıktılar ile yeni pazar alanlarına sahip olacaktır. Avrupa'da, ABD'de ve Japonya'da nanoteknoloji araştırma merkezleri, üniversitelerde bölümler kurulduğu ve uzman kadroların bu merkezlerde ulusal ve ticari çıkarlara yönelik olarak bilgi ve teknoloji ürettikleri gerçektir. Nanoteknoloji ile teknoloji açısından ülkeler arasındaki ara kapanamayacak ve nanoteknolojiye sahip olan ülkelerin refah seviyesi, ulusal savunması ve ekonomisi daha güçlü bir konuma gelecektir (Tübitak Vizyon 2023 Projesi 2004c).



Şekil 1.2. 19. yüzyıldan günümüze insanlığı derinden etkileyen sanayi devrimleri (Çıracı vd. 2006)

Wang 2009 tarafından bildirildiğine göre nanoteknolojide aktif olarak çalışılan bir boyutlu nanoyapılar şunlardır: Karbon nanotüpler (Odom *et al.* 1998; Collins *et al.* 2001), Silikon nanoteller (Morales *et al.* 1998; Huang *et al.* 2001) ve ZnO nanotellerdir (Pan *et al.* 2001; Kong *et al.* 2003). ZnO nanoteknoloji için en etkin nanomateriyallerden biridir.

1.5. Nanofotonik, Nanoelektronik, Nanomanyetizma

Bir yarıiletken olan Si kristalinin tümleşik devre üretiminde kullanılması mikroelettronik teknolojisinde çığır açan gelişmelere yol açmıştır. 1940'lı yıllarda başlayan bu süreç, günümüzde milyonlarca elektronik aygıtı barındıran karmaşık işlemcilerin tek yonga üzerine üretilebilir düzeye ulaşmıştır. Önümüzdeki 10-15 yıl içerisinde silikon teknolojisinin son sınırlarına dayanması beklenmektedir. Bu durumda silikon sonrası teknolojilerin ne olacağı, nasıl şekilleneceği ve silikon teknolojisinin sadece kullanıcısı durumunda bulunan ülkelerin hangi teknolojinin gelişmesinde rol alabileceği önem kazanmaktadır (Tübitak Vizyon 2023 Projesi 2004d).

Gelecekte boyutların küçülmesi ile nanoelektronik olarak isimlendirilen elektronik aygıtların, silikon sonrasında önemli bir yer alması beklenmektedir. Nanometre boyutlarında oluşan kuantum etkilerini temel alan tek-elektron transistörler, tünel diyotlar ile moleküler elektronik aygıtlar, bu yeni teknolojinin yapı taşlarını oluşturacaktır. Bu aygıtların oluşturduğu, moleküler ve belki de tek-elektron seviyesinde sayısal işlemlerin yapıldığı, trilyonlarca aygıtın bir araya geldiği geleceğin yüksek performanslı sayısal tümleşik nanoelektronik devrelerin, son 40 yıldır devam eden Moore Yasası'nı 2020 ve daha sonrasına taşıması beklenmektedir.

Nanoelektronik devrelerin gelişimine yapması beklenen katkının bir benzerinin nanofotonik aygıtların günümüzdeki optik iletişim ve internet teknolojilerine yansması da beklenmektedir.

1990’larda başlayan ve baş döndürücü bir hızla ilerleyen internet ve bilgi iletim teknolojisi sürekli olarak artan bir bilgi aktarma hızına ihtiyaç duymaktadır. Günümüzde fiber optik teknolojisinin sunduğu kapasitenin yalnızca binde biri kullanılmaktadır. Bu kapasitenin kullanımı lazer, dedektör ve modülatör gibi fotonik aygıtların kapasitesi ile sınırlı kalmaktadır. Nanofabrikasyon teknolojileri kullanılarak yapılacak nanodedektör, nanolazer ve nanomodülatör aygıtlarının kullanıma girmesi ile daha yüksek hızlarda çalışan optik iletişim sistemleri, 2020 yılı ve sonrasında ihtiyaç duyulacak iletişim kapasitesini karşılayacaktır (Tübitak Vizyon 2023 Projesi 2004e).

Nanofotonik yapılar ve fotonik kristaller kullanarak madde ile elektromanyetik dalgaların etkileşmesini kontrol altına almak mümkündür. Bu etkileşimi moleküler seviyeye taşıyarak tek bir molekül ile nanofotonik teknolojiler kullanarak etkileşmek mümkün olacaktır. Bu etkileşim ise tek molekül hassasiyetinde sensör yapılmasını sağlayacaktır. Bu tür bir aygıtın özellikle moleküler biyoloji ve nanotıp bilimlerinde önemli uygulamaları olacaktır. Biyoteknoloji uygulamalarının yanında moleküler bilgisayarların “input-output” sorunlarını da nanofotonik teknolojiler kullanarak çözmek mümkün olacaktır.

Silikon ve diğer bir IV. grup yarıiletkeni Germanyum, sahip oldukları doğrudan olmayan bant aralığı nedeni ile verimli optik ışıma göstermezler ve fotonik uygulamalar için uygun değildir. Ancak son yıllarda, gözenekli ya da nanokristal biçimindeki düşük boyutlu Si ve Ge yapıların ışıma yaptığı gözlemlenmiştir. Bu buluş, Si tabanlı fotonik aygıtların mikroelektronik devrelerle tümleşik olarak üretilmesinin yolunu açmaktadır.

Nanokristaller, görünür bölgede boyutlarına bağlı olarak farklı dalga boylarında ışık yayabilmektedir. Görünür bölgede ışıma yapan yarıiletken nanokristaller elektroniğin dışında da uygulama alanları bulmaktadır. II-VI grubu bileşik yarıiletkenlerinden (CdS, CdSe, CdTe) oluşan nanokristaller boyutlarına bağlı olarak farklı renklerde ışıma yapabilmektedir ve bu özellik canlı hücrelerin işaretlenmesinde tanı amaçlı olarak kullanılmaktadır.

Günümüzde sabit disklerde GMR (Giant Magnetic Resonance) etkisi kullanılmaktadır. Ama sabit disklerde kullanılan boyutların 100 nanometre seviyesine yaklaşması ile bu teknolojinin kullanımı pratik hale gelmeyecektir. 100 nanometreden daha küçük boyutlarda manyetizma etkisi elde edilmesini amaçlayan nanomanyetizma teknolojilerinin bu aşamada devreye girmesi beklenmektedir. Spintronik olarak da adlandırılan bu teknolojiler vasıtası ile tek atom spin seviyesinde sayısal bilgileri bu malzemelere yazmak ve okumak mümkün olacaktır. Atomik seviyede bilgi saklayabilme teknolojileri ile 2020 yılına kadar ve daha sonrasında ihtiyaç duyulacak bilgi saklama ihtiyaçları karşılanmış olacaktır (Tübitak Vizyon 2023 Projesi 2004f).

1.6. Nanokarakterizasyon

Nanoteknolojide malzemelerin nano ve atomik ölçekte görüntülenmesi, ayrıca fiziksel özelliklerinin ölçülmesi hayati bir öneme sahiptir. Taramalı Uç Mikroskopları (Scanning Probe Microscopy) bir iğne ile yüzey arasındaki fiziksel etkileşimleri atomik/nano seviyede ölçerek malzemelerin topografik yüzey görüntülerini elde edebilen yeni ve güçlü tekniklerin genel adı olup, nanoteknolojinin gelişiminde kilometre taşı olmuştur. Bu ölçüm metodları içinde Atomic Force Microscope, (AFM), Taramalı Tünelleme Mikroskobu (Scanning Tunnelling Microscope, STM), Manyetik Kuvvet Mikroskobu (MFM), Taramalı Hall Aygıtı Mikroskobu (SHPM) gibi malzemelerin değişik özelliklerini değişik hassasiyetlerde ölçebilen yöntemler vardır. Bu mikroskoplar vakumda, yüksek basınç altında, sıvıda, havada, düşük ve yüksek sıcaklıklarda bile çalışabilmekte; TEM ve SEM gibi mikroskoplara göre çözünürlük ve kullanım avantajı vardır.

Ayrıca bu yöntemler atomik seviyede görüntü vermelerinin yanında, atomik seviyede bile fabrikasyon yapmamıza imkan sağlar. Bu mikroskoplar gen manipülasyonundan, atomik transistörlere kadar geniş bir yelpazede geniş fırsatlar sunmaktadır. Henüz başırlanamamakla beraber yüzeydeki atomların hangi elementlerden oluştuğunu da Atomik Kuvvet Mikroskopları ile ölçmek yakın gelecekte olası gözükmeaktadır (Tübitak Vizyon 2023 Projesi 2004g).

Atomik Kuvvet Mikroskopları henüz sıvıda atomik çözünürlükle çalışmamaktadırlar. Bu mikroskobun sıvı içinde atomik çözünürlükle çalıştırılabilmesi, nanobiyoteknoloji ve diğer nanobilim alanlarında büyük bir devrim yaratacaktır.

1-5 nm seviyesinde SPM litografisi geçtiğimiz yıllarda laboratuvar şartlarında gösterilmiştir. Bu yöntemin geliştirilerek e-demet litografisine bir alternatif olması mümkündür (Tübitak Vizyon 2023 Projesi 2004h).

1.7. II-VI Bileşikleri ve Kullanım Alanları

Periyodik cetvelin II. grup elementlerinden olan Zn, Cd, Hg; VI. grup elementleri olan S, Se ve Te ile 12 tane ikili bileşik oluştururlar (Ilıcan 2005a). Ayrıca bu bileşikler ile üçlü, dördü, hatta beşli bileşikler de oluşturulmaktadır. Ilıcan 2005b'a göre yasak enerji aralıklarının geniş bir bölgeyi kapsamamasından dolayı bunlar teknolojiye ve bilimsel çalışmalarda oldukça fazla kullanılmaktadırlar. Bunların kullanım alanları, Infrared dedektörlerin görüntü sistemleri, yüksek enerjili radyasyon dedektörleri, televizyon kamera tüplerindeki fotoiletken görüntü dedektörleri, güneş pilleri, lazerler, elektrolüminesans diyotlar gibidir (Jain 1993; Al-Ani *et al.* 1993). İyi kalitede tek kristaller çeşitli suni kristal büyütme tekniklerinin geliştirilmesinden sonra üretilmiştir. II-VI bileşiklerinin enerji bant aralığı 1,8-4 eV arasında değişmektedir (Nag 1980).

1.8. Geniş Bant Aralıklı Yarıiletkenler

Enerji bant aralığı 2 eV'dan büyük olan yarıiletkenlerdir. Geniş bant aralıklı yarıiletkenlere örnek olarak Galyum Nitrat GaN $E_G=3,4$ eV, Alüminyum Nitrat AlN $E_G=6,2$ eV ve Silisyum Karbür SiC $E_G=2,2-3,25$ eV verilebilir.

Geniş bant aralıklı yarıiletkenler UV ve görünür bölgede optik emisyon ve algılamada kullanım alanları mevcuttur.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Literatürde ZnO ve ZnO'nin Elektrik ve Optik Özellikleri

Geniş bant aralıklı yarıiletkenler, mavi ve UV bölgede optoelektronik uygulamaların gelişimi için önemlidirler. GaN tabanlı ışık yayan diyotlar ve lazer diyotlar ticari olarak kullanılmaktadır. Yapısal ve optik özellikleri GaN'a çok yakın olan ZnO, LED tabanlı katı hal aydınlatma için alternatif bir malzemedir (Kim *et al.* 2009). ZnO yasak enerji aralığı $E_G=3,37-3,4$ eV ve eksiton bağlanma enerjisi 60 meV'dur. Bu durumda bağlanma enerjisi GaN'ın 2,4 katı, ZnSe'ün 3 katıdır (Norton *et al.* 2004a; Li *et al.* 2007; Kim *et al.* 2008; Zhao *et al.* 2005). ZnO'nin eksiton bağlanma enerjisinin GaN'a göre (25 meV) büyük olması onu UV lazer uygulamaları için avantajlı kılar (Li *et al.* 2006). Eksiton bağlanma enerjisinin yüksek olması oda sıcaklığı ve bu sıcaklığın üzerinde bile yakın bant kenarı optik eksitonik geçişlerin oluşmasına izin verir. Çünkü 60 meV'luk değer oda sıcaklığı termal enerjisinin ($k_B T=25$ meV) 2,4 katıdır. Bu durum kendiliğinden (spontane) emisyon için yüksek ışıyım rekombinasyon verimliliği sağlar ve lazer emisyonu için düşük eşik gerilimi gerektirir (Yamamoto *et al.* 1999; Özgür *et al.* 2005a). Oda sıcaklığında UV luminesans piki yaklaşık 3,2 eV civarındadır. Bununla birlikte kusurlardan dolayı görünür bölgede de ışıma yapar. ZnO'nin yasak enerji aralığı katkılama yoluyla değiştirilebilir. ZnO, Cd ile katkılандığında enerji bant aralığı 3 eV'un altına düşerken Mg ile katkılандığında 4 eV enerji seviyesine çıkar (Norton *et al.* 2004b). ZnO'nin katkılama seviyeleri kontrol edilerek yalıtkandan n tipi yarıiletken ve metale doğru elektriksel özellikleri değiştirilebilir. Optik geçirgenliğin sağlanması düz panel göstergelerinde ve güneş pillerinde ZnO'i kullanışlı kılmaktadır (Özgür *et al.* 2005b).

Katkısız ZnO, düz panel göstergelerde ve güneş pillerinde geçirgen iletken elektrot uygulamaları için kullanışlı malzemedir (Baik and Cho 1999). 2 K'de 3,437 eV geniş bant aralığına sahip ve wurtzite yapıdaki ZnO yarıiletkeninin piezoelektrik dönüştürücüler, varistörler, fosfor ve şeffaf iletken filmler gibi uygulamaları vardır. Bunlar gibi çoğu uygulamalar sadece polikristal materyal gerektirir, bununla birlikte

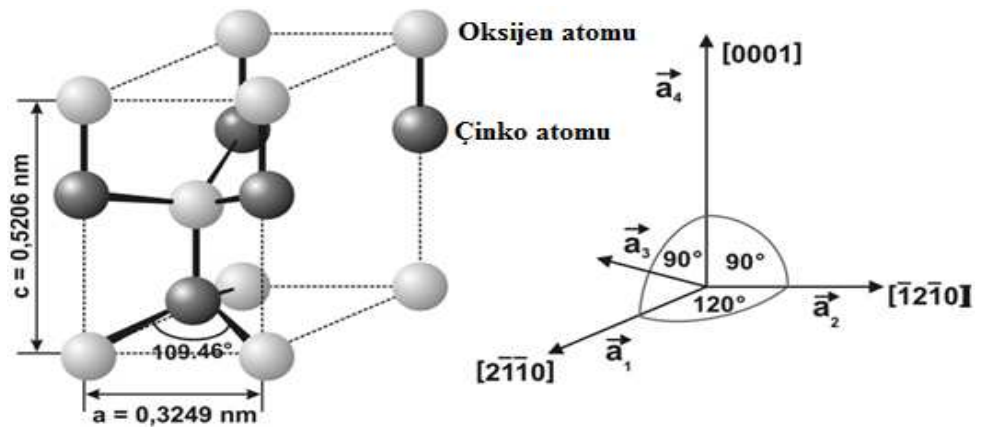
geniş yüzeyde tek kristal üretim mavi ve UV ışık yayan lazer, yüksek sıcaklıkta çalışabilen güçlü transistörlerin üretilmesine imkan sağlar (Look 2001).

ZnO doğal olarak n tipi bir yarıiletkenidir, elektriksel iletkenliği temelde farklı konumdaki Zn fazlalığından kaynaklanır (Neumann 1981).

ZnO, piezoelektrik ve ferroelektrik özelliği ve görünür bölgede optik geçirgenliği ile önemli malzemedir. Isıl işlemle veya uygun katkılama ile iletkenliği kontrol edilebilir. ZnO'nin piezoelektrik özellikleri, yüzey akustik dalga aygıtları gibi ince film uygulamalarında da uygulanır (Triboulet *et al.* 2005).

Katkılamanın, ZnO ince filmlerin özelliklerinin değişmesine neden olduğu söylenebilir. Filmlerin hassaslığı öz dirençle birlikte artarak gaz algılayıcıları olarak kullanılması gerekiyorsa, bunun için en iyi filmler, film yapıldıktan sonra herhangi bir ısıl işleme maruz bırakılmamış ve katkısız ZnO filmlerdir (Nunes *et al.* 1999).

Oleynik 2007a bildirdiğine göre ZnO'nin kristal kafes yapısı 1930 ve 1950'lerde incelendi (Bunn *et al.* 1935; Braekkenet and Jore 1935; Heller *et al.* 1950; Rymer *et al.* 1952; Gray *et al.* 1954; Cimino *et al.* 1957). Çinko oksit kapalı bir altıgen örgü yapısındadır (Şekil 2.1). Birim hücrenin koordinat sistemi aynı düzlemde olan $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ ve onlara dik olan $\vec{a}_4$ olmak üzere 4 vektörden oluşur.



Şekil 2.1. ZnO birim hücresi (Oleynik 2007b)

Oleynik 2007c bildirdiğine göre 20. yüzyılın başlarından beri ZnO yüksek ışıma şiddeti olan bir materyal olarak bilinmektedir (Kaldis 1981a). ZnO'nin oda sıcaklığında eksitonik luminesans yayması 60 meV'luk eksiton bağlanma enerjisinin olmasından keşfedilmiştir (Hümmer *et al.* 1973). Bu enerji GaN'dan büyüktür (21-25 meV) ve bu durum ZnO'yi optoelektronik için potansiyel malzeme haline getirmiştir. ZnO'nin fotoluminesans spektrumunda genellikle UV ve görünür bölgede luminesansı gözlemlenir. Sitokiyometrik ZnO ince filmler genellikle güçlü UV luminesans gösterir (Kang *et al.* 2004). Vanheusden *et al.* ZnO'deki yeşil luminesansın sebebinin oksijen boşluklarından kaynaklandığını bulmuştur (Vanheusden *et al.* 1996). Bunun yanında banttan banda, serbest-bant geçişleri ve donör-akseptör geçişleri de vardır (Oleynik 2007d). Örneğin mavi-yeşil ışıma 500 nm merkezli bir pikdir (Jin *et al.* 2000).

Katkısız ZnO n tipi özellik gösterirken katkılama ile p özellik kazandırılabilir. Bu durum optoelektronik için önemlidir. Optoelektronik uygulamalar için ZnO'nin tek kristal yapıda ve kristal örgüsünde kusurlarının çok az olması gerekir. Genellikle n tipi davranış sergileyen ZnO'yi p tipi katkılamak çok zordur. Bu asimetriklik ZnO tabanlı cihazlar için sorun teşkil etmektedir. 1992'nin başlarından itibaren p tipi ZnO üretimine dair çok sayıda çalışma yapılmıştır fakat kararlı p tipi ZnO üretim yöntemi tam geliştirilememiştir. Katkılamanın düşük çözünürlükte olması ve derin seviyelerdeki kirlilikler p tipi ZnO katkılamanın zorluğunu açıklar (Oleynik 2007e). GaN'ın örgü parametreleri %1,8 uyumsuzlukla ZnO'ye çok yakındır (Özgür *et al.* 2005c). Bundan dolayı p tipi ZnO eksikliğinden heteroyapıların üretilmesinde p tipi GaN ve n tipi ZnO'nin kullanılması umut vericidir. Literatürde ZnO'nin n tipi iletkenliği doğal kusurlara, nonsitokiyometriye (tepkimeye giren ve çıkan maddeler arasındaki orantısızlık) dayandırılır. Oleynik 2007f bildirdiğine göre nonsitokiyometrik ZnO'nun doğal Zn fazlalılığı veya O₂ yetersizliğine sahip olduğu kanıtlanmıştır (Sukkar *et al.* 1982). Bunların yanında ZnO'nin n tipi iletkenlik göstermesi reaksiyon oranları, difüzyon deneyleri ve Hall etkisi ölçümlerinden hareketle O₂ boşluklarından kaynaklandığı da iddia edilmektedir (Bagnall *et al.* 1997; Kaldis 1981b).

Çizelge 2.1. ZnO ve diğer bazı yarıiletkenlerin optik ve elektriksel özellikleri

Materyal	Kristal Yapı	Örgü	Bant Aralığı Enerjisi(eV)	Füzyon Enerjisi(K)	Eksiton	Kohezyon Enerjisi (eV)	Dielektrik Sabiti $\epsilon(0), \epsilon(\infty)$
		Parametreleri $a(\text{\AA}), c(\text{\AA})$			Bağlanma Enerjisi (meV)		
ZnO	Wurtzite	3,25-5,207	3,37	2248	60	1,89	8,75-3,7
ZnS	Wurtzite	3,82-6,261	3,8	2103	30	1,59	9,6-5,7
ZnSe	Zinc Blend	5,66	2,7	1793	20	1,29	9,1-6,3
GaAs	Zinc Blend	5,65	1,43	--	4,2	--	---
GaN	Wurtzite	3,19-5,185	3,39	1973	21	2,24	8,9-5,35
6H-SiC	Wurtzite	3,18-15,11	2,86	>2100	---	3,17	9,66-6,5

Çizelge 2.2. ZnO' e ait bazı önemli değerler

Özellik	Değer
300 K de Örgü Parametreleri	
a_0	0,32495 nm
c_0	0,52069 nm
a_0 / c_0	1,602 (ideal hexagonal yapı=1,633)
Yoğunluk	5,606 g/cm ³
300 K de Sabit Faz	Wurtzite
Erime Noktası	1975 °C
Termal İletkenlik	0,6;1-1,2
Lineer Genleşme Katsayısı(/°C)	$\alpha_0 = 6,5 \times 10^{-6}$ $\alpha_0 = 3,0 \times 10^{-6}$
Statik Dielektrik Sabiti	8,656
Refraktif indis	2,008;2,029
Enerji Aralığı	3,4 eV - Direkt
Yük Taşıyıcı Konsantrasyonu	$< 10^6 \text{ cm}^{-3}$
Eksiton Bağlanma Enerjisi	60 meV
Etkin Elektron Kütlesi	0,24
300 K de Hall Elektron Hareketliliği (n-tip)	200 cm ² /Vs
Etkin Hall Kütlesi	0,59
300 K de Hall Boşluk Hareketliliği (p-tip)	5-50 cm ² /Vs

2.2. ZnO Büyütme Teknikleri

2.2.1. Kimyasal buhar yığma tekniği (CVD)

Kimyasal Buhar Yığma Tekniği altlıklar üzerinde ince film büyütme tekniğidir. Kaynak gazlar reaksiyon odasına belli oranlarda gönderilerek istenilen yapılar büyütülür (Fuller 2010).



Şekil 2.2. Kimyasal Buhar Yığma

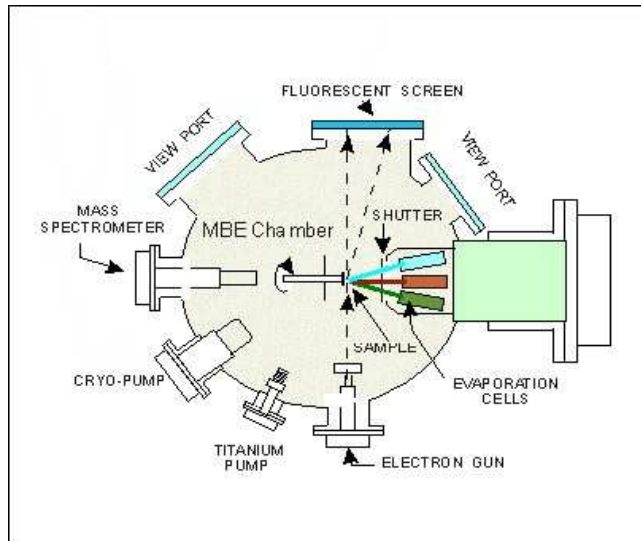
(*http://www.cityu.edu.hk/cosdaf/facilities_files/ASTEX%20ECR%20Microwave%20Plasma%20CVD%20Chambers%205000watt.JPG)

2.2.2. Moleküler şua tekniği (MBE)

MBE tekniği ultra yüksek vakum ortamında çok hassas kalınlıkta ve yüzey kontrollü ince kristal yapıda film büyütme tekniğidir. Bu teknikle çok yüksek kalitede kristaller büyütülebilir. Oluşturulmak istenen materyaller buharlaştırma hücrelerine altlığı görecekle açıda yerleştirilirler. Numune uygun sıcaklığa çıkarılır ve homojen bir büyütme için döndürülür. MBE tekniğinde tabaka tabaka büyütme de gerçekleştirilebilir (Rinaldi 2002; Ploog 2004).



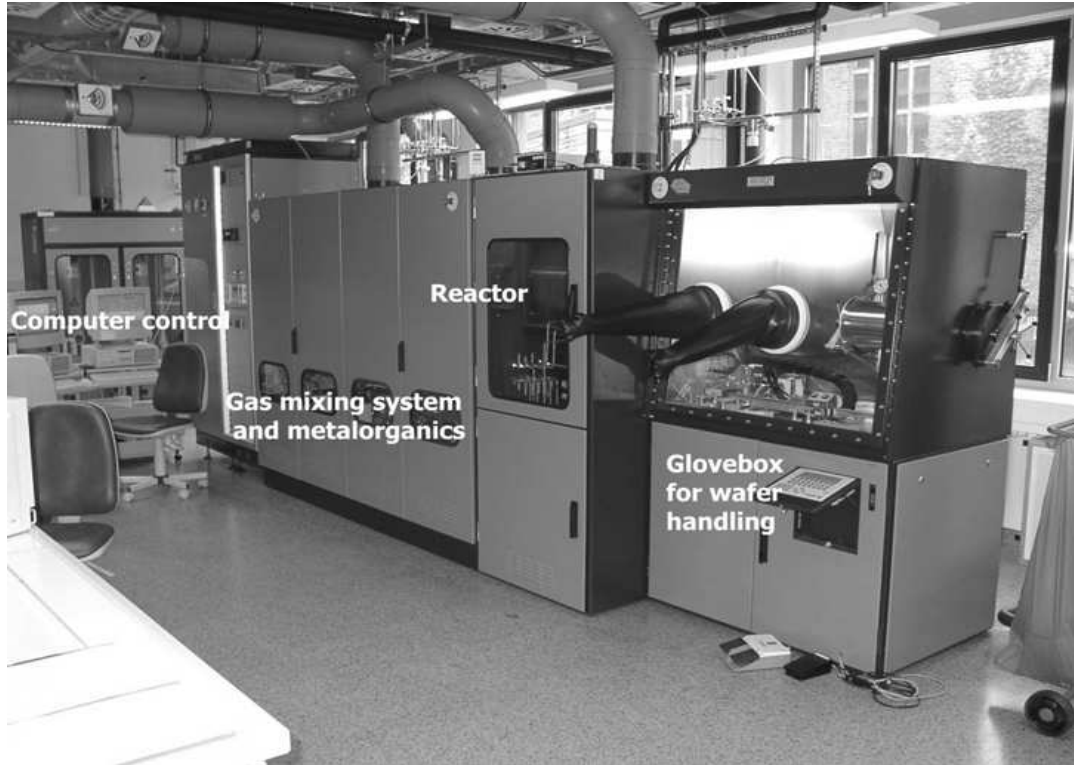
Şekil 2.3. MBE (Ünlü 2008b)



Şekil 2.4. MBE sisteminin kesiti
(*[http:// users.rcn.com/qa/semicon/mbe.jpg](http://users.rcn.com/qa/semicon/mbe.jpg))

2.2.3. Metal organik buhar fazında biriktirme (MOVPE)

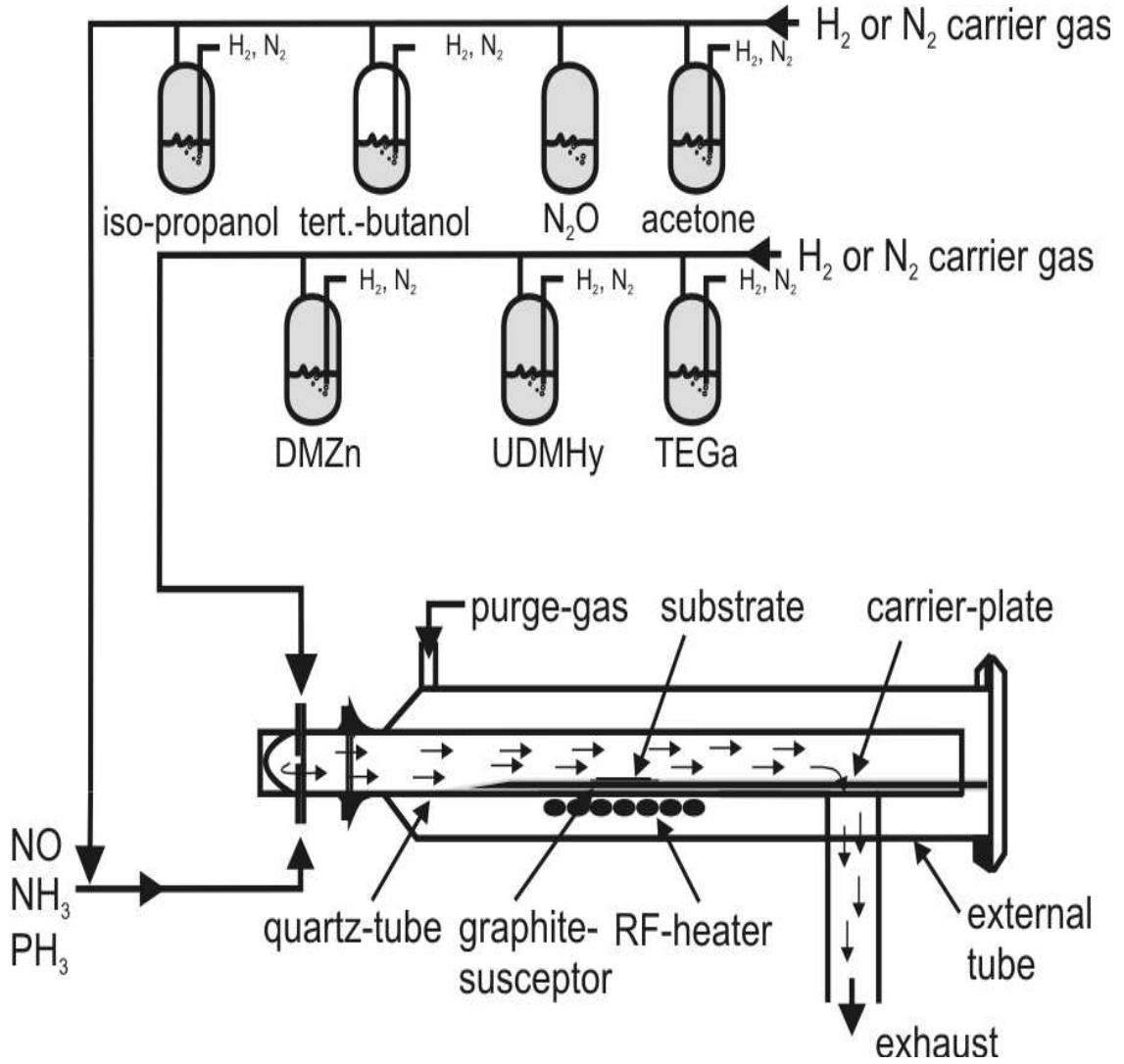
Metal Organik Buhar Fazında Epitaksiyel Büyütme Tekniği'nin 1969'da icadından sonra yarıiletken büyütme tekniğinde gelişmeler yaygınlaşmıştır. Katı, sıvı ve gazların kullanıldığı kimyasal reaksiyon tabanlı bir tekniktir. Şekil 2.5'de ZnO ve GaN filmlerin büyütülmesi için kullanılan MOVPE AIXTRON 200/4 RF-S sistemi gösterilmiştir (Oleynik 2007g).



Şekil 2.5. AIXTRON 200/4 RF-S reaktör sistemi (Oleynik 2007h)

Şekil 2.5'de MOVPE sistemi, Şekil 2.6'da ise MOVPE sistemi şematik olarak gösterilmiştir. İlk olarak gaz karışım sistemi basınç regülatörleri ile kütle akış kontrolörlerini kullanarak gaz akışını kontrol eder ve pinömatik valfler laminar bir akış sağlar. Taşıyıcı gaz, reaktanları numuneye taşımak için kullanılır. Bütün bu akışlar reaktöre doğrudur. Çinko (Zn) ve Oksijenin (O_2) ilk reaksiyonunu en aza indirmek için ayırıcı enjeksiyon sistemiyle gaz hattında ayrıştırılırlar. Metalorganik kaynaklar, sıcaklık kontrol banyosuna yerleştirilir. İkinci olarak bir vakum pompası ve basınç

kontrolörü reaktör basıncını kontrol etmek için kullanılır. Numune reaktörün herhangi bir kısmına göre daha sıcaktır. Böylece numune üzerinde atomik biriktirmeyle kontrol edilebilir katmanlı ince film yapılar oluşturulur (Oleynik 2007i).



Şekil 2.6. MOVPE Sisteminin şematik görünüşü (Oleynik 2007j)

2.2.4. Metalorganik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD)

MOCVD yüksek üretim hızında, yüksek kalitede mükemmel uyumlulukta ince film üretim teknolojisidir. Yüksek saflıkta metal-organik öncü kimyasal gazlar Hidrojen gibi taşıyıcı gaz içerisinde karıştırılır. Bu karışım atmosfer basıncında vakum altında

kontrollü atmosfer reaksiyon odasının içine akar. Numune oda içerisinde yer alır ve ısıtılır. Yüksek sıcaklık öncü molekülleri numune yüzeyinde ayrıştırıp numune yüzeyinde yığılmayı oluşturur (Tomba *et al.* 2007).

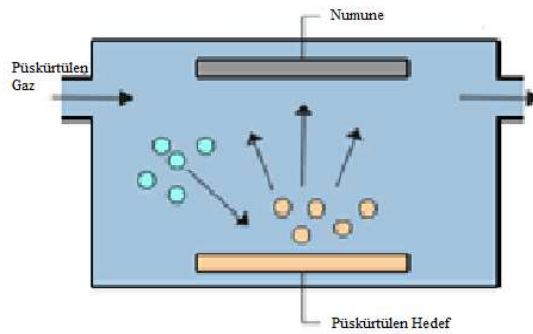


Şekil 2.7. MOCVD Sistemi

(*[www.phys.ksu.edu/area/GaNgroup/MOCVD materialgrowth.ppt](http://www.phys.ksu.edu/area/GaNgroup/MOCVD%20materialgrowth.ppt))

2.2.5. Sputter yığma

Sputter yönteminde numune yüzeyi yüksek enerjili (≈ 100 eV) iyonlarla bombardıman edilir. Bu yüksek enerjili iyonlar hedef maddenin yüzeyindeki atomları söker. Her bir iyon karşın hedeften sökülen atom sayısı sputter verimliliğini oluşturur. Hedef numuneden saçılan atomlar karşıt yüzeyde toplanarak ince film oluşturulur (Colligon 2010).

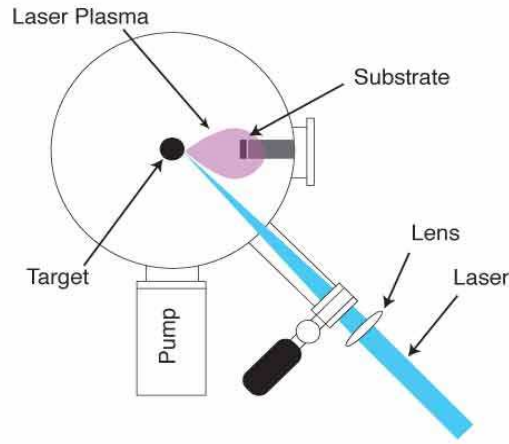


Şekil 2.8. Sputter Yığma

2.2.6. Darbeli lazer ile yığma (PLD)

PLD yöntemi çok yönlü bir tekniktir. Bu yöntemde enerji kaynağı vakum odasının dışındadır. PLD ile çok yüksek biriktirme oranında yüksek sıcaklık süperiletkenler, oksitler, nitratlar, karbürler, yarıiletkenler, metaller ve hatta polimerler büyütülebilir. Bir veya birden fazla hedef numunelere odaklanmış bir darbeli lazer demeti ile ince filmler oluşturulur.

Krebs *et al.* 2007a bildirdiğine göre bu teknik ilk olarak yarıiletkenler ve dielektrik ince film oluşturmak için 1965 yılında Smith ve Turner (Smith and Turner 1965) tarafından kullanılmıştır ve Dijkkamp ile arkadaşlarının çalışmaları sayesinde 1987’de yüksek sıcaklık süperiletkenlerde uygulama alanı bulmuştur (Dijkkamp *et al.* 1987).



Şekil 2.9. Darbeli lazer yığma sistemi PLD (Krebs *et al.* 2007b)

2.2.7. Sol-Jel ile yığma

Sol-jel prosesi, bir sıvı faz içinde bulunan katı taneciklerden oluşan kolloidal süspansiyonların (sol) ve sonrasında sürekli bir sıvı faz içerisinde üç boyutlu katı inorganik ağ yapılarının (jel) oluşmasını içerir. Sol-jel teknolojisi, çözelti formundan

yola çıkılarak farklı uygulama alanlarına yönelik olarak seramik, cam ve kompozit malzemeler üretim tekniğine verilen genel isimdir. Bu yöntem, kolloidal boyuttaki kristal olmayan tanecikleri kullanarak sulu veya susuz bir ortamda metal oksitlerin kararlı çözeltilerinin hazırlanmasına dayanır. Kolloidal olarak kullanılan tanecikler 500 nm ve daha altındaki boyutlara sahip taneciklerdir ve optik mikroskopla görülemezler, çünkü en büyük boyutları ışığın dalga boyuna eşittir. Bu yöntemde temel özellik, sulu bir çözücü içerisinde metal bileşiklerini kendi başlangıç birimlerine dağıtmaktır. Bu amaçla çeşitli başlangıç maddeleri (prekürsör) kullanılmaktadır. Sol-jel sentezlenmesi başlangıç maddelerine göre ikiye ayrılır.

Metal-organik: Organik çözücülerde metal alkoksitlerle yapılır.

İnorganik: Sulu çözeltilerde (klorür, nitrat,vb.) metal tuzları ile yapılır. Bu yol ucuzdur ama reaksiyon kontrolü zordur.

Sol-jel yöntemi, cam, seramik, metal ve plastik altlıkların kaplanarak yüzey özelliklerini iyileştirmek, yeni özellikler kazandırmak (optik, elektronik, kimyasal ve mekanik gibi) amacıyla uygulanan bir kaplama tekniğidir (Evcin 2006).

2.2.7.a. Daldırmalı kaplama tekniği

Bu yöntem sol-jel ile kaplama yöntemlerinin en önemlilerinden birisidir. Saydam iletken tabakaların üretiminde kullanılır. Yöntem, bir cam taşıyıcının hazırlanan sol içerisine belli bir hızda daldırılıp aynı hızda geri çıkarılması yoluyla film kaplanması işlemidir. Bu yöntemle kaplama yapıldığı zaman film kalınlığı, taşıyıcı sole daldırılıp çıkarıldığı esnada zamanla değişmez.

Yukarıdaki çeşitli tekniklerle nano boyutta yarıiletken ZnO yapılar büyütülebilir. Fakat elektrokimyasal depolama yönteminin diğer yöntemlere göre avantajları vardır. Bunlardan bazıları düşük maliyetli olması, büyük ölçüde depozisyon yapabilme imkanı, düşük sıcaklık ve doğrudan film kalınlığı kontrolüdür (Weng *et al.* 2005).

2.3. Fotolüminesans

Fotolüminesans bir fotonun soğurulması sonucunda yüksek enerji seviyesine uyarılan bir sistemin kendiliğinden taban enerji seviyesine dönerken karakteristik foton yayınlamasıdır. Enerjinin korunumundan, yapıda iki ya da daha fazla basamaklı uyarma bulunmadıkça, yayınlanan foton uyaran fotondan daha yüksek bir enerjiye sahip olamaz. Fotolüminesans birçok malzemede oluşabilir. Örneğin, basit inorganik malzemeler (N_2 , CO_2 , Hg gibi), soy gazlar, inorganik kristaller (elmas, yakut, çinko sülfat vb.).

2.4. Voltametri

Voltametri, bir indikatör veya çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanarak analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik yöntemi kapsar. Genel olarak voltametricide kullanılan çalışma elektrotları, polarizasyonu artırmak için yüzey alanları çoğunlukla birkaç milimetre kare ve bazı uygulamalarda ise birkaç mikrometre kare veya daha küçük olan mikroeletrotlardır. Voltametri, tam derişim polarizasyonu şartları altında bir elektrokimyasal hücrede oluşan akımın ölçülmesine dayanır. Çok az analit tüketimi söz konusudur.

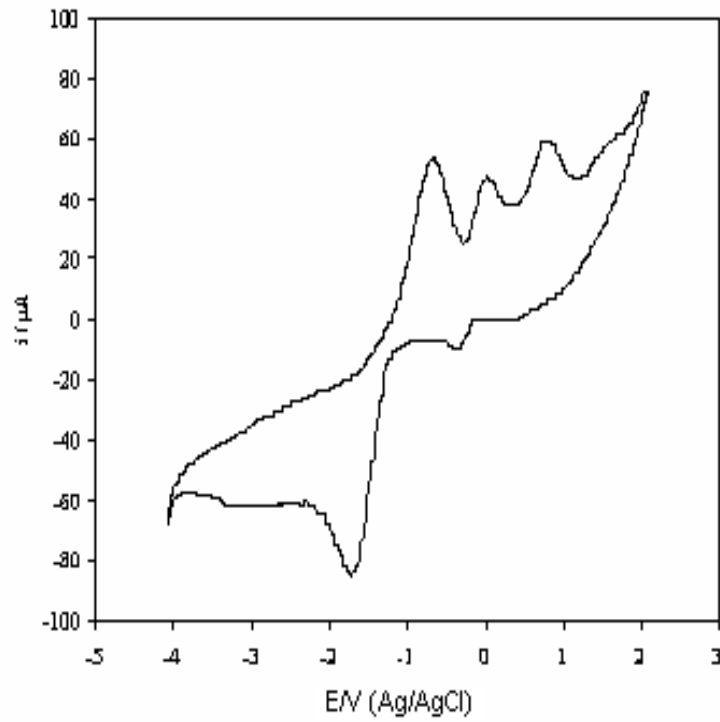
2.4.1. Tarihsel olarak voltametri

Çekoslovak kimyacı Heyrovsky tarafından 1920'lerin başında bulunan voltametrinin özel bir tipi olan polarografiden geliştirilmiştir. Voltametrinin hala önemli bir dalı olan polarografi, diğer voltametri tiplerinden çalışma mikroeletrotu olarak bir damlayan civa elektrotu kullanılması bakımından farklılık gösterir.

Voltametri, inorganik kimyacı, fizikokimyacı ve biyokimyacılara çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme-indirgenme olaylarının, yüzeylerdeki adsorpsiyon olaylarının ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerindeki elektron

aktarım mekanizmalarının temel çalışmalarını kapsayan, analitik olmayan amaçlarla yaygın olarak kullanılmaktadır. Modern voltametri, yükseltgenme ve indirgenme olaylarının yanısıra adsorpsiyon olaylarını incelemeye kullanılan güçlü bir tekniktir.

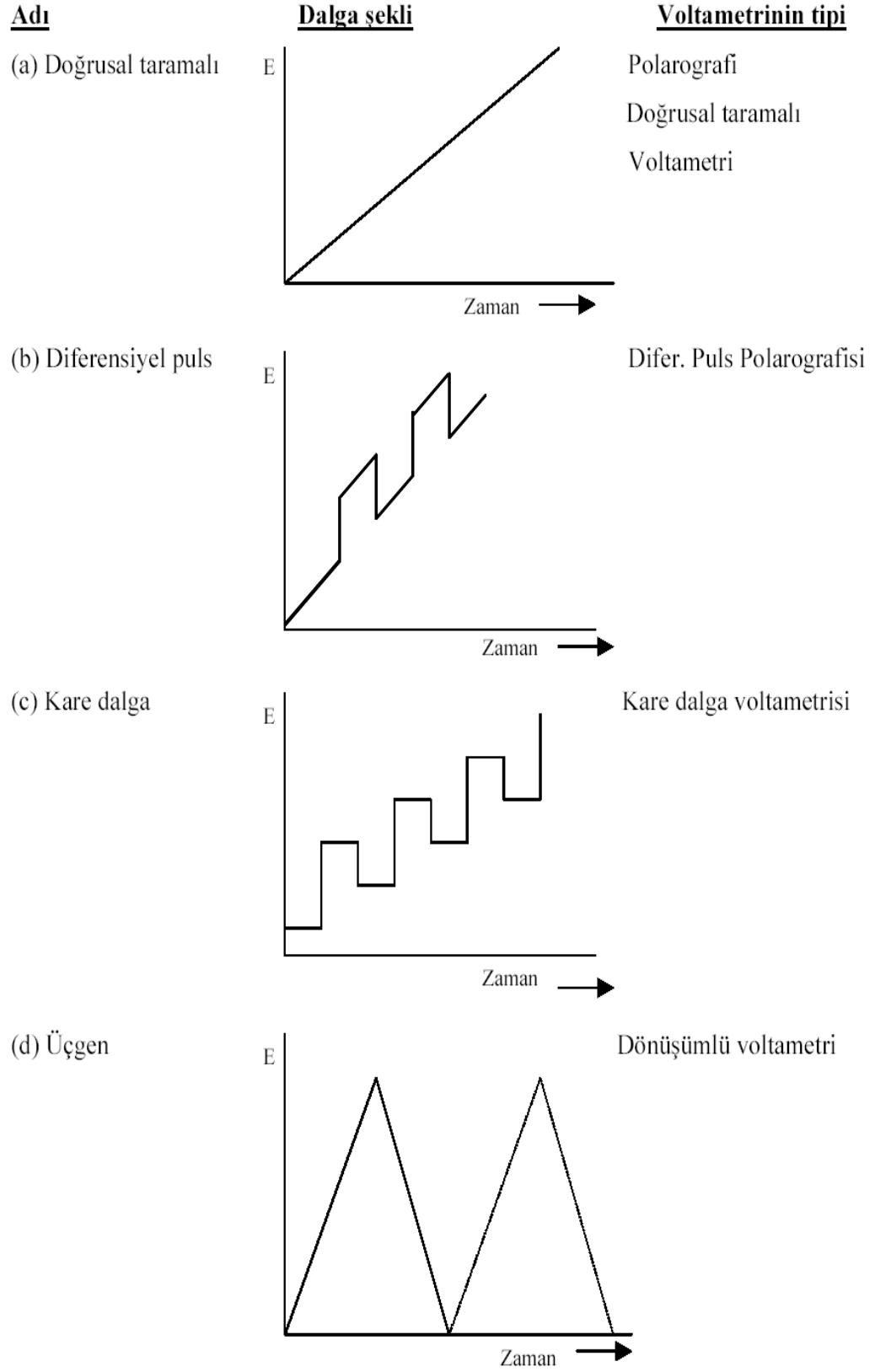
Elektrokimyasal reaksiyon sonucu çalışma elektrodunda oluşan akıma karşı çalışma elektrodunun potansiyelinin grafiği voltamogramı verir.



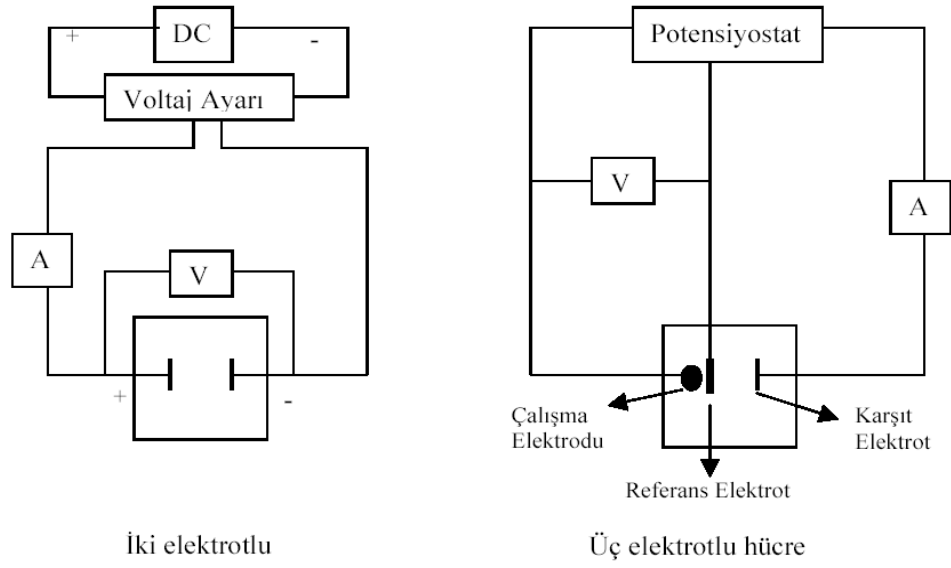
Şekil 2.10. Örnek bir voltamogram

2.4.2. Voltametrizde uyarma sinyalleri

Voltametrizde bir çalışma elektrodu içeren elektrokimyasal hücreye değiştirebilir bir potansiyel uyarma sinyali uygulanır. Bu uyarma sinyali, yöntemin dayandığı karakteristik bir akım cevabı oluşturur. Voltametrizde en çok kullanılan uyarma sinyallerinin dördü Şekil 2.11'deki gibidir.



Şekil 2.11. Voltametri sinyal çeşitleri (Skoog *et al.* 2003a)

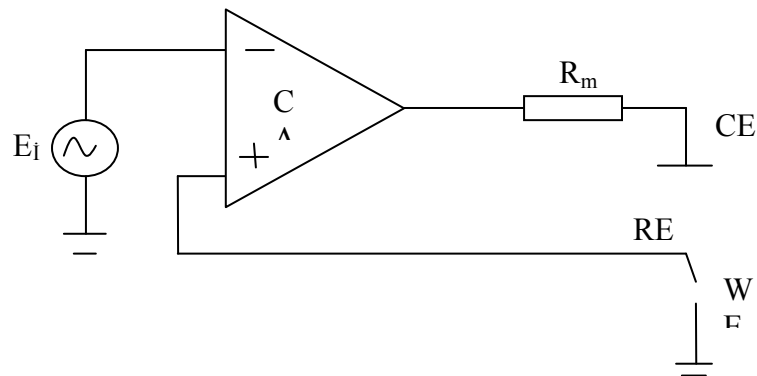


Şekil 2.12. İki ve Üç Elektrotlu Hücreler

2.5. Potansiyostat ve Üç Elektrotlu Hücre

Üç elektrotlu potansiyostatın tasarımı ile hücreye ilave edilen üçüncü bir elektrotla indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli ölçülebildi.

Potansiyostat çalışma elektrodu ile referans elektrot arasındaki potansiyel farkını ölçer ve karşıtl elektrottan bir akım uygulayarak seri direnç üzerinden akımı ölçer.



Şekil 2.13. Basit bir potansiyostat modeli

(* E_i giriş voltaajı, CA kontrol amplifikatörü, CE karşıtl elektrot, RE referans elektrot, WE çalışma elektrodu ve R_m seri dirençtir)

Kontrol amplifikatörü CA, referans ve çalışma elektrodu arasındaki voltajı giriş voltajı E_i 'ye yakın değerlerde tutar.

2.6. Elektrotlar

2.6.1. Çalışma elektrodu (İndikatör elektrot)

Zamanla analit derişimindeki değışimlerle potansiyeli doğrusal olarak değışen elektrottur. (Bu elektrotlar esas olarak 3 sınıfa ayrılır: Metalik (Pt, Au, ...), Membran (Cam elektrot, Sıvı, Kristalin, Gaz duyarlı...) ve ISFET (İyon Seçici Alan Etkili Transistörler). Çalışma elektrodu, üzerinde elektrokimyasal reaksiyonların meydana geldiğı bir elektrottur. Analit bu elektrot üzerinde yükseltgenir veya indirgenir. Potansiyometrik ölçümlerde her zaman katot olarak işlem görür (Skoog *et al.* 2003b). İdeal bir çalışma elektrodu, analit iyon aktivitesindeki değışimlere hızlı ve tekrarlanabilir cevaplar verir. Çalışma elektrodu seçilirken aktivitesi ve yüzey morfolojisi göz önünde bulundurulmalıdır. Çalışma elektrodu olarak genellikle altın, platin, gümüş ve bazı metaller tercih edilir. Yaptığımız deneylerde hazırladığımız numuneler çalışma elektrodu olarak kullanıldı.

2.6.2. Karşıt elektrot

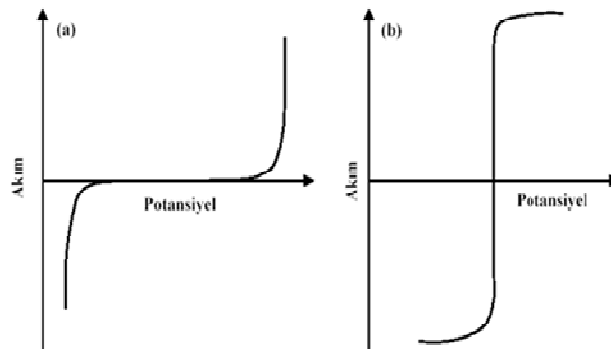
Helezon düz plaka veya sadece tel formundaki karşıt elektrot elektriğın kaynaktan gelerek çözelti içinden çalışma elektroduna aktarılmasını sağlayan elektrottur. Karşıt elektrodun çalışma elektrodundaki reaksiyona etkisi olmaz, sadece onu elektronlarla besler (Skoog *et al.* 2003b). Karşıt elektrodun görevi devreyi tamamlamaktır. Elektrokimyasal reaksiyonlarda karşıt elektrot olarak genelde, altın, platin, grafit, karbon ve çeşitli metal oksitler kullanılmaktadır. Pt tel, karşıt elektrot olarak deneylerimizde kullanıldı.



Şekil 2.14. Karşıt elektrot

2.6.3. Referans elektrot

Elektrot potansiyeli tam olarak bilinen elektrottur. Potansiyeli deney süresince sabit kalır (Yani çalışılan çözeltide bulunan analitin veya diğer iyonların konsantrasyonundan bağımsızdır). Bu elektrodu içeren gerilim okuma devresinin giriş direnci çok yüksek olduğundan bu elektrottan hiç akım geçmez. Yani tüm akım karşı elektrottan çalışma elektroduna doğru akar (Ag/AgCl Elektrot, Hg/HgCl₂(Kalomel) Elektrot, Standart (Normal) Hidrojen Elektrot (SHE=NHE)) (Skoog *et al.* 2003c). Referans elektrot, çalışma elektrodunun potansiyelini ölçer, reaksiyon ile hiçbir ilgisi yoktur. İndirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin tam olarak belirlenebilmesi, bağlantılardaki ve çözelti içindeki potansiyel kaybının ve ayrıca çözelti direncinin etkisiz kılınması için referans elektrot kullanılmalıdır.



İdeal polarize (a) ve ideal polarize olmayan (b) elektrotlar için akım-potansiyel diyagramları

Şekil 2.15. İdeal polarize olan ve olmayan elektrotlar için I-V diyagramları

İdeal bir referans elektrot;

- Tersinirdir ve Nernst Eşitliği'ne uyar.
- Zamanla değişmeyen bir potansiyeli vardır (ufak bir akıma maruz kaldıktan sonra orjinal potansiyeline döner).
- Sıcaklık değişimiyle potansiyelde çok küçük bir histerisis gösterir.

2.6.4. Ag/AgCl referans elektrodu

Yapılan deneysel çalışmalarda Ag/AgCl referans elektrodu kullanıldı. Hem gümüş klorür hem de KCl yönünden doymun çözeltiye daldırılmış bir gümüş elektrottan ibarettir (Ag, AgCl(k) | KCl(doygun)).

Yarı tepkime reaksiyonu: $\text{AgCl(k)} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag(k)} + \text{Cl}^-$

Bu elektrodun standart potansiyeli 25°C'de 0,222 V'dur. Piyasada çeşitli boyutta ve şekillerde (3,5 M doymun Ag/AgCl) bulunmaktadır. Potansiyometrik ölçümlerde her zaman anot olarak işlem görür. Genellikler referans elektrotlar polarize olmayan elektrotlardan seçilir (*<http://www.phattimes.com/myoglobin/chapter3.htm>).



Şekil 2.16. AgCl referans elektrotlar

2.7. Destek Elektrolit

Analit çözeltisine fazla miktarda ilave edilen ve analit tayininde kullanılan potansiyelde, çalışma elektroduyla reaksiyona girmeyen alkali metal tuzlarıdır (Skoog *et al.* 2003d).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Elektrodepozisyon için Numune Hazırlanması

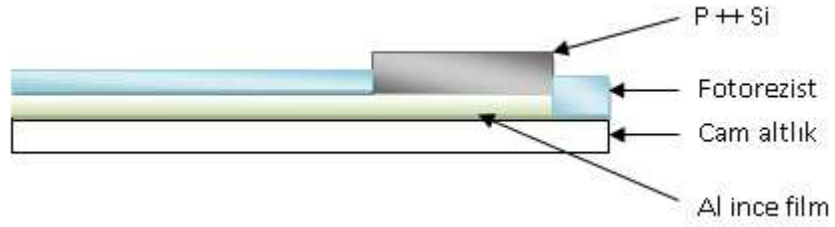
İnce film formunda numuneler önceden hazırlanan Si altlıklar üzerinde elektrodepolama ile oluşturuldu. Altlık olarak kullanılan p tipi Si ilk olarak tümleşik devre teknolojisinde geniş kullanım alanı olan RCA1 ve RCA2 (Kern 1970) temizlik işlem basamakları organik ve metalik temizlik için kullanıldı. Omik kontağı hazırlanan numuneler fotorezist izolasyonu ile cam tutucu üzerine monte edildi.

Silisyum yüzeyini organik ve metalik kirliliklerden arındıran ve Silisyum yarıiletken teknolojisinde standart kullanım haline gelen temizleme yöntemi, Kern ve Puotinen (1970) tarafından RCA laboratuvarında 1960'lı yılların sonlarında gerçekleştirilmiştir. Temizlik işlemi RCA1 ile RCA2 olmak üzere iki aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada (RCA1) ile organik kirler temizlenirken, ikinci aşamada (RCA2) ağır metalleri temizler. Silisyum için işlem basamakları sırasıyla şöyle olmaktadır;

- Asetonda 10 dakika ultrasonik yıkama
- Metanolde 10 dakika ultrasonik yıkama
- Deiyonize su ile iyice yıkama
- RCA1 ($H_2O:H_2O_2:NH_3$; 6:1:1) içinde $60^{\circ}C$ sıcaklıkta 10 dakika bekletme
- Seyreltik HF ($H_2O:HF$; 10:1) içinde 30 saniye bekletme
- RCA2 ($H_2O: H_2O_2:HCl$; 6:1:1) içinde $60^{\circ}C$ sıcaklıkta 10 dakika bekletme
- Deiyonize su ile iyice yıkama
- Seyreltik HF ($H_2O:HF$; 10:1) içinde 30 saniye bekletme
- 15- 20 dakika akan deiyonize su içerisinde bekletme
- Azot gazı (N_2) ile kurutma



Şekil 3.1. Si kristalinin temizlenmesi işlemi



Şekil 3.2. Al kaplı cam altlık üzerine numune montajı

3.2. Vakum Kaplama Ünitesi

Vakum kaplama ünitesinde omik kontak için Si dilimlerin mat yüzeyinde ve elektro depozisyon için numunenin arka kontağını oluşturmada kullanmak üzere cam lamellerin bir yüzüne 1×10^{-6} T vakumda termal buharlaştırma ile 1000 Å kalınlıkta ince Al filmler elde edildi.



Şekil 3.3. Bir kaplama işlemi yapılırken

3.3. Elektrodepozisyon için Çözeltilerin Hazırlanması

İlk olarak 1 M ZnCl_2 master çözeltisi hazırlandı. Çalışmalarında 5, 25, 50 ve 100 mM ZnCl_2 çözeltileri kullanıldı.

3.3.1. ZnCl_2 çözeltilerinin hazırlanması

İlk olarak ZnCl_2 bileşiğinin molekül ağırlığı hesaplandı. $\text{Zn}=65,29$ gr/mol, $\text{Cl}=35,05$ gr/mol $\text{ZnCl}_2=65,29+2\times(35,05)=135,39$ gr/mol

1 M ZnCl_2 master çözeltisi için 250 ml deiyonize su kullanıldı. $M(\text{Molarite } M)=n$ (mol sayısı gr/mol)/ $V(\text{toplam hacim l})$

n (mol sayısı)= m (kütle)/ M_A (molekül ağırlığı). Buradan n değeri yerine yazılırsa $M=m/(M_A \times V)$ eşitliği sağlanır.

Bu eşitlikten kullanmamız gereken m değerini çekersek $m=M \times M_A \times V$ eşitliği sağlanır. $m=1 \times 135,39 \times 0,25=33,8475$ gr/mol

Daha sonra 30 ml deney hücremize göre 1 M ZnCl_2 çözeltisi üzerine deiyonize su eklenip seyreltilerek 100, 50, 25 ve 5 mM'lık çözeltiler elde edildi.

3.4. Deneyin Yapılışı

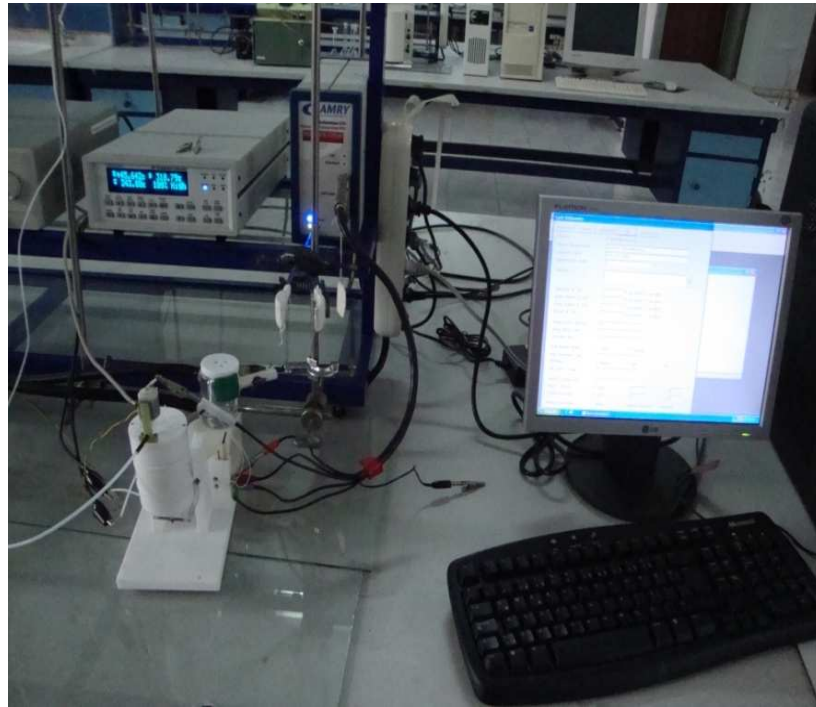
Cam üzerindeki p^{++} Si numune üzerinde çözelti konsantrasyonları değiştirilerek 5 mM, 25 mM, 50 mM ve 100 mM'lık ZnCl_2 çözeltiler içerisinde ışık yardımıyla 70°C 'de 1 saatte ZnO nanoyapılar büyütüldü. Elektrokimyasal depolama esnasında hücreden O_2 gazı geçirilerek çözeltinin oksijence doymuş olması sağlandı. Bu çözeltilerin molaritesi yüksek olduğundan iletkenlik için destekleyici elektrolit kullanılmadı. Çözelti

konsantrasyonu artırıldığında ZnO depolama daha çabuk oldu. Fakat tüm numuneler için depolama süresi 1 saat olarak belirlendi.

Hazırlanan p^{++} Si numuneler üzerinde Zn indirgenme potansiyelinin belirlenmesi için Gamry Potentiostat/Galvanostat/ZRA cihazı kullanıldı. Depozisyon yapılmadan önce uygulanması gereken katodik potansiyeller tespit edildi ve daha sonra sabit potansiyelde (DC) depolama yapıldı.

Çizelge 3.1. Bu çalışmada hazırlanan numuneler

Numune Kodu	ZnCl ₂ (mM)	O ₂ (ccm)	Vref (V)	I (mA)
ZnO_03	50	0.25	0.865	0.90
ZnO_07	5	0.25	0.850	0.30
ZnO_08	25	0.25	0.800	0.70
ZnO_09	100	0.25	0.900	2.4

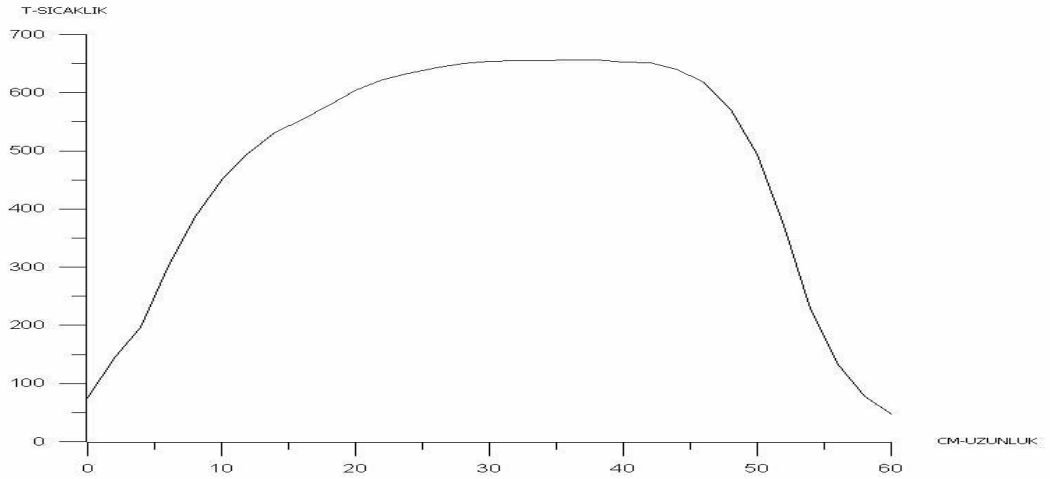


Şekil 3.4. Deney düzeneği

3.5. Termal Oksidasyon

Bu çalışmada $ZnCl_2$ derişikliği literatürde rapor edilen değerlere göre yüksek seçilmiştir. Zn indirgenirken etkin olarak ZnO'e dönüşümün ZnO oluşum kinetiğinin yavaş olması nedeni ile tamamlanmaması söz konusudur. Bu nedenle oksidasyon işlemini tamamlamak üzere numunelerde sıcaklığa bağlı olarak atmosfer basıncında oksijen gazı akışı altında oksidasyon işlemleri gerçekleştirildi.

Üç farklı bölgesi ile ayrı ayrı kontrol edilebilen oksidasyon fırınının tüp boyunca istenilen sıcaklık gradyenti elde edilebildiği gibi uygun set değerleri ile tüp boyunca homojen sıcaklık dağılımı da elde edilebilmektedir (Şekil 3.5). ZnO depozisyonun yapıldığı numuneler istenilen 200 ve 600°C sıcaklıklara set edilen yatay oksidasyon fırınında 1 saat oksijen akışı altında bekletildi. Termal oksidasyon yapılmış ve yapılmamış numunelerin optik aktivitesi fotolüminesans yardımı ile incelendi.

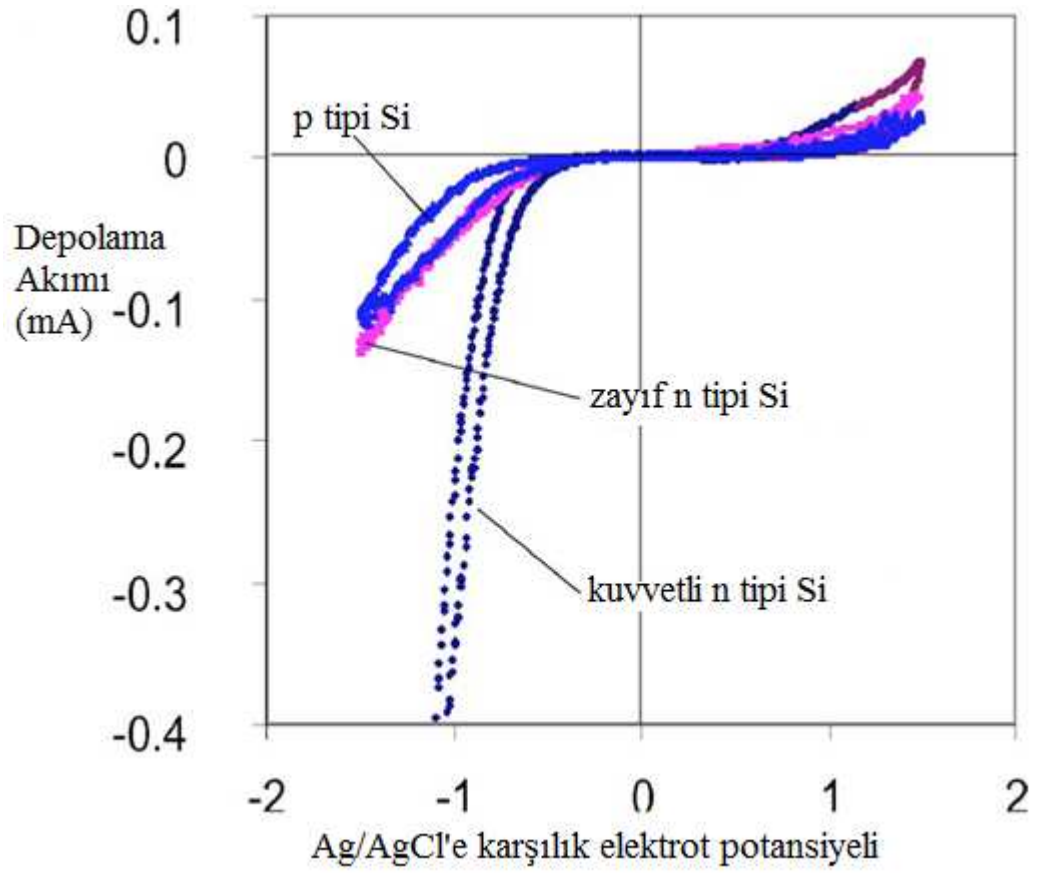


Şekil 3.5. Oksidasyon fırını içinde sıcaklık dağılım profili

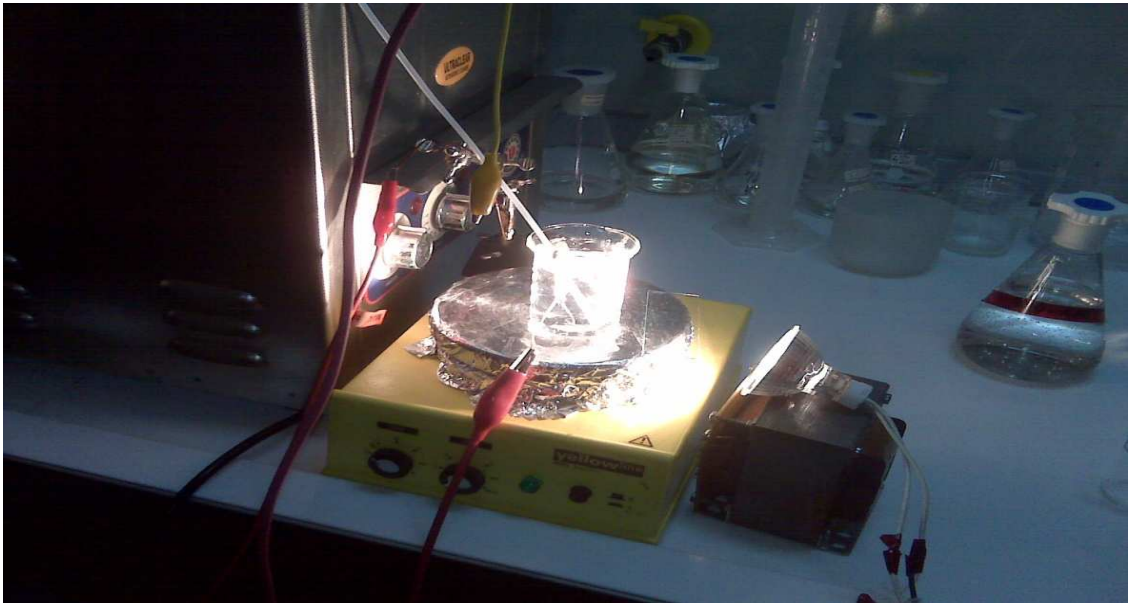


Şekil 3.6. Nanoteknoloji Laboratuvarında oksidasyon fırınları

Şekil 3.7’de görüldüğü üzere p^{++} , p tipi, zayıf p tipi ve zayıf n tipi Si numunelerde indirgenme için gerekli yükleri oluşturmak üzere aydınlatma gerekmektedir. Bu aydınlatmaya n tipi ve aşırı katkılı n tipi Silisyum için gerek duyulmaz. (Könenkamp *et al.* 2007a). p^{++} Si numune üzerinde Zn indirgeyebilmek için deney süresince deney hücresi 50 W tungsten lamba ile aydınlatıldı. Deney süresince hücre tungsten lamba ile aydınlatılarak elektron-boşluk çifti oluşturulmakta ve potansiyel engel etkisi azaltılmaktadır. Silisyum üzerinde ZnO için indirgenme gerilimi yaklaşık -1 V’dur. Zayıf n ve p tipi numunelerde bu gerilim -1 V’un altına düşer (Könenkamp *et al.* 2007b). Bu çalışmada hücre beyaz ışıqla aydınlatılarak ve Çizelge 3.1’de verilen parametreler ile elektrokimyasal depolama gerçekleşti.



Şekil 3.7. Farklı katkılanmış p ve n tipi Silisyum üzerine ZnO deposisyonuna ait voltamogramlar (Könenkamp *et al.* 2007c)

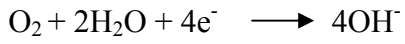
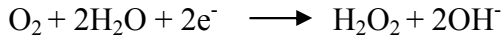


3.8. ZnO'in elektrodpozisyonu

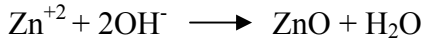
(*Altlık p tipi Silisyum olduğu için harici ışık kaynağı ile aydınlatma yapılmıştır.)

3.6. Elektrokimyasal İndirgenme-Yükseltgenme

Elektrokimyasal hücrede elektrodopolama prosesi iki aşamada gerçekleşir. İlk aşamada O_2 indirgenerek OH^- oluşturur. Tepkime elektrolitin özelliğine göre iki şekilde gerçekleşebilir (Tena-Zaera *et al.* 2008).



ZnO elektrodopolanması O_2 moleküllerinin indirgenmesi sonucu Zn atomları sayesinde olur. Katodik potansiyel uygulandığında OH^- iyonları Zn^{+2} iyonlarıyla birleşerek ZnO oluşturur ve katot yüzeyinde depolanır (Elias *et al.* 2010).

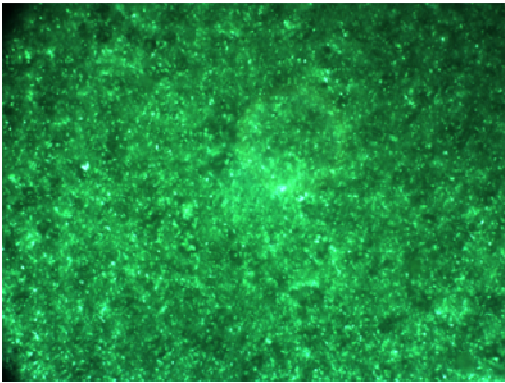


4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

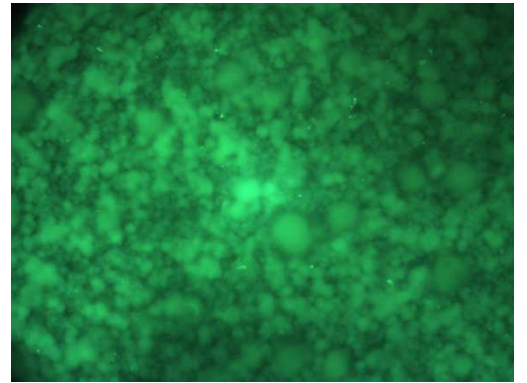
Bu çalışmada aşırı katkılı p tipi Si altlık üzerine elektrokimyasal depolama yöntemiyle ZnO yapılar büyütülmüştür. Metalik yüzeylerde olduğu gibi aşırı katkılı p tipi Si altlık üzerine de büyütme yapılabilir. Düşük elektron konsantrasyonlarından dolayı zayıf n tipi ve p tipi malzemeler üzerine büyütme yapmak zordur. Zayıf n tipi ve p tipi malzemelerde potansiyel engel olduğundan bu durum yüksek katodik potansiyel uygulanarak veya ışık yardımıyla önlenabilir (Könenkamp *et al.* 2007d). Altlık olarak kullandığımız p^{++} Si malzemeler üzerine büyütülen ZnO yapılarda tungsten lamba kullanılarak elektrokimyasal depolama esnasında deney hücresi aydınlatılmıştır. Böylece optik uyarma ile elektronlar değerlik bandından iletim bandına çıkarılarak Zn'nun indirgenmesi için gerekli boşluklar oluşturulmuştur.

4.1. Numune Yüzeylerinin Mikroskop Görüntüleri

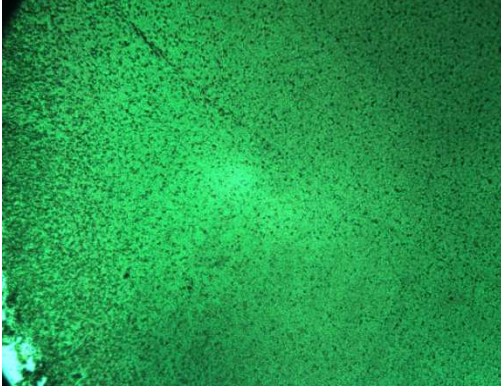
Optik mikroskopta numune yüzeylerinin kimyasal yığma ve oksidasyon sonrası homojen olmadığı görülmektedir. Bu numunelerden ZnO_07 numunesi yüzeyi düzgünlüğü en fazla olmasına rağmen bu numuneden ZnO'e ait karakteristik luminesans gözlenmedi. Bu durum SEM görüntüleri ve EDX analizi ile ilerideki kısımda tartışılacak. Örnek olması açısından bazı numunelerin referans ve ısıtılma işlemi tabi tutulmuş olanlarına ait görüntüleri aşağıda verilmiştir.



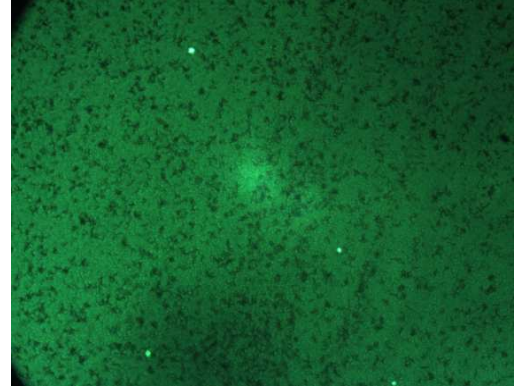
Şekil 4.1. ZnO_03 REF X40



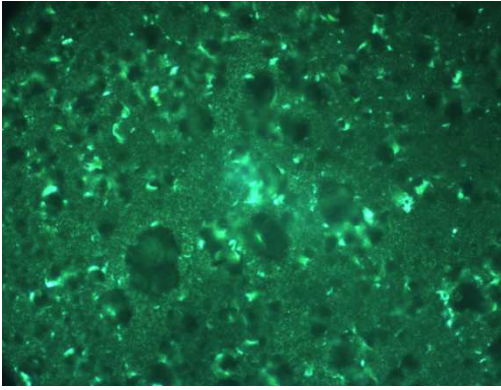
Şekil 4.2. ZnO_03 600°C tav X40



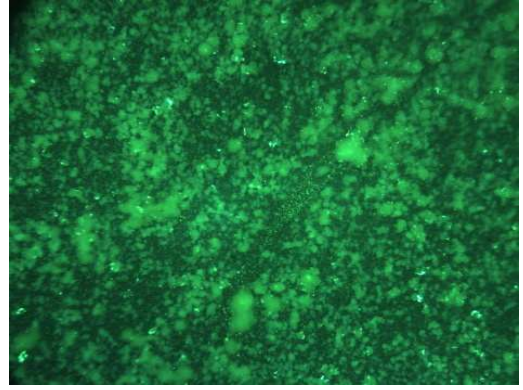
Şekil 4.3. ZnO_07 REF X40



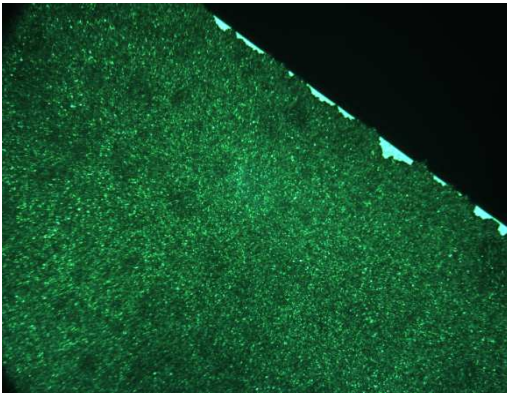
Şekil 4.4. ZnO_07 600°C tav X40



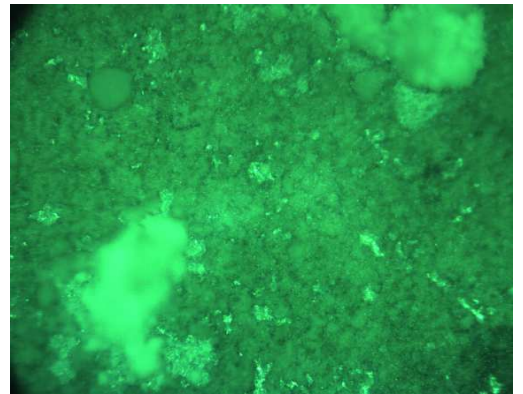
Şekil 4.5. ZnO_08 REF X40



Şekil 4.6. ZnO_08 600°C tav X40



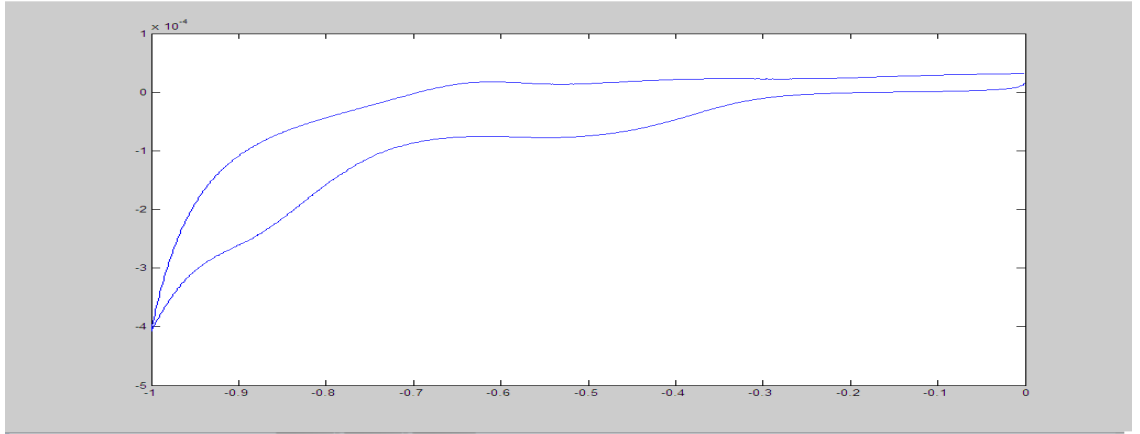
Şekil 4.7. ZnO_09 REF X25



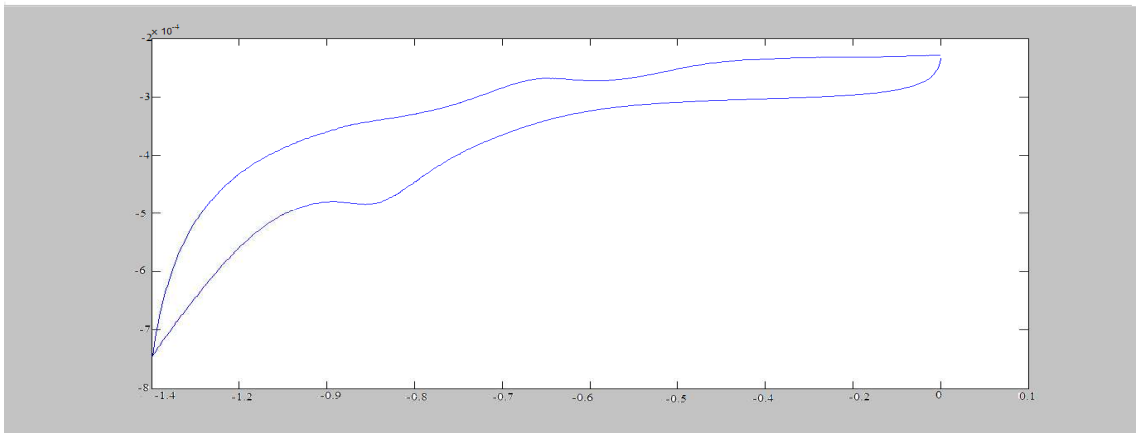
Şekil 4.8. ZnO_09 600°C tav X25

4.2. Voltamogramlar

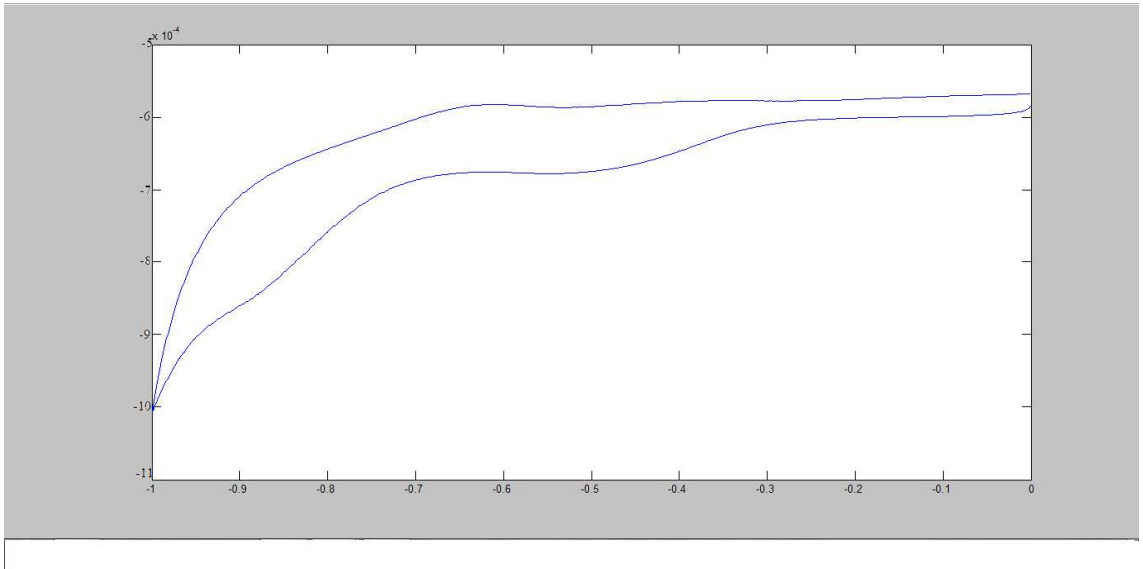
Farklı molaritelerde hazırlanan ZnCl_2 çözeltisi içinde p^{++} Si altlık üzerine Zn indirgemek için gerekli potansiyeli bulmak üzere aşağıda verilen voltamogramlar 70°C elektrolit sıcaklığında alındı (Şekil 4.9-4.12). Şekillerde yatay eksen potansiyeli (V), dikey eksen ise akımı (A) göstermektedir. Reaksiyonun çift dönüşümlü olduğu görülen bu grafiklerde ZnO için indirgenme potansiyeli literatürle uyumlu olmak üzere -1 V civarında olduğu gözlemlendi.



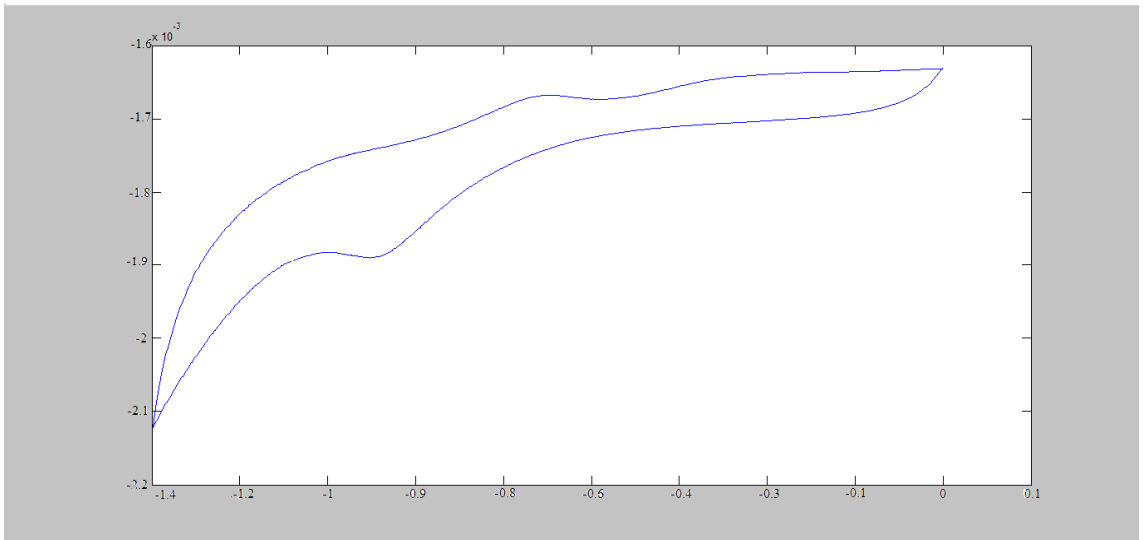
Şekil 4.9. ZnO_07 CV (5 mM ZnCl_2 $T=70^\circ\text{C}$ $V_{\text{uyg}}=-0,85$ V)



Şekil 4.10. ZnO_08 CV (25 mM ZnCl_2 $T=70^\circ\text{C}$ $V_{\text{uyg}}=-0,8$ V)



Şekil 4.11. ZnO_03 CV (50 mM ZnCl₂ T=70°C V_{uyg} =-0,865 V)

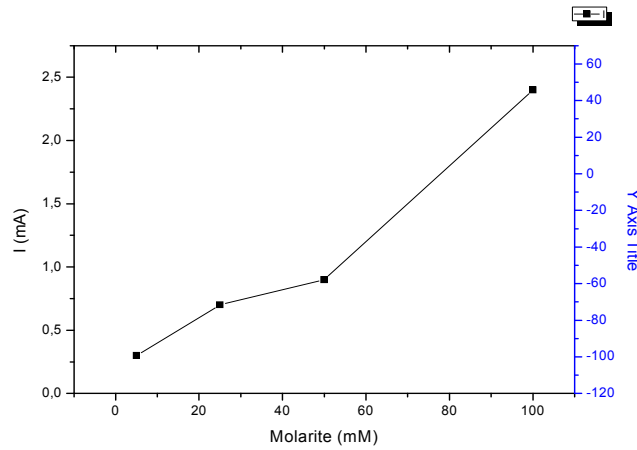


Şekil 4.12. ZnO_09 CV (100 mM ZnCl₂ T=70°C V_{uyg} =-0,9 V)

Şekil 4.13’de molariteye bağlı olarak üçlü elektrot sisteminde geçen akım grafiği verilmektedir. -1 V civarında tutulan referans gerilim ile elektrolitten geçen akımın artması doğal olarak ZnCl₂ konsantrasyonunun lineer artmasından kaynaklanmaktadır.

Elektrolit direncinin düşük olması sebebi ile bu çalışmada iletkenliği artıracak tampon çözelti kullanılmamıştır.

Zn'nun indirgenme kinetiğinin yavaş olması ve 5 mM'lık çözeltide yeterince indirgenme gerçekleşmemesinden dolayı çözelti molaritesi artırılmış ve molariteye bağlı olarak numuneden geçen akım da artmıştır. -0,9 V referans potansiyelinde 100 mM'lık çözeltiden 2,4 mA akım geçmiştir.



Şekil 4.13. Molariteye bağlı olarak numuneden geçen akım

4.3. Optik Karakterizasyon için PL (Fotolüminesans)

Üç elektrotlu sistemde ortalama -0,85 V sabit referans gerilimde, 5-100 mM konsantrasyonlarda ZnCl_2 çözeltisinde tungsten lamba ile aydınlatılmış p^{++} altlık üzerinde 70°C 'de 1 saat süre ile ZnO yığıldı. UV lüminesans verimi üzerinde ZnCl_2 'ün derişikliğinin ve termal oksidasyonun optik verimdeki etkisi 8-325 K aralığında yapılan fotolüminesans ölçümleri ile çalışıldı. Bu çalışmada lüminesans algılamada HeCd lazerinin 27 mW çıkış gücü ile 325 nm dalga boyu optik uyarma için, 25 cm odak mesafeli monokromatör ve Lock-In tekniği spektral algılama için kullanıldı.

Oda sıcaklığında 5 ve 100 mM ZnCl_2 'de hazırlanan ZnO_7 ve ZnO_09 numunelerden ZnO'e ait karakteristik luminesans gözlenmemesi bu numuneler üzerinde ZnO'in oluşmadığı şeklinde yorumlandı. Bu iki numunede 9 K'de yapılan PL ölçümlerinde ZnO'e ait olmayan muhtemelen Si üzerinde oluşan gözenekli yapıdan kaynaklanan luminesans olarak yorumlandı. Buna karşın ZnO_07 haricindeki tüm numunelerde ısıtıl işlem sonrası ZnO'e ait karakteristik luminesans gözlenirken Çizelge 4.1'den de görüldüğü üzere yarıyükseklik genişliklerinin 9 K'de de büyük olması kristalin tam oluşmadığının göstergesidir.

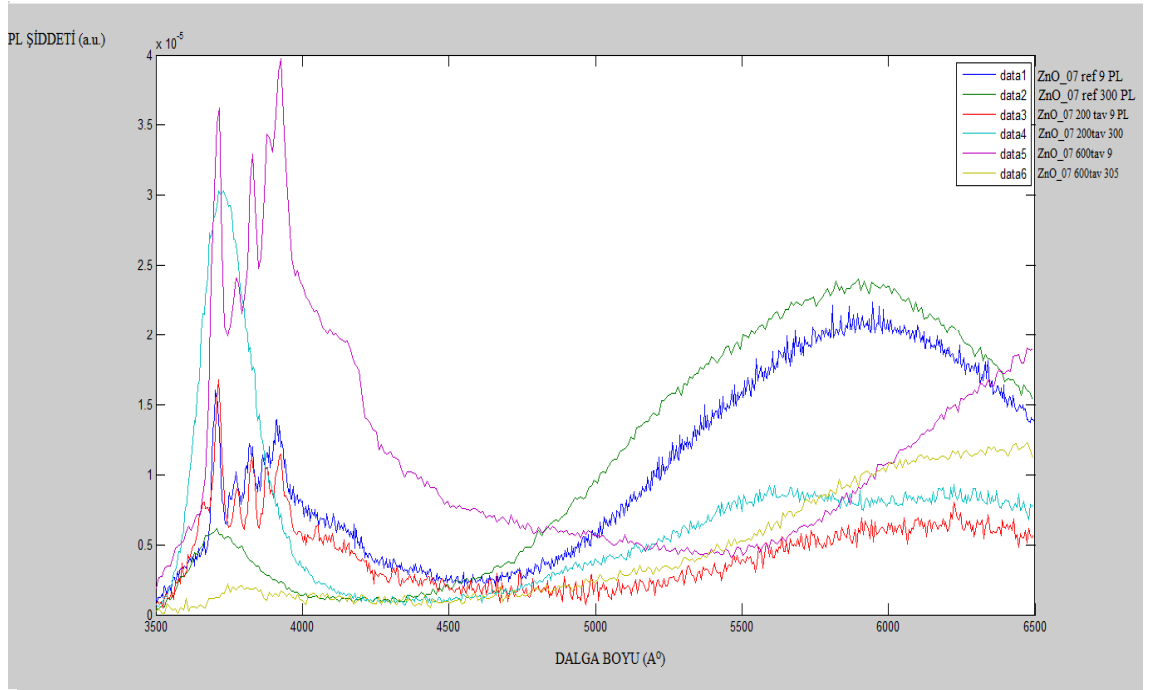
Çizelge 4.1. Referans numunelerin sıcaklığa bağlı PL değerleri

Numune Kodu	Sıcaklık (K)	UV Pik			Yeşil Pik		
		Pozisyon (eV)	FWHM (meV)	Int Pl	Pozisyon (eV)	FWHM (meV)	Int Pl
ZnO_03ref	9	3,377	343	0,0337	2,324	--	--
ZnO_08ref	9	3,353	346	0,0550	2,228	--	--
ZnO_07ref	9	--	--	--	--	--	--
ZnO_09ref	9	3,353	37	0,0021	--	--	--

Şekil 4.9'da voltamogramı verilmiş olan 5 mM ZnCl_2 ihtiva eden elektrolitte yapılan elektrodpozisyon sonrası 9 K'de yapılan PL ölçümlerinde 2,095 eV daki yaygın luminesans ve 3,350, 3,286, 3,242, 3,197 ve 3,168 eV'da gözlenen luminesans pikleri ZnO'den ziyade yüzeyde oluşan gözenekli silisyumdan kaynaklanmaktadır. Oda sıcaklığında 07 nolu referans numunede 3,708 eV'da 237 meV yarıyükseklik genişliğine sahip luminesans, numune 200°C'de tavlandığında 3,330 eV enerji pozisyonunda yarı yüksekliği 187 meV'a azalarak bir iyileşme gözlemlendi. Ancak 600°C'de yapılan ısıtıl işlem sonrası bu durum devam etmeyerek toplam UV luminesansı sistem hassasiyetinin altına inerken, düşük enerji bölgesinde görülen luminesans da kırmızı bölgeye kaydı. Bu durum Çizelge 4.2'de özetlenmiştir.

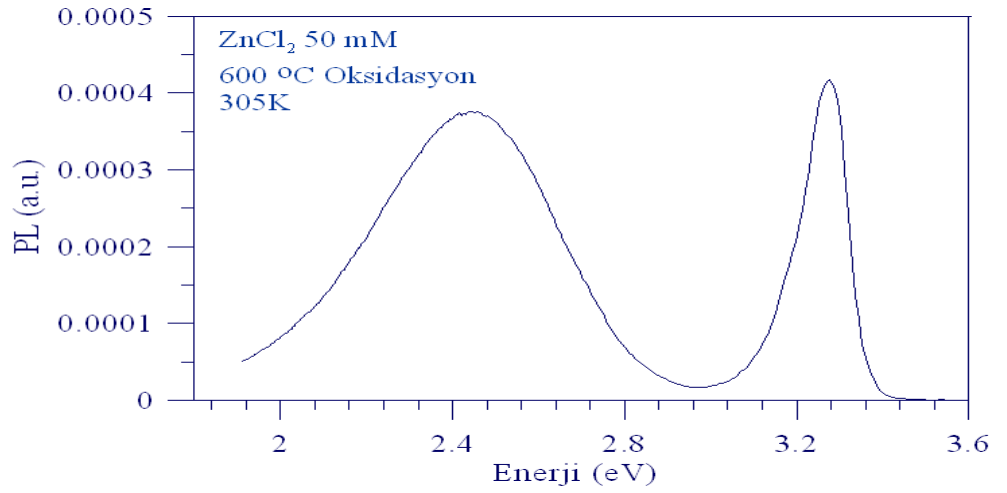
Çizelge 4.2. ZnO_07 numunesinin termal oksidasyon ve sıcaklığa bağlı PL değerleri

Numune Kodu	Sıcaklık (K)	UV Pik			Yeşil Pik		
		Pozisyon (eV)	FWHM (meV)	Int PL	Pozisyon (eV)	FWHM (meV)	Int PL
ZnO_07 ref	300	3,353	221	0,0013	2,108	-	-
ZnO_07 200 °C tav	300	3,330	187	0,0043	2,215	-	-
ZnO_07 600 °C tav	305	3,320	165	0,0023	-	-	-

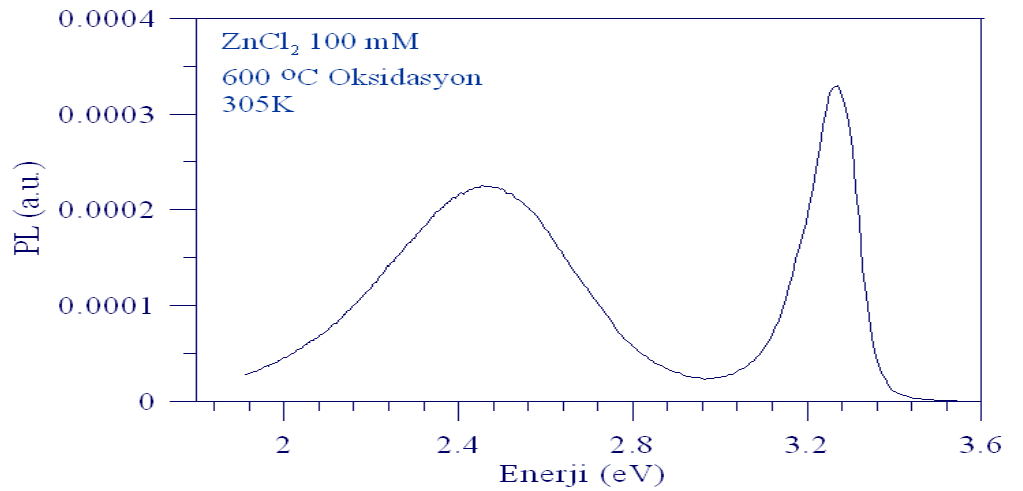
**Şekil 4.14.** ZnO_07 numunesinin termal oksidasyon sonrası fotoluminesans spektrumları

ZnCl₂ molaritesinin 25 mM'a çıkarılması ile elde edilen numunelerde oda sıcaklığında FWHM 369 meV olan 3,360 eV'da ve 2,326 eV'da ZnO'e ait karakteristik lüminesans gözlemlendi. 200°C'de tavlama sonrası FWHM 197 meV ile 3,289 eV'da daha iyi lokalize olmuş UV lüminesansı gözlemlendi. 600°C'de yapılan ısıtıl işlem ise UV lüminesansı olumsuz etkilemiştir.

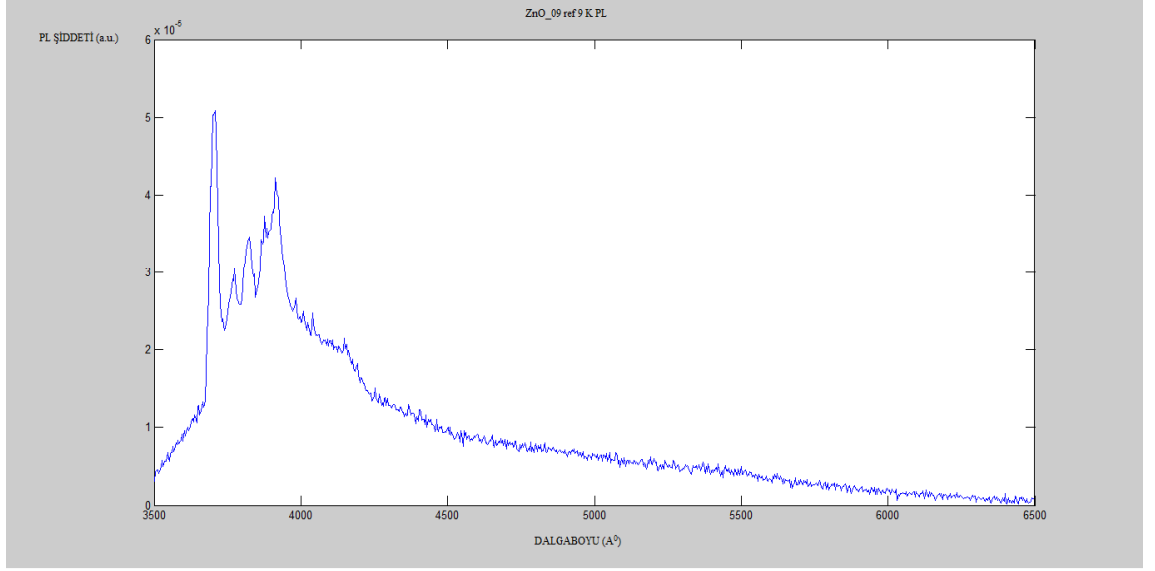
ZnCl₂ molaritesinin 50 ve 100 mM'a çıkarıldığı elektrolitlerdeki elektrodpozisyonla elde edilen ince filmlerde optimum lüminesans 600°C'de oksidasyona tabi tutulan numuneden elde edildi (Şekil 4.15). 50 mM ZnCl₂'de hazırlanan numunelerde ısı işlem öncesi ve sonrası UV ve yeşil lüminesans gözlenirken, 100 mM'da hazırlanan numuneden sadece 600°C'de yapılan ısı işlem sonrası ZnO'e ait karakteristik lüminesans gözlemlendi (Şekil 4.16). 9 K'de ise 100 mM'da hazırlanan ZnO_09'dan 5 mM'da hazırlanan numuneye benzer olarak gözenekli Si yapıya ait olduğu düşünülen lüminesans gözlemlendi (Şekil 4.17).



Şekil 4.15. ZnO_3 numunesinin 600°C'de oksidasyon sonrası 305 K'de alınan spektrumları



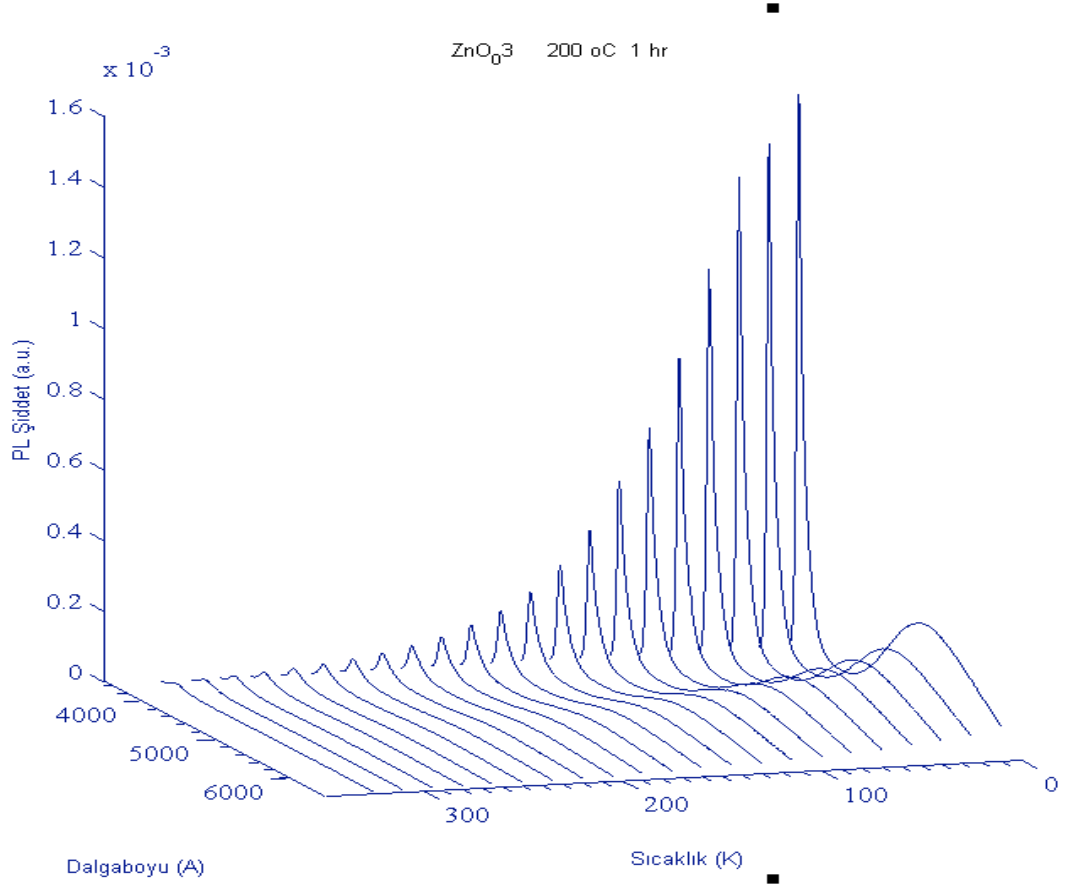
Şekil 4.16. ZnO_9 numunesinin 600°C'de oksidasyon sonrası 305 K'de alınan spektrumları



Şekil 4.17. ZnO_09 ref numunesinin 9 K PL grafiği

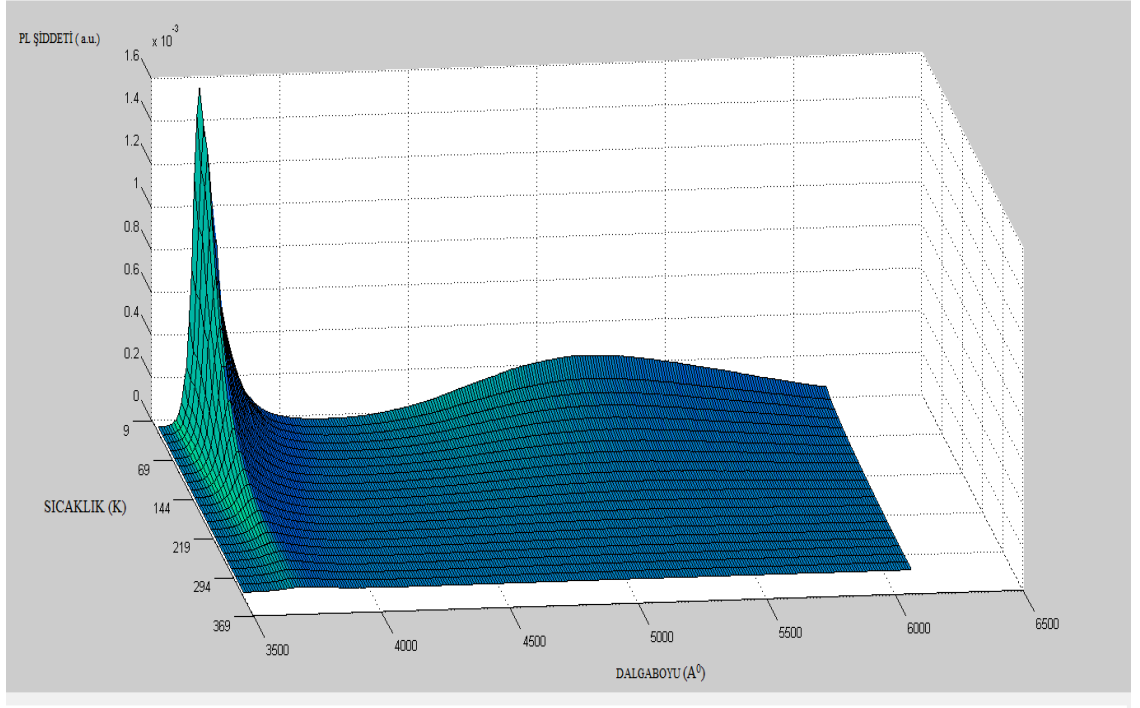
4.4. p^{++} Si Üzerine Büyütülen 200 ve 600°C’de Termal Oksidasyon Yapılmış ZnO Numunelerin Sıcaklığa Bağlı PL Değerleri

8-325 K arası yapılan sıcaklığa bağlı PL ölçümlerinde UV lüminesansın şiddeti etkin şekilde artarken yeşil banttaki lüminesans daha az artarak sıcaklığa bağlılığının daha düşük olduğu gözlemlendi. Örnek bir sıcaklığa bağlı PL ölçümü Şekil 4.18’de 50 mM $ZnCl_2$ ’de ve 200°C’de tavlanan numune için verilmiştir.

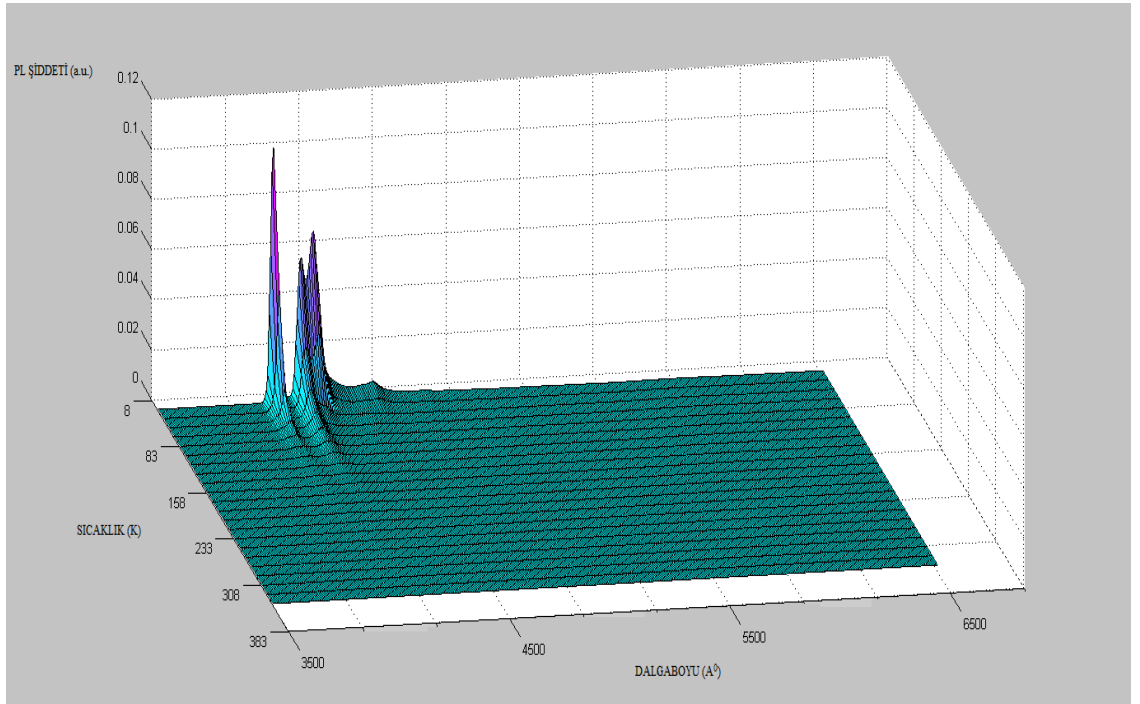


Şekil 4.18. 50 mM çözeltide hazırlanan ve 200°C’de 1 saat süre ile oksidasyona tabi tutulan numuneye ait 8-325 K sıcaklığa bağlı PL ölçümleri

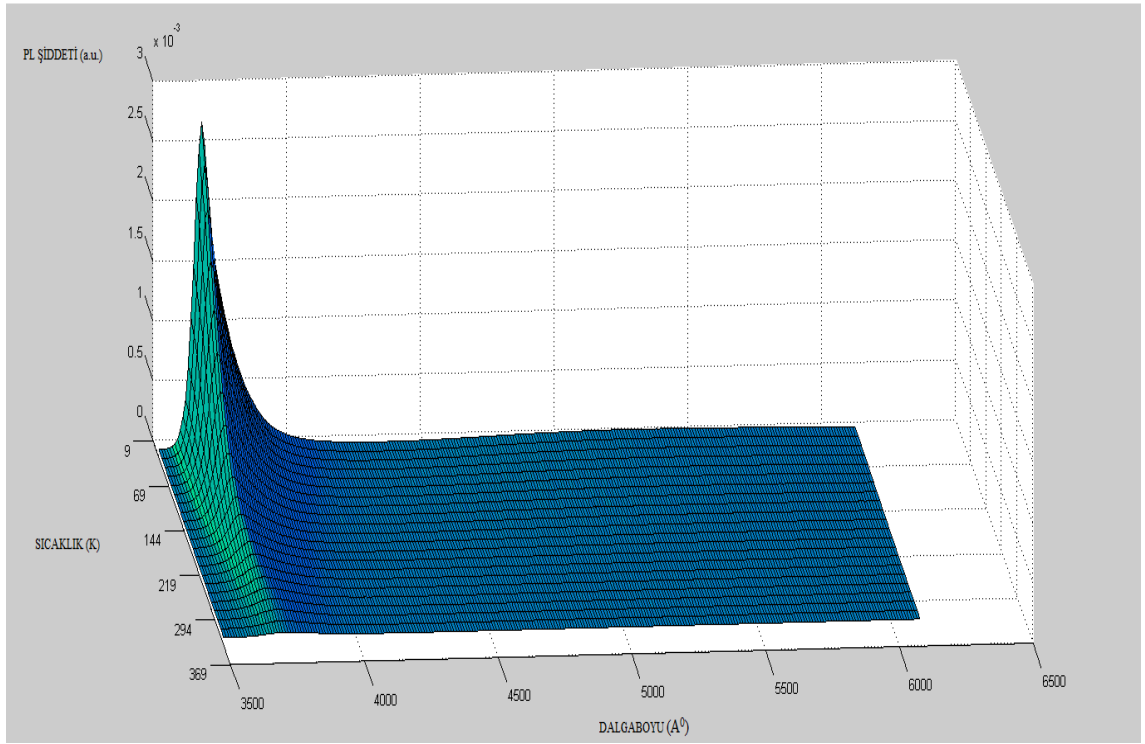
Oda sıcaklığında 100 meV üzerinde gözlenen yarı yükseklik genişliği 8 K’de yapılan ölçümlerde genelde 10 meV mertebesinde seyrederken Şekil 4.26 ve 4.27’de verilen numuneler için bu değer 3,4 meV değerine kadar azalmıştır. Sıcaklığa bağlı olarak luminesansın değişimi Şekil 4.15-19’daki çizimlerde verilmiştir. Bu grafiklerin PL ölçümlerinin çözümlenmesine ait temel parametreler EK-1’deki çizelgelerde verilmiştir.



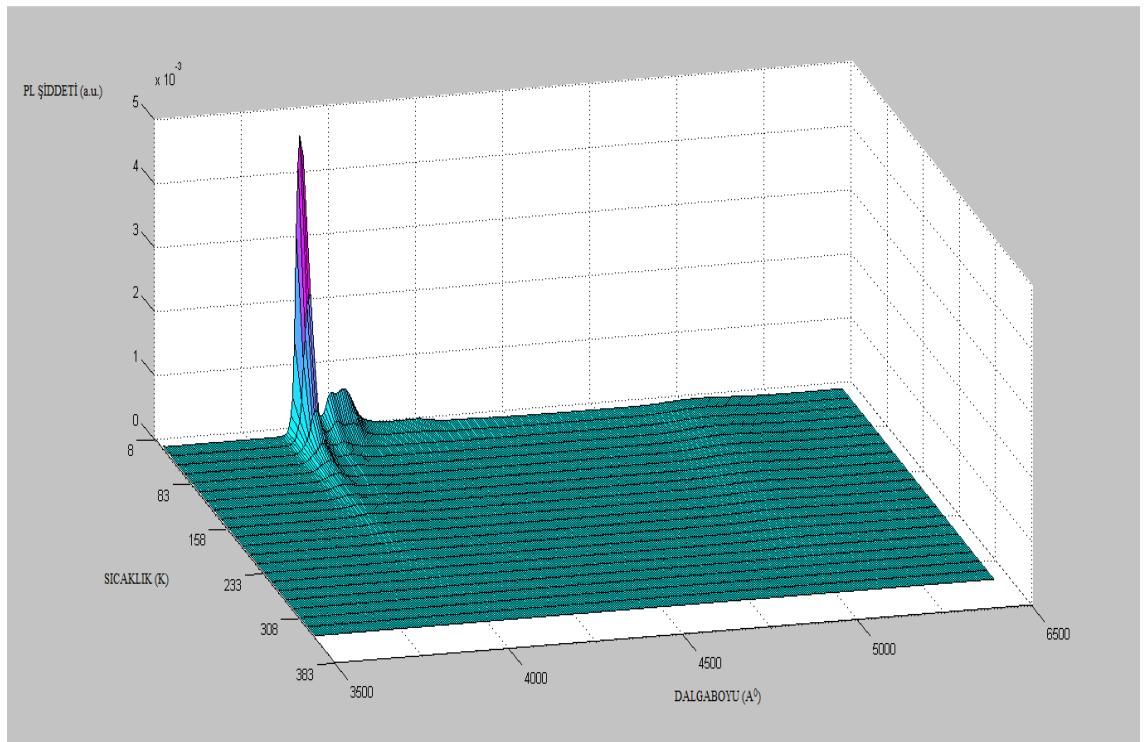
Şekil 4.19. 200°C’de tavlanmış ZnO₀₃ numunesinin sıcaklığa bağlı PL grafiği



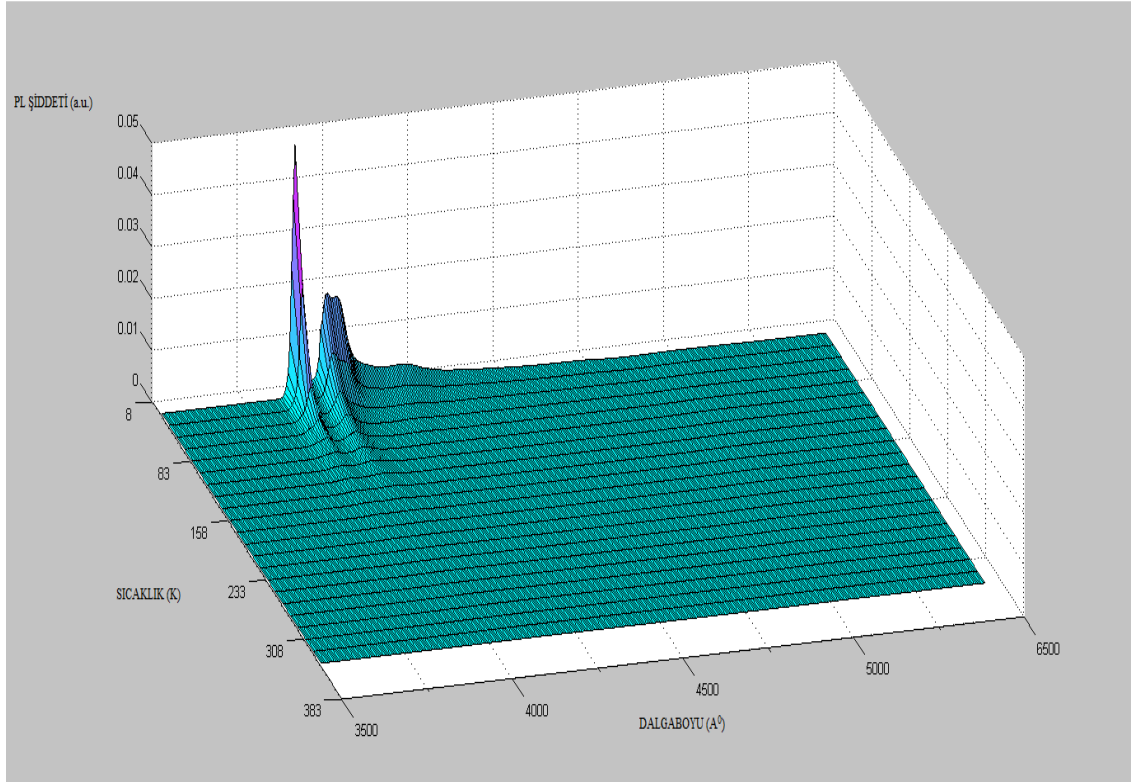
Şekil 4.20. 600°C’de tavlanmış ZnO₀₃ numunesinin sıcaklığa bağlı PL grafiği



Şekil 4.21. 200°C’de tavlanmış ZnO₀₈ numunesinin sıcaklığa bağlı PL grafiği



Şekil 4.22. 600°C’de tavlanmış ZnO₀₈ numunesinin sıcaklığa bağlı PL grafiği



Şekil 4.23. 600°C’de tavlanmış ZnO_09 numunesinin sıcaklığa bağlı PL grafiği

Genel bir davranış olarak ZnO’e ait 3,2 eV civarına yerleşik lüminesansın şiddeti azalan sıcaklık ile artışı bant kenarı lüminesans olan 3,37 eV’daki ışımanın artışıdan az kalmıştır.

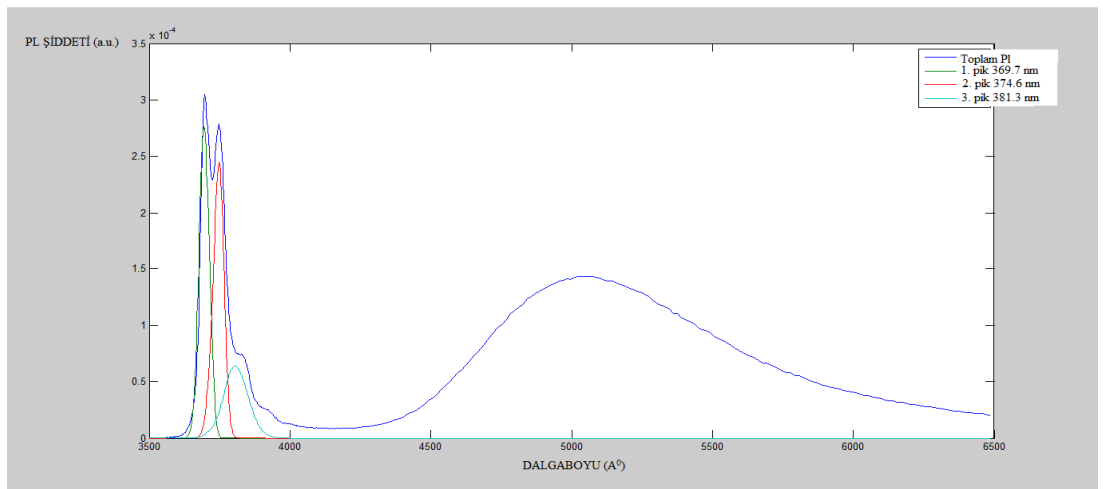
Şekil 4.19 ve 4.21’de oda sıcaklığında gözlenen UV ışıma azalan sıcaklıkla artarken tek bir pik durumunu muhafaza etmesi tek kristal olmayan yapıdan yayınlanan lüminesansların toplamı şeklinde oluştuğu olarak yorumlanmıştır.

Şekil 4.20, 4.22 ve 4.23’de ZnO’dan bu yapıya ait karakteristik olan fonon destekli ışıma çizgileri olduğu görülmektedir. Fonon çizgilerinin oluşumu ile ilgili örnekler detayları ile Şekil 4.24-27’de verilmiştir.

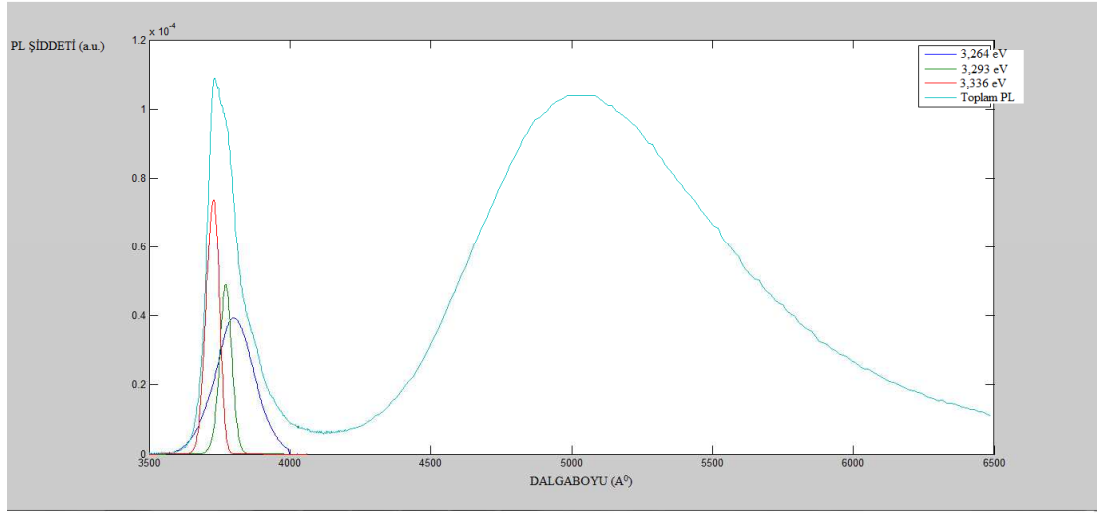
4.5. Fonon Yardımlı Geçişler

Tek kristal ZnO'ye ait fotolüminesansta donör-akseptör çifti geçişleri, çoklu TO (enine), TO+LO ve LO (boyuna) geçişleri oluşur (Özgür *et al.* 2005). Literatüre göre ZnO kristalinin düşük sıcaklıklarda TO fonon enerjisi yaklaşık olarak 72 meV'a karşılık gelmektedir (Hsu *et al.* 2004). 600°C'de termal oksidasyon yapılan numunelerin ölçülen fotolüminesansında UV lüminesansın birkaç pikden oluştuğu gözlemlenmiştir. UV lüminesans pikleri gauss yöntemiyle ayrıştırılarak herbir pikin enerjisi hesaplanmış; fonon çizgilerine ait pikler belirlenmiştir. Örneğin Şekil 4.24'de 600°C'de termal oksidasyon yapılmış ZnO_03 numunesinin 248 K'de ölçülen fotolüminesans grafiğinde UV lüminesans gauss yöntemiyle ayrıştırılmış ve oluşan piklerin enerjileri 3,336 eV, 3,293 eV, ve 3,264 eV olarak hesaplanmıştır. Burada 0. fonon çizgisi 3,336 eV enerjili pik olarak seçildiğinde buna çok yakın olan 3,293 eV enerjili pik donör-akseptör çiftinden kaynaklanan pik iken 3,264 eV enerjisine sahip pik 1. TO fonon çizgisine aittir.

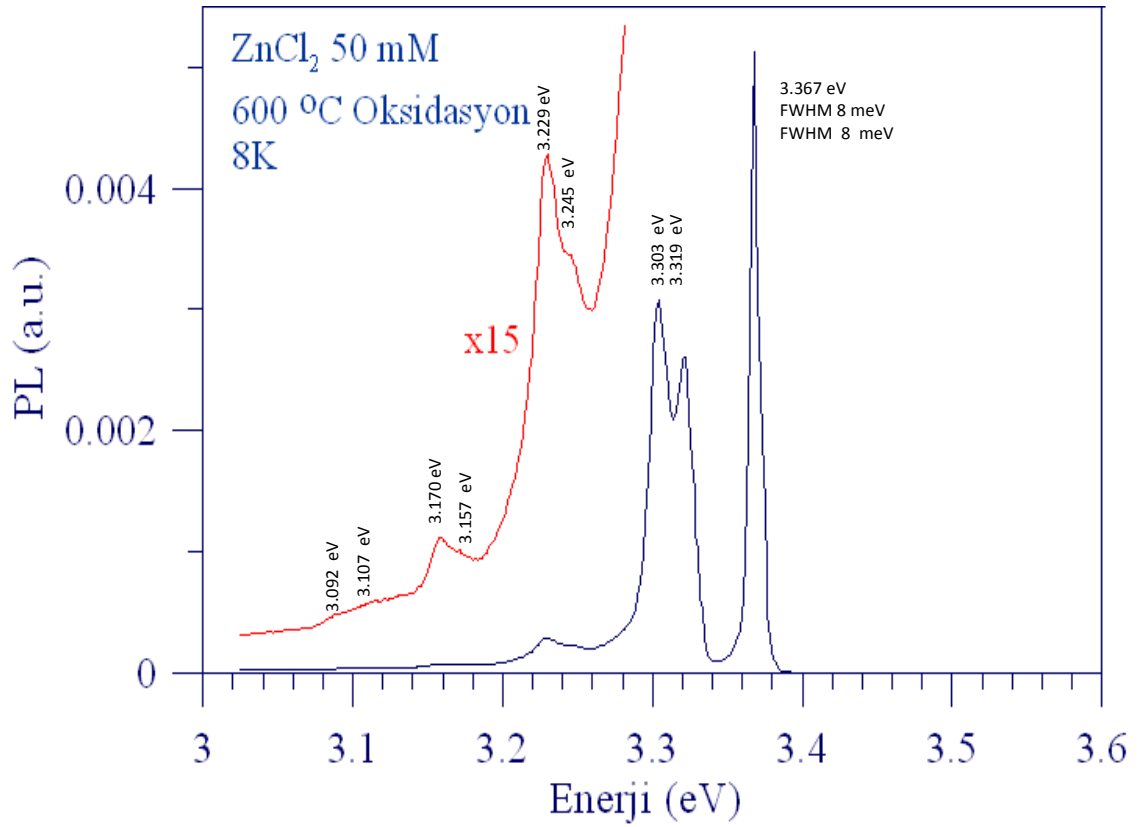
Örnek olarak ZnO_03 numunesinin 173 K ve 248 K'de ölçülen fotolüminesansında gauss yöntemiyle ayrıştırılan pikler Şekil 4.24-25'de gösterilmiştir.



Şekil 4.24. ZnO_03 600°C numunesinin 173 K PL grafiği

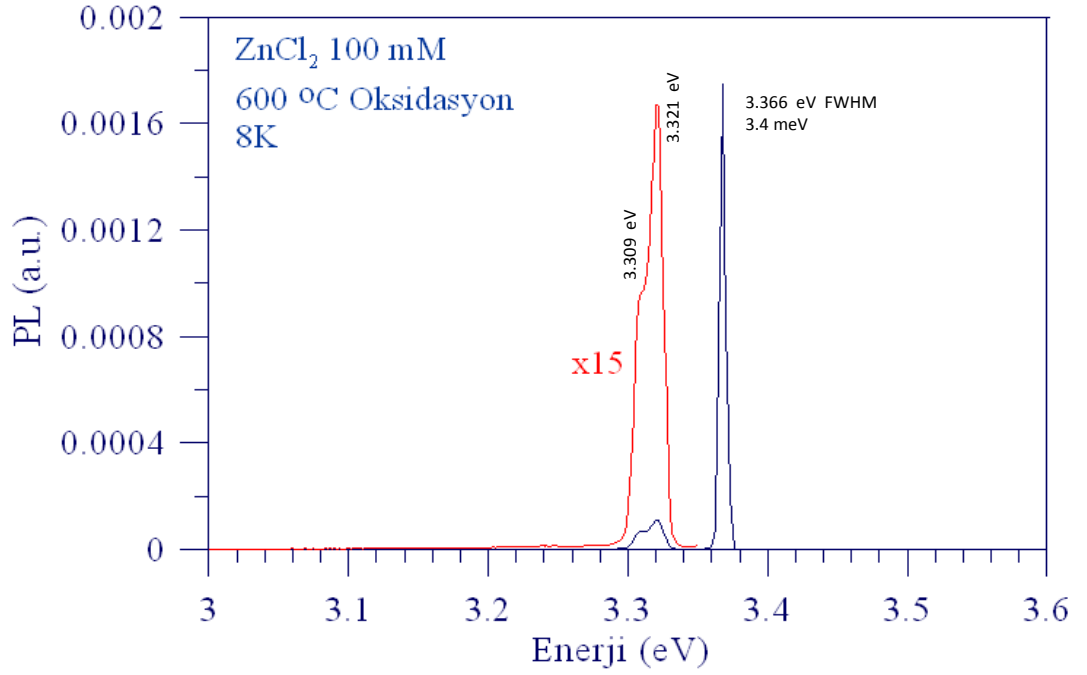


Şekil 4.25. ZnO_03 600°C numunesinin 248 K PL grafiği



Şekil 4.26. 50 mM ZnCl_2 çözeltisinde elektrodpozisyonu yapılan numunenin 600°C’de kuru oksijen atmosferi altında yapılan oksidasyon ve ısıt işlem sonrası 8K’de alınan yüksek çözünürlüklü fotoluminesansı

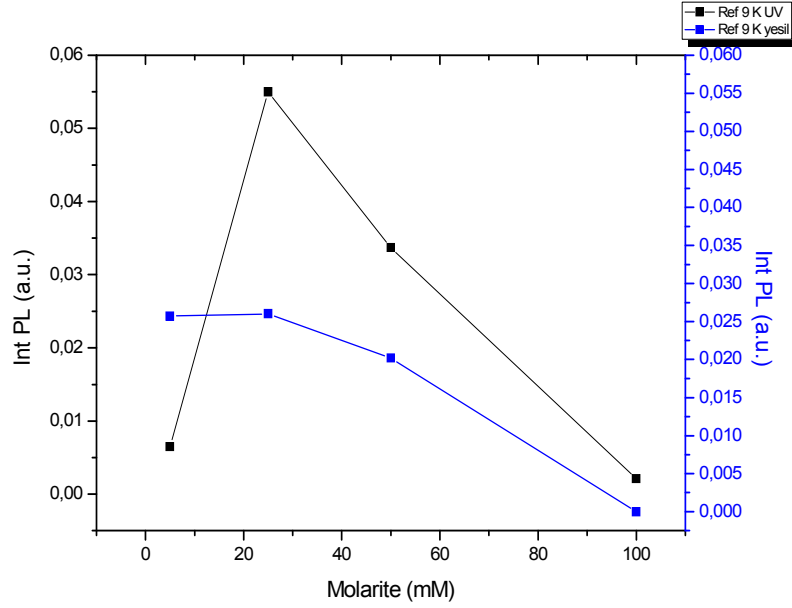
(*ZnO’ye ait 70 meV’a sahip yüksek merteben fonon replikaları kristal kalitesinin göstergesidir.)



Şekil 4.27. 100 mM ZnCl₂ çözeltisinde elektrodpozisyonu yapılan numunenin 600°C’de kuru oksijen atmosferi altında yapılan oksidasyon ve ısıt işlem sonrası 8K’de alınan yüksek çözünürlüklü fotolüminesansı
(*Yüksek merteben fonon replikaları gözlenmezken ana pik yarıyükseklik genişliğinin 3,4 meV olması da iyi bir kristalleşmeyi işaret etmektedir.)

4.6. ZnCl₂ Molaritesi ile ZnO Lüminesansı Arasındaki İlişki

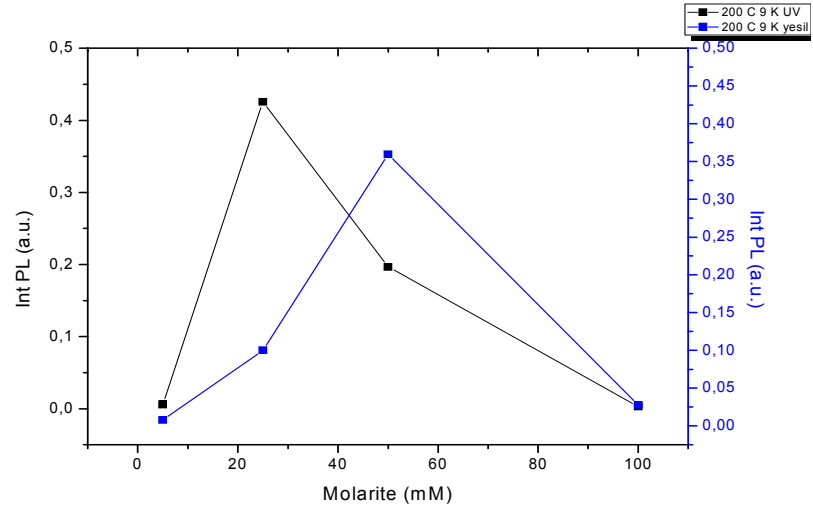
Düşük konsantrasyona sahip 5 mM’lık ZnCl₂ çözeltisinde oluşturulan ZnO_07 numunesinde ZnO yapısı oluşmadığından UV lüminesansı Şekil 4.28’de de görüldüğü üzere seri içinde en düşük seviyede kalmıştır. Çözelti konsantrasyonunun düşük olması numuneden düşük akım geçmesine ve yeterli Zn’nun indirgenememesine sebep olurken Si yüzeyinde SEM görüntülerinden tanımlandığı şekli ile gözenekli yapı oluşmuştur. 5 mM’da hazırlanan numunenin 500 nm’nin uzun dalga boyu tarafındaki lüminesansı ısıt işlem ile kırmızı ötesine kaymıştır. Bu durum gözenekli silisyumun karakteristik özelliğidir.



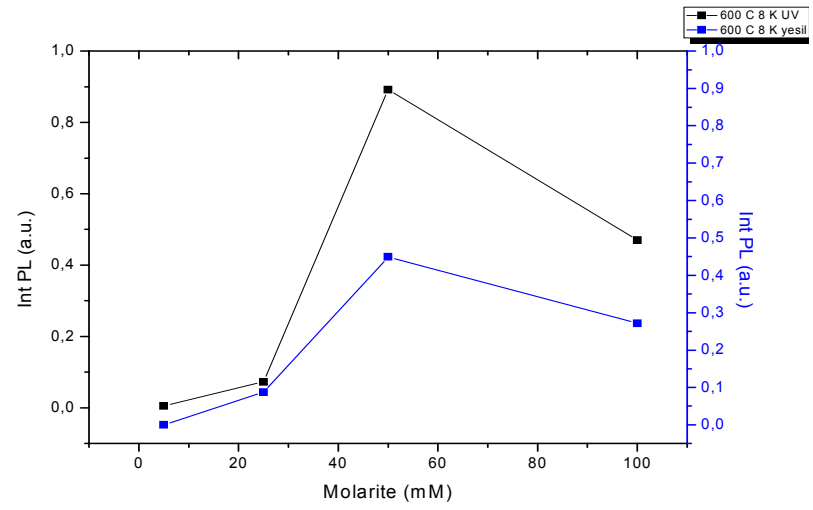
Şekil 4.28. Tavlınmamış numunelerin 9 K'de Molarite-Int PL değışimi

Çözelti molaritesi artırılarak 100 mM seçilmiştir fakat bu durumda da elektrodepolama çok hızlı olmuş ve yüzeyde metalik Zn oluşmuştur. Bu durumda da lüminesans azalmıştır (Şekil 4.28). Yüksek molaritede yüzeyde Zn metalinin olduğu; oksitlenmenin tamam olduğu 600°C'de yapılan termal oksidasyonla ise yüzeydeki metalik Zn oksitlenerek ZnO'e ait fotolüminesans gözlemlenmiştir (Şekil 4.30).

İdeal elektrodepolama 25 ve 50 mM'lık çözeltilerde elde edilmiştir. Molariteye bağlı olarak tavlınmamış numuneler ile 200°C ve 600°C'de tavlama yapılan numunelerde 8 ve 9 K'de UV ve yeşil lüminesansa ait toplam PL şiddetleri Şekil 4.28, 4.29 ve 4.30'da karşılaştırma için verilmiştir.



Şekil 4.29. 200°C’de tavllanmış numunelerin 9 K’de Molarite-Int PL değişimi



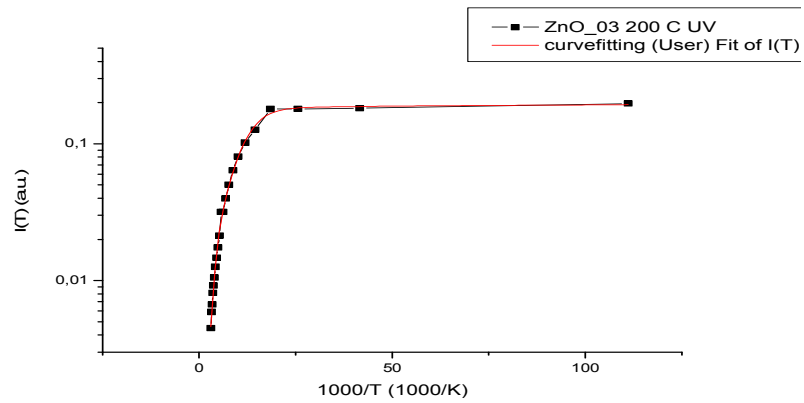
Şekil 4.30. 600°C’de tavllanmış numunelerin 8 K’de Molarite-Int PL değişimi

4.7. Sıcaklığa Bağlı Aktivasyon Enerjisi

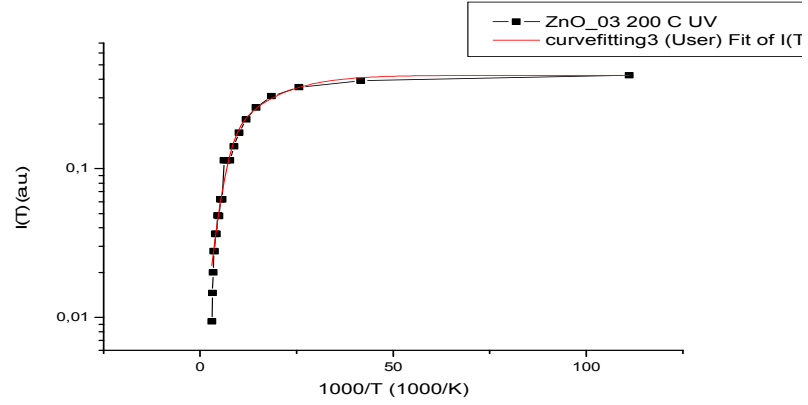
200°C’de tavllanmış ZnO_03 numunesinin UV lüminesansının ve ZnO_08 numunesinin UV ve yeşil lüminesanslarının aktivasyon enerjileri $\ln I(T)$ ilişkisinden deneysel verilerin aşağıdaki eşitliğe fit edilmesi ile bulunmuştur.

$$I(T) = I_0 / (1 + a \cdot \exp(-b/kT) + c \cdot \exp(-d/kT) + e \cdot \exp(-f/kT))$$

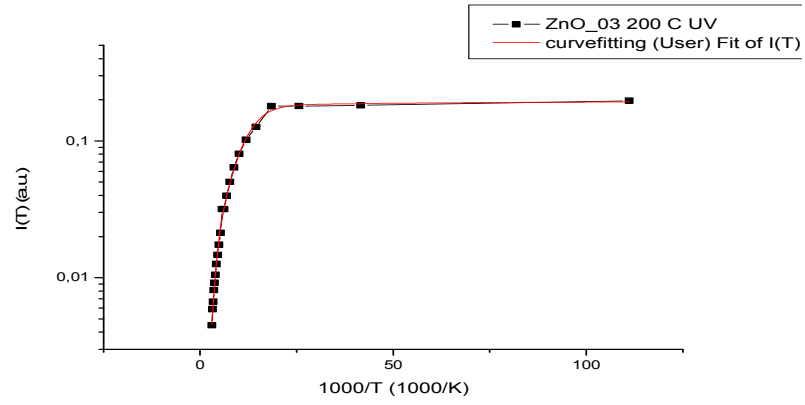
Bu eşitlikte a, c, e ilgili merkezlerin kuplaj katsayısı olup bu katsayıyla ilgili enerji seviyesine ait merkezin gözlenen PL şiddetindeki etkisinin bir ölçüsünü vermektedir. İfademizde I_0 , 0 K’de lüminesans şiddeti olup hesaplamalar için 10 K’nin altında en düşük sıcaklıkta alınan lüminesans alınmıştır. b, d ve f değerleri de ilgili merkezin aktivasyon enerjisine karşılık gelmektedir. K ise Boltzman sabitidir. Şekil 4.31, 4.32 ve 4.33’de verilen $\ln I(T)$ grafiklerinin fit parametreleri ise Çizelge 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.31. 200°C’de tavllanmış ZnO_03 numunesinin $1000/T$ ’ye bağlı UV lüminesans ilişkisi



Şekil 4.32. 200°C’de tavlanmış ZnO_08 numunesinin 1000/T’ye bağlı UV lüminesans ilişkisi



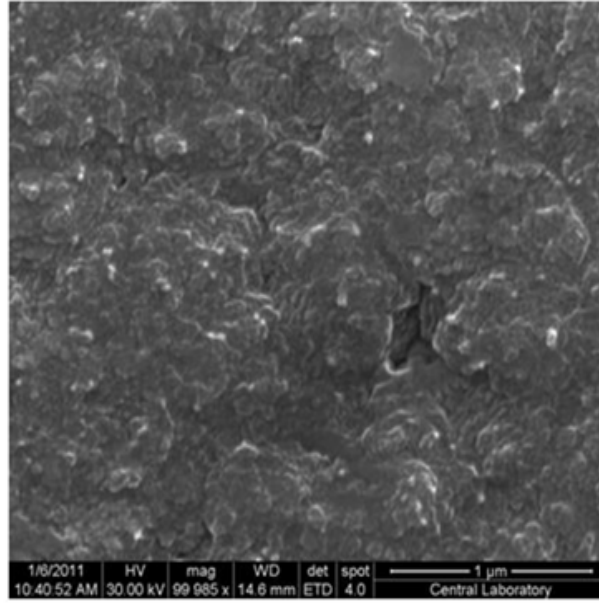
Şekil 4.33. 200°C’de tavlanmış ZnO_08 numunesinin 1000/T’ye bağlı yeşil lüminesans ilişkisi

Çizelge 4.3. Aktivasyon enerjisi hesapları

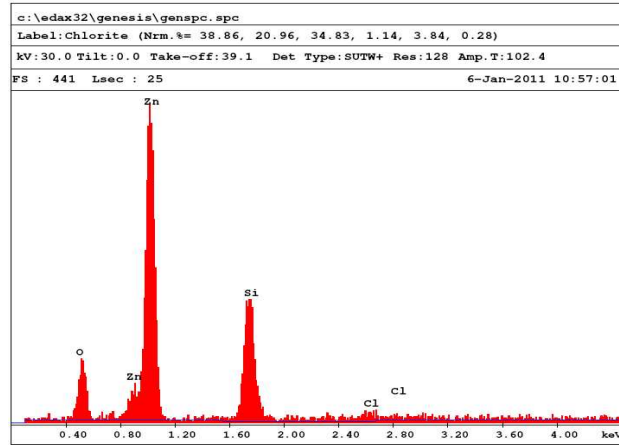
	Kuplaj Katsayıları			Aktivasyon Enerjileri (meV)		
	a	c	e	E ₁	E ₂	E ₃
ZnO_03 200 °C UV	0,0881	1793,2	28,8	1,22	114,3	25,77
ZnO_08 200 °C UV	2,8657	91,732	--	8,8	48,93	--
ZnO_08 200 °C	1431,5	2,3478	--	112	10,8	--

4.8. SEM Görüntüleri ve ZnO Nanoyapıların Oluşumu

Bu çalışmada kullanılan numunelerin yüksek çözünürlüklü SEM görüntüleri nanoyapıların ortaya konması açısından örnek teşkil etmektedir. Çalışmalarına ait SEM görüntüleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvar içindeki SEM Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.34'de verilen ve 5 mM ZnCl_2 'de hazırlanan numuneden gözenekli yapı oluşumu gözlenmektedir. EDX analizi bu yapıdan Zn, O'nin yanında Si'un varlığının gözlenmesi indirgenen filmin çok ince olduğunu işaret edeceği gibi PL ölçümlerine göre de lüminesans gözlenecek kadar ZnO yapısının oluşmadığını göstermektedir (Şekil 4.35).

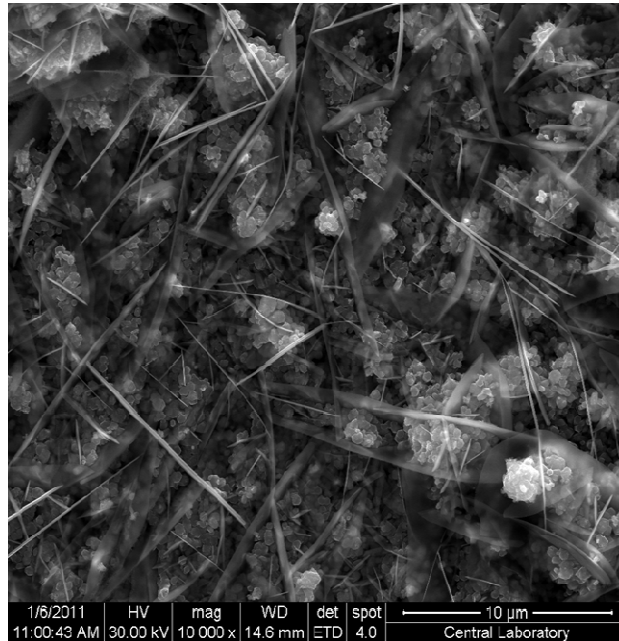


Şekil 4.34. 5 mM ZnCl_2 çözeltisinde hazırlanan numunenin yüzeyi

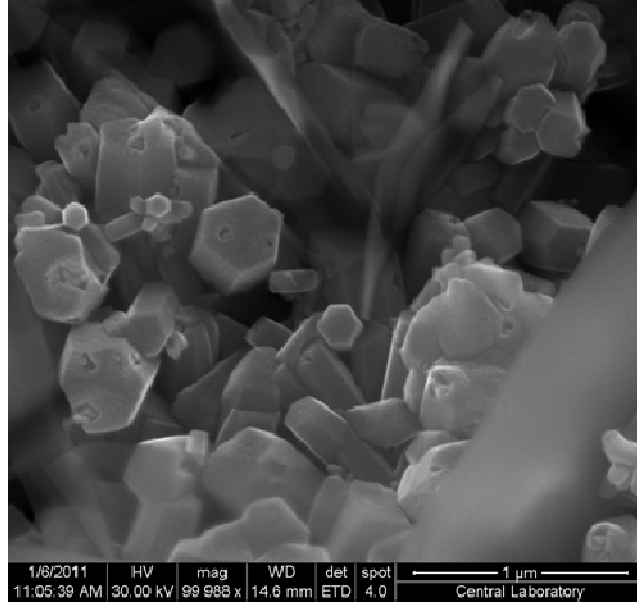


Şekil 4.35. 5 mM ZnCl_2 çözeltisinde hazırlanan numunenin yüzeyinden alınan EDX ölçümü

Molaritenin 25 mM'a çıkartıldığı çözeltide hazırlanan numunelerde taban yüzeyine dik hegzagonal yapıların oluşumu Şekil 4.36 ve 37'de gözlenirken numune yüzeyine paralel doğrultuda yönelmiş nanoteller de gözlenmektedir. Numune 200°C 'de tavlendiğinde hegzagonal yapılar arasında numune yüzeyine dik yönelimli nano düzlemlerin oluşumunun başladığı ancak 600°C 'de tavlama sonrası nano yapıların morfolojisinde bozulmaların olduğu gözlemlendi.

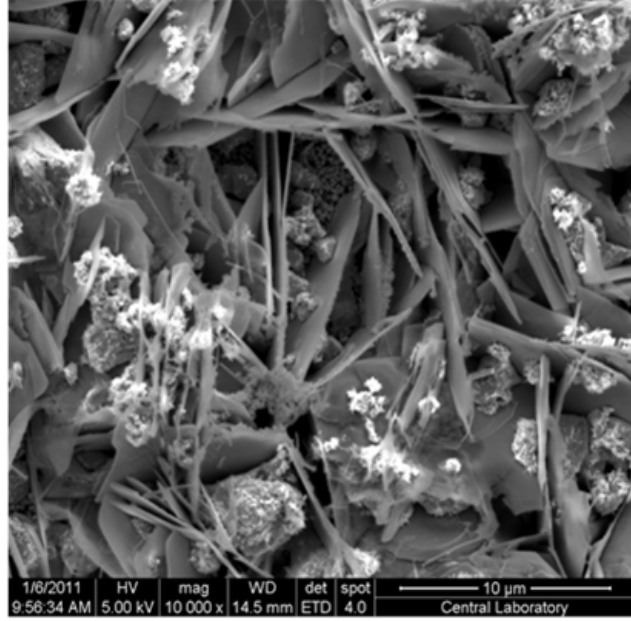


Şekil 4.36. 25 mM ZnCl_2 çözeltisinde hazırlanan numune yüzeyi

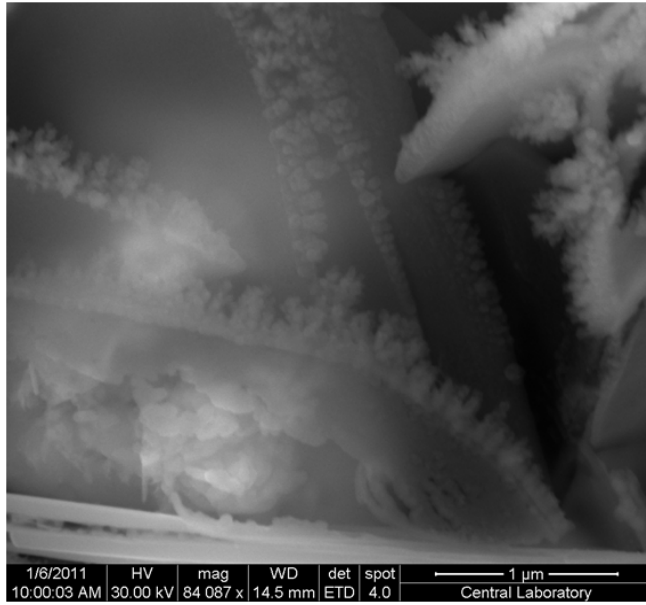


Şekil 4.37. 25 mM ZnCl_2 çözeltisinde hazırlanan numune yüzeyinde hegzagonal yapıların oluşumu

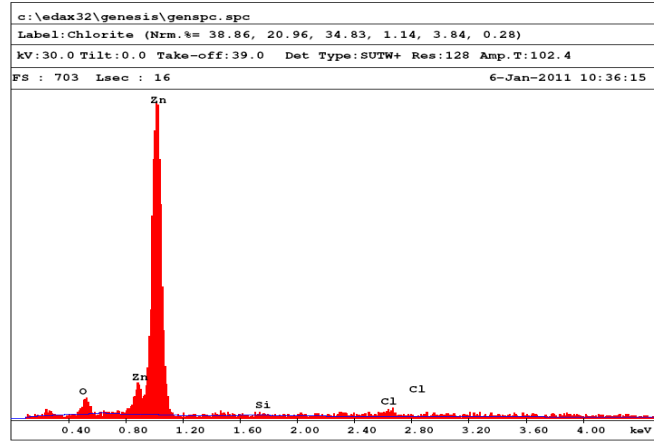
50 mM ZnCl_2 çözeltisinde hazırlanan numunelerde ise numune yüzeyine yaklaşık dik doğrultuda, kalınlığı 100 nm altında olan tabakaların oluşumu Şekil 4.38 ve 4.39’da verilmiştir. İnce film oluşumu sonrası en şiddetli lüminesans ısıl işlem sonrası bu numunede gözlemlendi. 200°C’de yapılan ısıl işlem sonrası Şekil 4.38’de tabaka uçlarındaki oluşum ortadan kalkarak numuneden yayınlanan lüminesansda bir artış gözlemlendi. Şekil 4.41’deki numune 200°C’de tavlama sonrası numune yüzeyinin yakın plan görünüşü verilmektedir. Örneklemelere göre numune yüzeyine doğru dik olarak kristalleşmiş film kalınlıkları 90 nm ile 200 nm arasında değişmektedir.



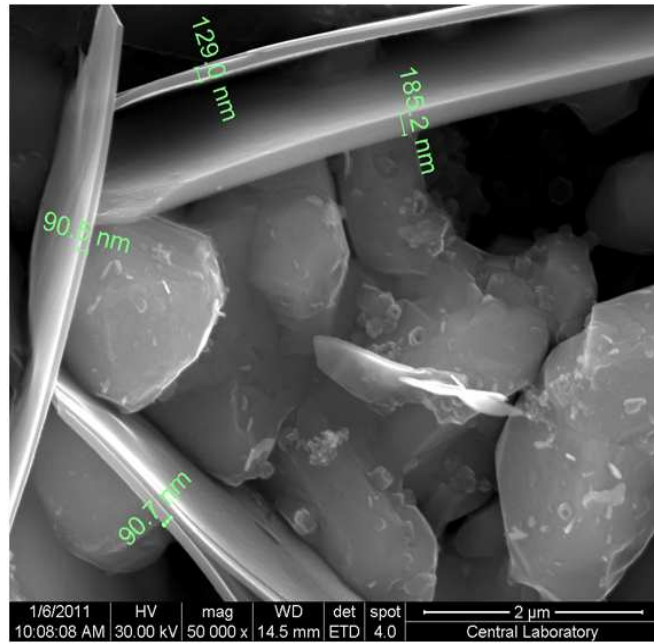
Şekil 4.38. 50 mM ZnCl_2 çözeltisinde hazırlanan numune yüzeyinde altlık yüzeyine dik doğrultuda oluşan nano kalınlıklı tabakalar



Şekil 4.39. 50 mM ZnCl_2 çözeltisinde hazırlanan numune yüzeyinde altlık yüzeyine dik doğrultuda oluşan nano kalınlıklı tabakaların yakın planda görünümü

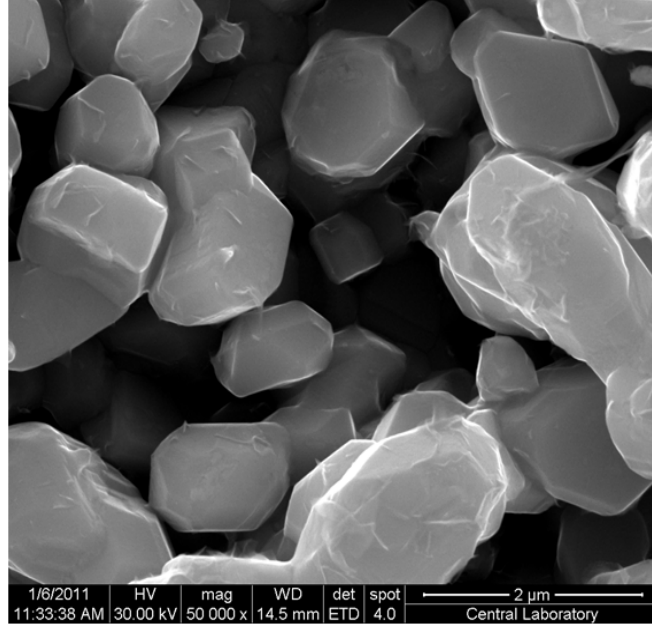


Şekil 4.40. Şekil 4.38’deki numuneden EDX analizi sonucu
(*Filmin ZnO olduğu ve çözeltiden kaynaklanan Cl kalıntısı görülmektedir.)

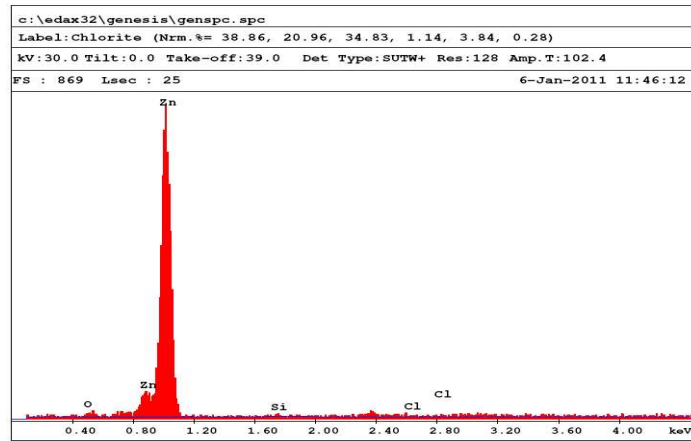


Şekil 4.41. Şekil 4.38’deki numune 200 °C’de tavlama sonrası numune yüzeyinin yakın plan görünüşü
(*50 mM ZnCl_2 çözeltisinde hazırlanan numune yüzeyinde altlık yüzeyine dik doğrultuda oluşan nano kalınlıklı tabakaların yakın planda görünümü)

Şekil 4.42’de 100 mM çözeltide Zn indirgenmesi sonrası numune yüzeyinin yakın plan görünüşü verilmiştir. Bu numunede nanoyapıların oluştuğu ancak kristalleşmenin oksijen noksanlığından tamamlanamadığı görülmektedir. Bu durum Şekil 4.43’deki EDX analizinde gözlenen oksijen azlığı ile teyit edilmektedir.

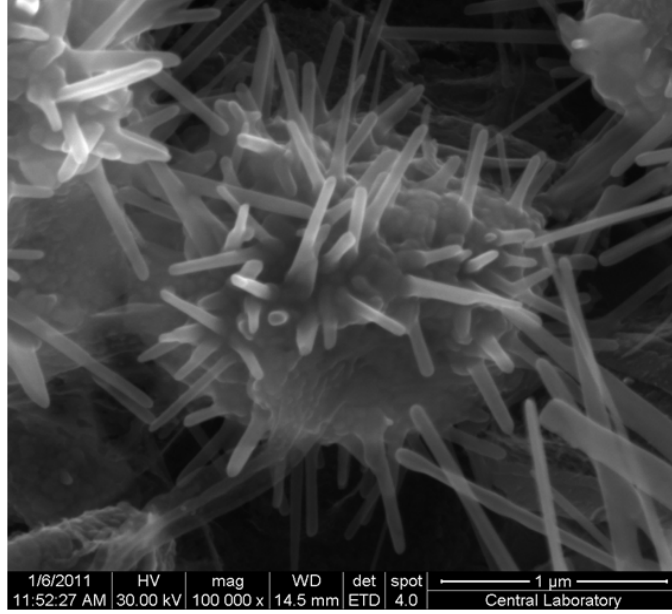


Şekil 4.42. 100 mM’da Zn indirgenme sonrası numune yüzeyinin yakın plan görünüşü



Şekil 4.43. 100 mM’da Zn indirgenme sonrası numune yüzeyinden alınan ve Şekil 4.40 ile karşılaştırıldığında, EDX analizinde Oksijene ait pikin relatif olarak Zn’den az oluşu numunenin oksidasyonunun tamamlanmadığını göstermektedir.

200°C’de yapılan ısıtıl işlemde yapıda belirgin bir değışiklik olmaz iken 600°C’deki ısıtıl işlem sonrası nanotel oluşumu Şekil 4.44’de görölmektedir. Bu durum elektrodpozisyonda metalik formda indirgenen Zn’nun 600°C’de oluşan Zn buharı atmosferi altında kristalizasyonu ile nanoteller oluşmuştur.



Şekil 4.44. 100 mM’da Zn indirgenme sonrası numunenin 600°C’de oksidasyonu ile nanotellerin oluşumu

5. SONUÇ

Sonuç olarak 5 ve 25 mM ZnCl_2 çözeltilerinde hazırlanan ZnO filmler ZnO'a ait karakteristik UV luminesansı sergilerken 100 mM'da hazırlanan numuneden büyütme sonrası luminesans gözlenmedi. ZnO'in oluşum kinetiğinin yavaş olması sebebi ile yüksek konsantrasyonlu çözeltide ortaya çıkan hızlı yığılma ile metalik indirgenme söz konusudur. Ancak indirgenme sonrası yüzey alanının büyük olması daha etkin oksidasyon sağlayacaktır. Bu nedenle Şekil 4.27'de verilen luminesans ile ortaya konmuştur. 25 mM ve altı konsantrasyonlarda ise elektrolit direncinin yüksek olması nedeniyle Silisyum yüzeyinde gözenekli yapının oluşum kinetiği Zn'nun indirgenme kinetiğinden daha etkin olmaktadır. Bu durum gözenekli Silisyumun karakteristik luminesansının gözlenmesi ile bu çalışmada teyit edilmiştir. Düşük konsantrasyonlarda Zn indirgenmesinin etkin olması için literatürde de bilindiği gibi ZnCl_2 çözeltisi içine iletkenliği artırıcı pasif iyon desteği gerekmektedir. Deney sonuçlarına göre elektrodepolama için optimum molaritenin 25-50 mM çözeltiler olduğu söylenebilir.

KAYNAKLAR

- Baik, D.G. and Cho, S.M., 1999. Application of Sol-Gel Derived Films for ZnO/n-Si Junction Solar Cells. *Thin Solid Films*, 354 (1), 227-231.
- Colligon, J.S., 2010. Ion-assisted sputter deposition. *Mathematical, Physical & Engineering Sciences*, 362, 103-116.
- Çeliker, G., 2005. Nanotechnology in Packaging Industry and its Applications. R&D Coordinator Yaşar Paint and Chemicals Group, 1-8.
- Çıracı S., 2006. Bilim ve Teknik Aralık Eki. Tübitak, 24, Ankara.
- Elias, J., Levy-Clement, C., Bechelany, M., Michler, J., Wang, G.Y., Wang, Z., Philippe, L., 2010. Hollow Urchin-like ZnO thin Films by Electrochemical Deposition, 22, 1607-1612.
- Evcin A., 2006. Kaplama Teknikleri Ders Notları. Kocatepe Üniversitesi, 46, Afyonkarahisar.
- Fuller, L., 2010. Chemical Vapor Deposition. Institute of Technology Microelectronic Engineering, Rochester.
- Hsu-Cheng H., Wen-Feng H., 2004. Excitonic polaron phonon assisted photoluminescence of ZnO nanowires. *Solid State Communications*, 131, 371-375.
- http://www.cityu.edu.hk/cosdaf/facilities_files/ASTEX%20ECR%20Microwave%20Plasma%20CVD%20Chambers%205000watt.JPG.
- <http://www.phattimes.com/myoglobin/chapter3.htm>.
- Hümmer K., 1973. Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon. *Physica Status Solidi*, 56, 249-253.
- İlcan, S., Çağlar, Y., Çağlar, M., 2005. CdZnS ve ZnO Yarıiletken Filmlerinin Yasak Enerji Aralıkları. *SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9 (1), 48-54.
- Jin, B.J., Im, S., and Lee, S.Y., 2000. Violet and UV luminescence emitted from ZnO thin films grown on sapphire by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 366 (1-2), 107-110.
- Kang, H.S., Kang, J.S., Kim, J.W. and Lee, S.Y., 2004. Annealing effect on the property of ultraviolet and green emissions of ZnO thin films. *Journal of Applied Physics*, 95 (3), 1246-1250.
- Kim, H.S., Jung, E.S., Lee, W-J., Kim, J.H., Ryu, S-O., Choi, S-Y., 2008. Effects of oxygen concentration on the electrical properties of ZnO films. *Ceramics International*, 34, 1097-1101.
- Kim, J.H., Han, S.K., Hong, S.I. and Hong, S-K., 2009. Growth and structural properties of ZnO films on (10–10) *m*-plane sapphire substrates by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *American Vacuum Society*, 27 (3), 1625-1630.
- Könenkamp, R., Word R.C., Dosmailov M., Meiss J., Nadarajah A., 2007. Selective growth of single-crystalline ZnO nanowires on doped silicon. *Journal of Applied Physics*, 102, 056103.
- Krebs, H., Weisheit U., Faupel, M., Suske, Scharf, E., Fuhse C., Stormer, T., Sturm, M., Seibt, K., Kijewski H.M., Nelke, D., Panchenko, E., Buback, M., 2007. Pulsed Laser Deposition of Thin Films. Wiley-Interscience, 649, U.K.

- Li, C., Li, X. C., Yan, P. X., Chong, E. M., Liu, Y., Yue, G. H., Fan, X. Y., 2007. Research on the properties of ZnO thin films deposited by using filtered cathodic arc plasma technique on glass substrate under different flow rate of O₂. *Applied Surface Science*, 253, 4000-4005.
- Li, J., Deng, L. And Wu, S., 2006. The Annealing Induced Extraordinary Properties of Si Based ZnO Film Grown By RF Sputtering. DTIP of MEMS&MOEMS, ISBN: 2-916187-03-0.
- Look, D.C., 2001. Recent advances in ZnO materials and devices. *Materials Science and Engineering*, B80, 383-387.
- Neumann, G., 1981. On the Defect Structure of Zinc-Doped Zinc Oxide. *Physica Status Solidi(b)*, 105 (2), 605-612.
- Norton, D.P., Heo, Y.W., Ivill, M.P., Ip, K., Pearton, S. J., Chisholm, M.F., Steiner, T., 2004. ZnO: growth doping&processing. *Department of Materials Science and Engineering*, 1369, 34-40.
- Nunes, P., Fernandes, B., Fortunato, E., Vilarinho, P., Martins, R., 1999. Performances presented by Zinc Oxide Thin films Deposited by Spray pyrolysis. *Thin Solid films*, 337, 176-179.
- Oleynik, N., 2007. MOVPE Growth and Characterisation of ZnO Properties for Optoelectronic Applications. Doctoral Thesis, Experimental Physic Institute, University Magdeburg.
- Özgür, Ü., Alivov, Y.I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S.-J. and Morkoç, H., 2005. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98 (4), 041301.
- Ploog, K., 2004. 27th International Conference on the Physics of Semiconductors Molecular Beam Epitaxy, Flagstaff, AZ.
- Rinaldi F., 2002. Basics of Molecular Beam Epitaxy (MBE), Annual Report, Optoelectronics Department, University of Ulm.
- Silav G., 2007. Nanoteknoloji ve Nöroşirurji. *Türk Nöroşirurji Derneği Bülteni*, İstanbul.
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., Crouch, S. R., 2003. Fundamentals of Analytical Chemistry. Thomson Brooks/Cole, 1168, Canada.
- Tena-Zaera, R., Elias, J., Levy-Clement, C., Mora-Sero, I., Bisquert, J., 2008. Electrodeposition and impedance spectroscopy characterization of ZnO nanowire arrays. *Physica Status solidi(a)*, 205 (10), 2345-2350.
- Tompa, G.S., Coleman, E. And provost, L.G., 2007. MOCVD of Chalcogenide Films for Phase Change Memory Applications. *Proceedings of the Spring*.
- Triboulet, R., Munoz-Sanjose, V., Tena-Zaera, R., Martinez-Tomas, M.C. and Hassani, S., 2005. Electrical Properties Of ZnO Thin Films and Single Crystals, Chapter 1, Zinc Oxide as a Material for Micro- and Optoelectronic Applications, Nickel, N. H., and Terukov, E. (eds), Springer, The Netherlands, 3-14.
- Tübitak., 2004. Nanoteknoloji Strateji Grubu, Nanobilim ve Nanoteknoloji Stratejileri, Vizyon 2023 Projesi, Ankara.
- Ünlü, H., 2008. Nanobilim ve Nanoteknoloji. İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Vanheusden, K., Warren, W. L., Seager, C. H., Tallant, D. R., Voigt, J. A. and Gnade, B. E., 1996. Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders. *Journal of Applied Physics*, 79 (10), 7983-7991.

- Yamamoto, A., Kido, T. and Goto, T., 1999. Dynamics of photoexcited carriers in ZnO epitaxial thin films. *Applied Physics Letters*, 75 (4), 469-471.
- Wang, Z.L., 2009. ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology. *Materials Science and Engineering R* 64, 33–71.
- Weng, J., Zhang Y., Han, G., Zhang, Y., Xu, L., Xu, J., Huang, X., Chen, K., 2005. Electrochemical deposition and characterization of wide band semiconductor ZnO thin film. *Thin Solid Films*, 478 (1-2), 25-29.
- Wolf E.L., 2004. *Nanophysics and Nanotechnology*. Wiley-Vch, 165, Weinheim.
- www.phys.ksu.edu/area/GaNgroup/MOCVDmaterialgrowth.ppt.
- Zhao, J-L., Li, X-M., Bian, J-M., Yu, W-D., Gao, X.D., 2005. Structural, optical and electrical properties of ZnO films grown by pulsed laser deposition (PLD). *Journal of Crystal Growth*, 276, 507-512.

EKLER

EK-1 Bazı numunelere ait sıcaklığa bağlı PL ölçümlerinin çözümlemesine ait temel parametreler

Sıcaklık (K)	Pozisyon (eV)	UV Pik		Yeşil Pik		
		FWHM (meV)	Int PL	Pozisyon (eV)	FWHM (meV)	Int PL
9	3,375	76	0,1966	2,281	598	0,3596
24	3,375	76	0,1821	2,306	578	0,2380
39	3,375	85	0,1798	2,296	568	0,2273
54	3,375	85	0,1795	2,301	583	0,2276
69	3,375	85	0,1268	2,301	580	0,1702
84	3,375	106	0,1018	2,291	583	0,1455
99	3,385	106	0,0809	2,306	593	0,1255
114	3,364	116	0,0638	2,286	602	0,1075
129	3,364	116	0,0502	2,276	599	0,0927
144	3,364	127	0,0399	2,331	612	0,0798
159	3,364	137	0,0317	2,306	608	0,0693
174	3,353	147	0,0317	2,281	608	0,0693
189	3,364	157	0,0213	2,301	621	0,0469
204	3,342	157	0,0175	2,316	612	0,0386
219	3,342	156	0,0147	2,291	634	0,0308
234	3,331	166	0,0126	2,296	642	0,0243
249	3,331	176	0,0105	2,341	631	0,0191
264	3,322	195	0,0092	2,336	650	0,0144
279	3,322	282	0,0081	2,39	650	0,0106
294	3,312	193	0,0067	2,331	608	0,0079
309	3,312	193	0,0059	2,385	687	0,0052
324	3,291	193	0,0045	2,428	772	0,0034

Çizelge 1. 200°C’de tavlanmış ZnO_03 numunesinin sıcaklığa bağlı PL değerleri

Sıcaklık (K)	Pozisyon (eV)	UV Pik		Yeşil Pik		
		FWHM (meV)	Int PL	Pozisyon (eV)	FWHM (meV)	Int PL
8	3,377	8,96	0,8920	2,494	559	0,4493
23	3,376	12,49	0,3870	2,501	505	0,5201
38	3,376	19,03	0,1163	2,501	327	0,4660
53	3,374	11,15	0,0396	2,430	458	0,4131
68	3,375	26,53	0,0461	2,430	456	0,3612
83	3,375	30,46	0,0342	2,451	461	0,3279
98	3,374	32,66	0,0272	2,451	452	0,2867
113	3,375	27,62	0,0152	2,480	458	0,2520
128	3,371	34,18	0,0189	2,451	458	0,2243
143	3,368	34,53	0,0161	2,466	450	0,1993
158	3,366	34,52	0,0132	2,466	458	0,1774
173	3,362	38,08	0,0112	2,473	467	0,1600
188	3,357	38,75	0,0085	2,473	475	0,1512
203	3,353	40,61	0,0069	2,473	483	0,1468
218	3,348	43,71	0,0055	2,480	485	0,1372
233	3,342	47,91	0,0047	2,487	485	0,1290
248	3,336	52,22	0,0041	2,480	491	0,1290
263	3,328	57,95	0,0037	2,473	483	0,1043
278	3,321	63,26	0,0034	2,479	501	0,1045
293	3,313	68,56	0,0030	2,445	501	0,0650
308	3,304	75,98	0,0029	2,462	522	0,0651
323	3,298	78,72	0,0023	2,470	524	0,0651

Çizelge 2. 600°C’de tavlanmış ZnO_03 numunesinin sıcaklığa bağlı PL değerleri

UV Pik				Yeşil Pik		
Sıcaklık (K)	Pozisyon (eV)	FWHM (meV)	Int PL	Pozisyon (eV)	FWHM (meV)	Int PL
9	3,375	106	0,4255	2,248	664	0,1003
24	3,364	116	0,3901	2,248	657	0,0955
39	3,375	116	0,3532	2,257	664	0,0888
54	3,364	126	0,3071	2,238	670	0,0824
69	3,375	126	0,2585	2,229	676	0,0745
84	3,375	137	0,2144	2,276	689	0,0677
99	3,375	137	0,1749	2,210	708	0,0607
114	3,364	147	0,1413	2,272	708	0,0540
129	3,364	147	0,1137	2,233	702	0,0473
144	3,364	157	0,1137	2,210	746	0,0473
159	3,364	157	0,1137	2,311	746	0,0473
174	3,353	167	0,0622	2,262	752	0,0275
189	3,342	167	0,0620	2,291	941	0,0276
204	3,342	177	0,0480	2,286	888	0,0202
219	3,331	176	0,0485	2,301	825	0,0198
234	3,331	185	0,0364	2,352	791	0,0125
249	3,331	185	0,0364	2,205	758	0,0125
264	3,322	195	0,0278	2,201	614	0,0068
279	3,322	204	0,0279	2,311	576	0,0068
294	3,301	202	0,0201	2,306	759	0,0038
309	3,301	202	0,0146	2,336	888	0,0026
324	3,301	212	0,0094	2,385	629	0,0019

Çizelge 3. 200°C’de tavlanmış ZnO_08 numunesinin sıcaklığa bağlı PL değerleri

Sıcaklık (K)	Pozisyon (eV)	UV Pik		Yeşil Pik		
		FWHM (meV)	Int PL	Pozisyon (eV)	FWHM (meV)	Int PL
8	3,374	14,14	0,0730	2,496	470	0,0872
23	3,373	14,44	0,0361	2,487	463	0,0874
38	3,373	15,12	0,0109	2,487	452	0,0843
53	3,373	24,54	0,0164	2,487	442	0,0815
68	3,373	29,26	0,0074	2,487	449	0,0778
83	3,373	31,48	0,0036	2,462	459	0,0733
98	3,374	29,51	0,0020	2,487	459	0,0692
113	3,372	32,90	0,0019	2,479	459	0,0640
128	3,370	33,75	0,0015	2,479	470	0,0596
143	3,368	31,06	0,0008	2,487	456	0,0554
158	3,365	32,32	0,0006	2,479	480	0,0504
173	3,358	43,92	0,0011	2,470	470	0,0461
188	3,353	47,65	0,0010	2,504	508	0,0426
203	3,348	53,77	0,0008	2,487	501	0,0376
218	3,342	56,17	0,0007	2,487	521	0,0335
233	3,341	47,06	0,0002	2,479	532	0,0276
248	3,330	105	0,0023	2,453	605	0,0199
263	3,320	110	0,0015	2,487	688	0,0137
278	3,293	163	0,0015	2,445	746	0,0087
293	3,322	200	0,0023	2,462	917	0,0052
308	3,287	100	0,0022	-	-	-
323	3,208	235	0,0023	-	-	-

Çizelge 4. 600°C’de tavllanmış ZnO_08 numunesinin sıcaklığa bağlı PL değerleri

Sıcaklık (K)	Pozisyon (eV)	UV Pik		Yeşil Pik		
		FWHM (meV)	Int PL	Pozisyon (eV)	FWHM (meV)	Int PL
8	3,375	10,21	0,4705	2,496	558	0,2716
23	3,375	10,37	0,2385	2,504	515	0,2737
38	3,374	14,25	0,0862	2,496	490	0,2738
53	3,374	22,24	0,0540	2,437	470	0,2583
68	3,373	27,72	0,0360	2,487	459	0,2396
83	3,373	27,72	0,0360	2,487	459	0,2254
98	3,372	34,01	0,0210	2,479	449	0,2057
113	3,370	35,48	0,0167	2,479	449	0,1899
128	3,368	36,54	0,0134	2,462	459	0,1770
143	3,367	37,54	0,0108	2,470	452	0,1659
158	3,364	38,59	0,0088	2,470	463	0,1562
173	3,361	40,30	0,0071	2,487	456	0,1517
188	3,356	44,34	0,0065	2,479	466	0,1498
203	3,351	44,27	0,0046	2,479	466	0,1495
218	3,346	47,88	0,0041	2,470	459	0,1540
233	3,340	51,07	0,0037	2,479	476	0,1569
248	3,333	56,66	0,0036	2,479	473	0,1504
263	3,325	62,18	0,0036	2,479	473	0,1384
278	3,316	67,49	0,0035	2,487	473	0,1187
293	3,308	73,30	0,0034	2,470	490	0,0960
308	3,301	77,22	0,0153	2,496	500	0,0734
323	3,307	43,29	0,0001	2,462	500	0,0536

Çizelge 5. 600°C’de tavlanmış ZnO_09 numunesinin sıcaklığa bağlı PL değerleri

ÖZGEÇMİŞ

Tarık KARABEY 1983 yılında Erzurum’da doğdu. İlkokulu Merkez Atatürk İlkokulu’nda okudu. Orta öğrenimini Erzurum Anadolu Lisesi’nde tamamladı. 2003 yılında Malatya İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektrik-Elektronik Bölümü’nde lisans eğitimine başladı. 2007 yılında lisansını tamamladı ve aynı sene Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektrik-Elektronik Bölümü’nde yüksek lisansa başladı. 2008 yılında Türk Telekom A.Ş.’nde mühendis olarak göreve başladı. Şimdi görevine Erzurum İl Sağlık Müdürlüğü’nde mühendis olarak devam etmektedir