



**T.C.
BATMAN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SELÜLOZ NANOKRİSTAL (CNC) ARAYÜZEYE SAHİP
METAL/YALITKAN/YARIİLETKEN (MİS) YAPILI AYGITLARIN
KARAKTERİZASYONU**

Hicran BİLGE

**Temmuz-2024
BATMAN**

**T.C.
BATMAN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SELÜLOZ NANOKRİSTAL (CNC) ARAYÜZEYE SAHİP
METAL/YALITKAN/YARIİLETKEN (MİS) YAPILI AYGITLARIN
KARAKTERİZASYONU**

Hicran BİLGE

**Danışman
Prof. Dr. Osman PAKMA**

**Temmuz-2024
BATMAN**

TEZ KABUL VE ONAYI

Hicran Bilge tarafından hazırlanan “Selülöz Nanokristal (CNC) Arayüzeye Sahip Metal/Yalıtkan/Yarıiletken (MIS) Yapılı Aygıtların Karakterizasyonu” adlı tez çalışması 02/07/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Batman Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Fizik Ana Bilim/Ana Sanat Dalı’nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. Ömer GÜLLÜ

Danışman

Prof. Dr. Osman PAKMA

Üye

Doç. Dr. Şadan ÖZDEN

İmza

.....

.....

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Dr. Öğr. Üyesi Ömer Murat ÖTER
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Hicran BİLGE

02.07.2024

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SELÜLOZ NANOKRİSTAL (CNC) ARAYÜZEYE SAHİP METAL/YALITKAN/YARIİLETKEN (MIS) YAPILI AYGITLARIN KARAKTERİZASYONU

Hicran BİLGE

Batman Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Fizik Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Osman PAKMA

2024, 98 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Osman PAKMA

Prof. Dr. Ömer GÜLLÜ

Doç. Dr. Şadan ÖZDEN

Bu tez çalışmasında selüloz nanokristal (CNC) yalıtkan malzemesi metal/yarıiletken arayüzeyine uygulayarak Al/CNC/p-Si (MIS) yapısı elde edilmiştir. Öncelikle analiz çalışmaları için ayrılan nanoselülözün; dinamik ışık saçılımı spektrometresi (DLS), zeta potansiyeli, ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) soğurma spektroskopisi, raman spektrometresi ve taramalı geçirimli elektron mikroskobu (STEM) analizleri yapılmıştır. Daha sonra elde edilen Al/CNC/p-Si (MIS) yapısının oda sıcaklığında ve karanlık altındaki elektriksel karakterizasyonları akım-gerilim (I - V) ve kapasite-gerilim (C - V) ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir. I - V sonuçlarından idealite faktörü (n) değeri 1,72 ve sıfır beslem engel yüksekliği (Φ_B) değeri de 0,80 eV olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan idealite faktörü değerinden büyük çıkması Al/p-Si arasındaki CNC ara yüzey filminin varlığı ve ara yüzey durum dağılımları, ayrıca da p-Si yarıiletken tabakasının nötral bölgesinin seri direncinin yüksek olması ideallikten sapmaya atfedilmiştir. Ayrıca yapının seri direnç (R_s) etkisi de dikkate alınmış; Norde ve Cheung yöntemiyle R_s değeri hesaplanmıştır. Son olarak Al/CNC/p-Si (MIS) yapımızın C - V ölçümlerinden; frekansa bağlı C - V ve iletkenlik-gerilim (G - V) değişimleri incelenmiştir. Tüm sonuçlar literatür ile karşılaştırılarak yorumlanmıştır. Sonuç olarak; selüloz nanokristal (CNC) yalıtkan malzemesi elektronik aygıt uygulamalarında kullanılabilir yalıtkan malzemelere potansiyeldir.

Anahtar Kelimeler: Akım-gerilim, kapasite-gerilim, MIS, selüloz nanokristal, seri direnç.

ABSTRACT
MS THESIS
CHARACTERIZATION OF METAL/INSULATOR/SEMICONDUCTOR
(MIS) STRUCTURED DEVICES WITH
NANOCELLULOSE CRYSTAL (CNC) INTERFACE

Hicran BİLGE

Batman University Graduate Education Institute

Physics Department of Science

Advisor: Prof. Dr. Osman PAKMA

2024, 98 Pages

Jury

Prof. Dr. Osman PAKMA

Prof. Dr. Ömer GÜLLÜ

Assoc. Prof. Dr. Şadan ÖZDEN

In this study, Al/CNC/p-Si (MIS) structure was obtained by applying cellulose nanocrystal (CNC) insulating material to the metal/semiconductor interface. First of all, the nanocellulose allocated for analysis studies; dynamic light scattering spectrometry (DLS), zeta potential, ultraviolet and visible light (UV-Vis) absorption spectroscopy, raman spectrometry and scanning transmission electron microscopy (STEM) analyzes were performed. Then the electrical characterization of the obtained Al/CNC/p-Si (MIS) structure at room temperature and in the dark was carried out by current-voltage (I - V) and capacitance-voltage (C - V) measurements. From the I - V results, the ideality factor (n) was calculated as 1.72 and the barrier height (Φ_B) was calculated as 0,8 eV. The fact that the calculated ideality factor is higher than the required ideality factor is attributed to the deviation from ideality due to the presence of the CNC interface film between Al/p-Si and the interface state distributions, as well as the high series resistance of the neutral region of the p-Si semiconductor layer. In addition, the series resistance (R_s) effect of the structure was also taken into account; R_s was calculated by Norde and Cheung method. Finally, from the (C - V) measurements of Al/CNC/p-Si (MIS) structure; Frequency-dependent (C - V) and conductivity-voltage (G - V) changes were examined. All results were interpreted by comparing them with the literature. In conclusion; Cellulose nanocrystal (CNC) insulator material is a potential insulator material that can be used in electronic device applications.

Keywords: Capacitance-voltage, cellulose nanocrystal, current-voltage, MIS, series resistance.

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmamda yardımlarını ve engin tecrübesini benden esirgemeyen, profesyonelliği ve titizliği ile çalışmamı sürekli kontrol eden ve yön veren danışman hocam Prof. Dr. Osman Pakma' ya en içten duygularıyla teşekkür ederim. Kendisine minnettarım. Ayrıca araştırmamda gerekli ölçüm ve analizlerde desteklerinden ve yardımlarından dolayı Doç. Dr. İshak Afşin Kariper'e, Doç. Dr. Şadan Özden'e, Doç. Dr. Necmettin Avcı'ya ve Arş.Gör. Dr. Pınar Özden'e çok teşekkür ederim. Bu tez çalışması için gerekli malzemeleri sunan ATC Hawk Endüstriyel Tarım San. Tic. Ltd. Şti. 'ye de teşekkürü borç bilirim. Bu çalışma için bana ön ayak olan, motive eden ve maddi manevi her türlü desteği sonuna kadar sunan sevgili ve çok değerli eşim Mehmet Salih Bilge'ye bütün güzel duygularıyla teşekkür ederim.

Hicran BİLGE
BATMAN-2024

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER	ix
ÇİZELGELER	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2.KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1. Metal/Yarıiletken (MS) Kontaklar	4
2.1.1. Metal/n-tipi yarıiletken kontaklar	4
2.1.2. Metal/p-tipi yarıiletken kontaklar	6
2.2. Metal/Yalıtkan/Yarıiletken (MIS) Yapılar.....	7
2.2.1. İdeal metal/yalıtkan/yarıiletken (MIS) yapılar	8
2.2.1.1. Yığılma	12
2.2.1.2. Tükenim.....	13
2.2.1.3. Tersinim.....	13
2.3. Metal/Yarıiletken (MS) ve Metal/Yalıtkan/Yarıiletken (MIS) Yapılarda Akım- İletim Mekanizmaları	14
2.3.1. Termiyonik emisyon kuramı	15
2.3.2. Difüzyon kuramı	17
2.3.3. Bariyer boyunca tünelleme.....	19
2.4. İdealite Faktörü.....	22
2.4.1. İdeal durumlardan sapma sebepleri	23
2.4.1.1. Seri direnç etkisi.....	23
2.4.1.2. Cheung yöntemi	24
2.4.1.3. Norde yöntemi	27
2.5. Selüloz.....	32
2.5.1. Nanoselüloz	33
2.5.1.1. Selüloz nanokristalleri (CNC).....	34
2.6. İnce Film	38
2.6.1. Buhar fazda büyütme (biriktirme) yöntemleri.....	42
2.6.1.1. Fiziksel buhar büyütme (biriktirme) yöntemi.....	42
2.6.1.2. Buharlaştırma tekniği	43
2.6.1.3. Rezistanla buharlaştırma.....	43
2.6.1.4. Elektron demeti veya bombardmanı ile buharlaştırma	44
2.6.1.5. Endüktif ısıtma (indüksiyon akımı) ile buharlaştırma.....	44
2.6.1.6. Katodik elektrik arkı ile buharlaştırma.....	44
2.7. Nanoparçacık Ölçme ve İnceleme Teknikleri.....	46
2.7.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	47

2.7.2. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	50
2.7.3. Dinamik ışık saçılımı spektrometresi (DLS)	51
2.7.4. Zeta potansiyeli	52
2.7.5. Ultraviyole ve görünür ışık soğurma spektrometresi (UV-Vis)	54
2.7.6. Raman spektrometresi	57
3. MATERYAL VE YÖNTEM	59
3.1. Nano Kristal Selülöz	59
3.2. Al/CNC/p-Si Yapılarının Oluşturulması	59
3.2.1. Silisyum yüzeylerinin temizlenmesi	59
3.2.2. Omik kontakların oluşturulması	60
3.2.3. Nano selülöz filmlerin kaplanması ve doğrultucu kontak oluşumu	60
3.3. Deneylerde Kullanılan Cihazlar	60
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	63
4.1. Sentezlenen Selülöz Nanokristalin (CNC) Yapısal Analizleri	63
4.2. Akım-Gerilim (<i>I-V</i>) Analizleri	67
4.2.1. Seri direnç analizi	69
4.3. Kapasitans-Gerilim (<i>C-V</i>) analizleri	73
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	75
KAYNAKLAR	78
ÖZGEÇMİŞ	85

ŞEKİLLER

Şekil 2. 1. ($\phi_M > \phi_S$) iken metal/n-tipi yarıiletken doğrultucu kontak için; (a) kontak oluşmadan önceki metal ile yarıiletken enerji-bant diyagramı, (b) kontak oluşturulduktan sonra termal denge durumunu gösteren enerji-bant diyagramı, (c) metal/n-tipi yarıiletken doğrultucu kontakın pozitif uygulama voltajı (ileri beslemdeki) altındaki enerji-bant diyagramı, (d) metal/n-tipi yarıiletken doğrultucu kontakın negatif uygulama voltajı (ters beslem) altındaki enerji-bant diyagramı.	5
Şekil 2. 2. $\phi_M < \phi_S$ iken metal/n-tipi yarıiletken omik kontaklarda, (a) kontak oluşmadan önce metal ile yarıiletken enerji-bant diyagramı, (b) kontak oluşturulduktan sonraki termal denge durumunu gösteren enerji-bant diyagramı, (c) metal/n-tipi yarıiletken omik kontakın pozitif uygulama voltajı (ileri beslemdeki) enerji-bant diyagramı, (d) metal/n-tipi yarıiletken omik kontakın negatif uygulama voltajı (ters beslem) altındaki enerji-bant diyagramı.....	6
Şekil 2. 3. Metal/yalıtkan/yarıiletken (MIS) yapısı ve eşdeğer devresinin birlikte gösterimi.	7
Şekil 2. 4. Metal/yalıtkan/yarıiletken (MIS) yapısı (Sze, 1981)	8
Şekil 2. 5. Bir metal/yalıtkan/yarıiletken (MIS) yapının kapasitans gösterimi, (d_{ox} : yalıtkan tabakanın kalınlığı, v : metal yüzeye uygulanan gerilim)	9
Şekil 2. 6. Denge durumunda olan ideal bir MIS yapısının enerji-bant diyagramı; (a) p-tipi yarıiletken, (b) n-tipi yarıiletken.	11
Şekil 2. 7. İdeal MIS yapısının üç farklı şekildeki eşdeğer devresi	11
Şekil 2. 8. Arayüzey tabakalara gerilim uygulandığında ideal bir mis yapısının enerji-bant diyagramları (son şekil n-tipi); (a) yığılma, (b) tükenim, (c) tersinim (Sze, 1981).12	12
Şekil 2. 9. Metal /n-tipi yarıiletken kontak yapılarında dört temel akım-iletim mekanizması: a)termiyonik emisyon, b)tünelleme, c) taşıyıcı üretimi ve birleşmesi, d) azınlık taşıyıcı enjeksiyonu.....	15
Şekil 2. 10. İleri beslem termiyonik alan emisyonu ve alan emisyonu bant diyagramı (taralı bölge ξ 'nin negatif olduğu aşırı katkılanmış yarıiletken bölgesi).....	20
Şekil 2. 11. Ağaçlarda bulunan selülozun metreden nanometre ölçeğine kadar sıralı yapısı.....	33
Şekil 2.12. Nanoselüloz üretiminde selüloz ile kuvvetli asit arasındaki reaksiyonun şemasal gösterimi.	34
Şekil 2.13. Lignoselülozik hammadde kaynaklarından selüloz nanokristalin elde edilmesi, şematik gösterim (Ng, vd. 2015).	37
Şekil 2. 14 . İnce film üretim teknikleri birarada gösteren şema	41
Şekil 2. 15. Fiziksel Buhar biriktirme (PVD) yöntemlerini birarada gösteren şema	43
Şekil 2. 16. Nanoparçacıkların karakterizasyonunda kullanılabilecek tekniklerin şemasal gösterimi	47
Şekil 2. 17. Taramalı elektron mikroskopunun (SEM) şemasal gösterimi.	49
Şekil 2. 18. Klasik bir tem şeması	50
Şekil 2. 19. Negatif yüklü tanecik ve etrafında oluşan elektriksel çift tabaka şemasal gösterimi.	53
Şekil 2. 20. Genel spektrofotometrenin çalışma prensibinin şematik gösterimi.....	55
Şekil 2. 21. Ultraviyole-görünür nanometre dalga boyu skalasını gösteren diyagramı. .56	56
Şekil 2. 22. Soğurma ölçümlerinin yapıldığı sistemin blok diyagramı.	57
Şekil 2. 23. Raman spektrumunun enerji seviyeleri (chirayil ve ark.,2017).	57

Şekil 3. 1. Al/CNC/p-Si yapısı.....	60
Şekil 3.2. 0-1200 °C ayarlı protherm ptf 12/75/800 tüp fırın.	61
Şekil 3. 3 . Nanovak NVTH-350 termal buharlaştırma sistemi.	61
Şekil 3. 4. Keithley 4200 scs yarıiletken karakterizasyon cihazı.	62

Şekil 4. 1. Nanoselülozun parçacık boyut analizi.	64
Şekil 4. 2. Nanoselülozun zeta potansiyel analizi	64
Şekil 4. 3. Nano selülozun uv-vıs spektrumu.	65
Şekil 4. 4. Nano selülozun raman spektrumu.	66
Şekil 4. 5. Nano selüloze ait stem görüntüsü.	67
Şekil 4. 6. Al/nano selülöz/p-si yapısının $\ln I-v$ grafiği.	69
Şekil 4. 7. Al/nano selülöz/p-si yapısının $f(v)-v$ grafiği.	70
Şekil 4. 8. Al/nano selülöz/p-si yapısının $dv/d(\ln I)-I$ grafiği.	72
Şekil 4. 9. Al/nano selülöz/p-si yapısının $h(I)-I$ grafiği.	72
Şekil 4. 10. Farklı frekanslardaki al/nano selülöz/p-si yapısının oda sıcaklığında (a) $C-v$ (b) g/v eğrileri.....	74

ÇİZELGELER

Çizelge 4. 1. Üretilen nanoselülöze ait parçacıkların boyut analizi.	63
Çizelge 4. 2. Al/nano selülöz/p-si yapısının $I-v$ ölçümünden hesaplanmış elektriksel parametre değerleri.....	73

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

- δ : Arayüzeyler arasında oluşan yalıtkan bölge kalınlığı
 μ : Elektron mobilitesi veya hareketliliği
 A^* : Richardson sabiti
 A : Diyot kontakt bölgesi
 C : Kapasite
 C_{HF} :Yüksek frekansta alınan kapasite ölçümü
 C_i : Arayüzey tabaka kapasitesi
 C_{LF} : Düşük frekansta alınan kapasite ölçümü
 C_m : Maksimum iletkenlik değerine karşılık gelen kapasite
 C_{OX} :Yalıtkan oksit tabaka kapasitansı
 C_{sc} : Uzay yükü kapasitansı
 d : Uzay yükü bölgesinin genişliği
 D_n : Elektron geçişme sabiti
 dn : Dar bir enerji aralığındaki elektron yoğunluğu
 $E(x)$: Pozisyona bağlı elektrik alan
 e : Elektron yükü
 E_c : İletkenlik bandının tabanı
 E_F : Fermi enerji seviyesi
 E_g : Yarı iletkenin yasak enerji aralığı
 E_o : Boşluğun dielektrik sabiti
 E_s : Yarıiletkenin dielektrik sabiti
 E_v : Valans bandı
 G_m : Biriktirme bölgesinde ölçülen maksimum iletkenlik
 h : Planck sabiti
 I_o : Ters beslem akımı
 J_{SD} : Doygunluk akımı
 k_B : Boltzmann sabiti
 m^* : Elektron veya deşik etkin kütlesi
 m : Kütle
 M_A : Molekül kütlesi
 $n(x)$:Elektron yoğunluğu
 n : İdealite faktörü
 N_C : İletkenlik bandındaki hacim başına düşen izinli enerji hallerinin yoğunluğu
 N_D : Verici katkı atomlarının yoğunluğu
 N_{sa} : Metal ile dengede olan ara yüzey durum yoğunluğu
 N_{sb} : Yarıiletken ile dengede olan durum yoğunluğu
 N_{ss} : Ara yüzey durumları
 R_s : Seri direnç
 T : Mutlak sıcaklık
 V_D : Geçişme potansiyeli
 V_F : İleri beslem gerilimi
 V_G : Metal yüzeye uygulanan gerilim
 V_{OX} :Yalıtkan yüzey üzerine düşen gerilim
 V_R : Geri beslem gerilimi

V_x: X yönündeki taşıyıcı hızı
W: Deplasyon bölgesi
W_d: Tükenim bölgesinin genişliği
X: Yarı iletkenin elektron ilgisi
γ: Norde yönteminde bir sabit
φ_B: Bariyer yüksekliği
φ_M: Metalin işi fonksiyonu
φ_n: n-tipi yarıiletkenin işi fonksiyonu
φ_p: p-tipi yarıiletkenin işi fonksiyonu
φ_s: Yarıiletkenin iş fonksiyonu
ξ_i: Oksit tabakasının genişliği
ξ_s: Yarıiletkenin geçirgenliği

Kısaltmalar

C-F: Kapasite – frekans
CNC: Selüloz nanokristalleri
CNF: Selüloz nanofibriller
C-V: Kapasite – gerilim
DLS: Dinamik Işık Saçılımı Spektrometresi
DT: Difizyon kuramı
EDTA:Etilen diamin tetra asetik asit
G-F: Kondüktans- frekans
G-V: Kondüktans-gerilim
I-V: Akım- gerilim
MIS: Metal -yalıtkan-yarıiletken kontak
MS: Metal -yarıiletken kontak
PVD:Fiziksel buhar biriktirme
SEM:Taramalı elektron mikroskobu
TE: Termiyonik emisyon kuramı
TED: Termiyonik emisyon -difizyon kuramı
TEM:Transmisyon (geçirimli elektron mikroskobu
UV-Vis:Ultraviyole ve Görünür Işık Soğurma Spektrometresi (UV-Vis)

1. GİRİŞ

Yaşadığımız modern çağın sebebi olan teknolojik aletlerin temelinde diyot, transistör, laser gibi elektronik ve optoelektronik aygıtlar vardır. Bu aygıtlar ise yarıiletkenlerden üretilirler (Erol ve Balkan, 2015). Günümüzün teknolojik aletlerinin mikro boyutlara gelmesi yine bu yarıiletken teknolojisi sayesinde. Bugün ise bu aygıtların boyutlarının daha da küçülmesi ve performanslarının artırılması beklentisi devam etmektedir.

Nanoteknoloji çalışmaları moleküler düzeyde yapılan ancak insanlığa devasa boyutta katkıları olan bir çalışma alanıdır. Malzeme imalatından başlayarak fizik, kimya, biyoloji, mühendislik gibi disiplinleri kapsar. Elektronik, manyetik, optik ve mekanik amaçlı oldukça geniş bir uygulama yelpazesi olan nanoteknoloji günümüz teknolojisinin kaynağıdır. Mikroskopla görüntülenemeyecek kadar küçük bir ölçü birimi olan nano, bir metrenin milyarda biridir. Bu ölçülerde geliştirilen teknolojilere nanoteknoloji denir. Nanoteknoloji maddeyi atomik boyutuyla kontrol ederek yeni malzemeler oluşturabilir veya var olan malzemelerin moleküler yapısını değiştirerek yeni malzemeler elde etmeyi hedefler. Bu sayede malzemelerin üretim tekniklerinde yenilikler yapılır ve ihtiyaca yönelik üstün özellikli inovatif ürünler geliştirilir. Böylelikle daha dayanıklı, hafif, ucuz ve enerji tasarrufu sağlayan malzemeler elde edilebilir.

Özellikle sayısal entegre devrelerinde yaygın olarak kullanılan elektronik aygıtlardan başlıcaları metal/yarıiletken (MS) ve metal/yalıtkan/yarıiletken (MIS) yapıları diyotlardır (Banerjee ve Streetman, 2014). Metal ile yarıiletken arasında yerleştirilen yalıtkan tabaka (insulator) doğal veya yapay malzemelerden elde edilmiş olabilir. Ayrıca bu yalıtkan tabakanın, arasında bulunduğu metal ve yarıiletkenleri hem birbirinden izole etmek hem de aralarındaki yük geçişlerini düzenlemek gibi önemli işlevleri vardır (Northrop ve Rhoderick, 1978; Berger, 1997). MIS yapılarında yarıiletken olarak genellikle elde edilmek istenen ağıta göre silisyum (Si) veya germanyum (Ge) kullanılır. Bu yarıiletkenler alttaş olarak kullanılır. MIS yapılarının hazırlanmasında, p-tipi veya n-tipi gibi uygun iş fonksiyonlu yarımetallerden biri seçilir. Burada amaç metal ile yarıiletkenin iş fonksiyonlarının, metal ve yarıiletken arasında bir potansiyel engeli oluşturabilecek değerlerde olmasını sağlamaktır. Yalıtkan tabaka ise yarıiletken olarak belirlenen bu altlık üzerine geliştirilir. Kullanılan yalıtkan malzemenin dielektrik sabiti nano ölçeklerde cihaz üretme potansiyelini belirler.

Örneğin seçilen yalıtkan malzeme yüksek kırılma noktası, çalışma geriliminde düşük akım sızıntısı, düşük oksit tuzak yükü ve yüksek ısıl kararlılık gibi özelliklere sahip olması teknolojik uygulamalarda ve aygıt geliştirmede oldukça önem teşkil etmektedir.

MIS yapıları aygıtlarda yalıtkan malzeme olarak inorganik veya organik yalıtkanlar seçilebilir. İnorganik malzeme olarak silisyum-dioksit (SiO_2), kalay-dioksit (SnO_2) ve silisyum-nitrat (Si_3N_4) gibi bileşikler kullanılır. Bu inorganik bileşiklerden SiO_2 silisyum yüzey üzerine kolayca ve homojen bir şekilde büyütülebilmesi, ideal örgü sürekliliğine yakın bir örgü oluşturması ve yüzey etkilerini azaltarak eklem karakteristiklerinin daha kolay kontrol edilebilir hale getirebilmesi gibi özelliklere sahip olduğundan piyasada en çok tercih edilen yalıtkan malzemedir. Ancak ara yüzey olarak inorganik yalıtkan malzemesi tercih edilen aygıtlar, üretim maliyetlerinin yüksek olmasının yanı sıra çevreye zararlı olması bakımından da dezavantaj oluşturmaktadır. Bu yüzden son yıllardaki çalışmalar hem maliyetleri düşürebilmek hem de çevre dostu olmaları açısından organik malzemelere yönelmektedir. Organik bileşikler yarı iletken aygıtlarda hem yalıtkan malzeme olarak kullanılmakta hem de Si ve Ge gibi ara yüzlere alternatif bir yarıiletken malzeme olarak sentezlenmektedir. Yalıtkan malzeme olarak son yıllarda karbon esaslı ve ftalosiyanın gibi organik bileşiklerin yanı sıra odun ve bitkilerden elde edilmiş selüloz bazlı organik jeller kullanılmaktadır. Son yıllarda selüloz gibi organik bazlı malzemeler, optoelektronik aygıt üretiminin yanı sıra kâğıt piller ve alan etkili transistörlerin üretilmesi gibi ürünleri modern teknolojiye kazandırılmıştır. Selüloz son yıllarda yenilenebilir malzeme arayışında birçok araştırmacının dikkatini çeken kullanıma hazır, geliştirilebilir ve sentetik polimerik malzemelerin yerine kullanılabilecek, gelecek vadede önemli bir doğal malzeme olarak bilim dünyasında yerini almıştır. Selüloz, bitki liflerinden elde edilen doğal ve doğada en çok bulunan bir polisakkarittir. Doğal bir kaynak olan selüloz; parçalama, kurutma asitli çözeltilerde bekletme gibi belli süreçlerden geçirilmesi ile nanoboyutlara indirgenerek, mükemmel özelliklere sahip olan biyobazlı nanometeryaller elde edilir. Bu bitkisel kaynaklı nanoyapılar elektronik ve fotonik cihazlarda yüksek fayda getiren uygulamalarından dolayı son yıllarda oldukça dikkat çekici hale gelmiştir.

Literatürde selüloz nanokristal (CNC) kullanılarak yapılan çalışmalar; biyomedikal uygulamalar; (Karimian, vd. 2019), ilaç dağıtımı (Omidi, Pirhayati ve Kakanejadifard, 2020), teşhis/biosensing (Golmohammadi, vd. 2017), doku mühendisliği (Wang, vd. 2012), antibakteriyel kompozit malzemeler (Bao, vd. 2018), kemik replasmanı (Murizan, vd. 2020), diş tedavisi (Tayeb, vd. 2018), yara pansumanı

(Akhavan-Kharazian ve Izadi-Vasafi, 2019), polimer kompozitlerde güçlendirme ve takviye (Lee, vd. 2014), adsorban (Rahmi, vd. 2017), gıda ürünleri ve kozmetik ürünlerinde katkı maddesi (de Amorim, vd. 2020), membranlar (Wang, vd. 2017), ambalaj ürünlerinin yapı malzemesinin geliştirilmesi (Li, vd. 2013) ve çok fonksiyonlu filmler (Fortunati, vd. 2012) şeklinde tespit edilmiştir.

Hint kenevirinden elde edilen selüloz hammadde kaynaklı nanokristal selüloz yalıtkan malzeme olarak yarıiletken aygıt teknolojisinde kullanımı ile ilgili ayrıntılı çalışma literatürde rastlanmamıştır. Bu çalışmanın amacı ticari olarak satın alınmış hint keneviri bitkisinden elde edilmiş selülöz nanokristal (CNC) malzemeyi dielektrik (yalıtkan) malzeme olarak Si alt taşı üzerine büyütmek ve son olarak en üste doğrultucu kontak yapılarak MIS yapısı üretmektir. Elde edilen Al/CNC/p-Si (MIS) yapısının oda sıcaklığında ve karanlık altındaki elektriksel karakterizasyonları akım-gerilim (I - V) ve kapasite-gerilim (C - V) ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ölçümlerin analizleri yapılmış ve temel elektriksel belirlenmiştir.

2.KURAMSAL TEMELLER

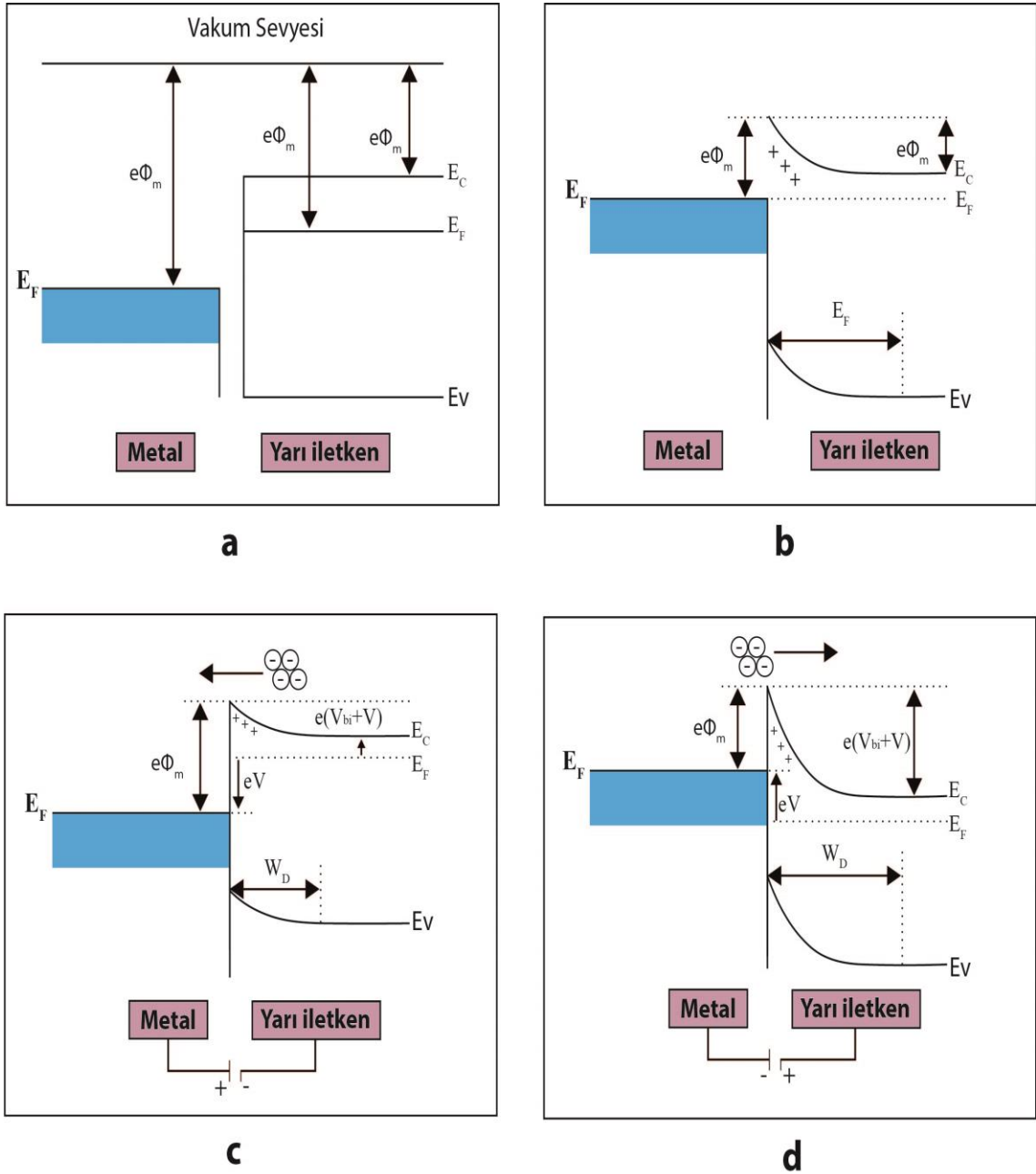
2.1. Metal/Yarıiletken (MS) Kontaklar

Metal ve yarıiletken malzemeler farklı yöntemlerle bir araya getirilmesine ve böylece bir kontak elde edilmesine metal/yarıiletken kontak (MS) veya Schottky kontak denir. Metal ve yarıiletken malzemeler eklemlendiğinde iletkenlik özelliklerinin incelenebilmesi bu malzemeler arasında bazı uygunluk şartlarına bağlıdır. Örneğin, kontak yapılan metal ve yarıiletken malzemelerin Fermi seviyeleri ısısal dengede uyuşmak zorundadır. Bu yüzden kontak gerçekleştirildiğinde her iki malzemedeki Fermi seviyeleri eşitleninceye kadar bir taraftan diğer tarafa akacak şekilde bir elektron geçişi ortaya çıkar. Oluşan bu yeni yük dağılımı bir potansiyel engel meydana getirir. Bu potansiyel engel omik kontak veya doğrultucu kontak olarak işlev görür. Hangisinin olacağını seçilen yarıiletken malzemenin cinsi, metal ve yarıiletkenin iş fonksiyonu gibi özellikler belirler. Buna göre metal/n-tipi yarıiletken ve metal/p-tipi yarıiletken olmak üzere elde edilir.

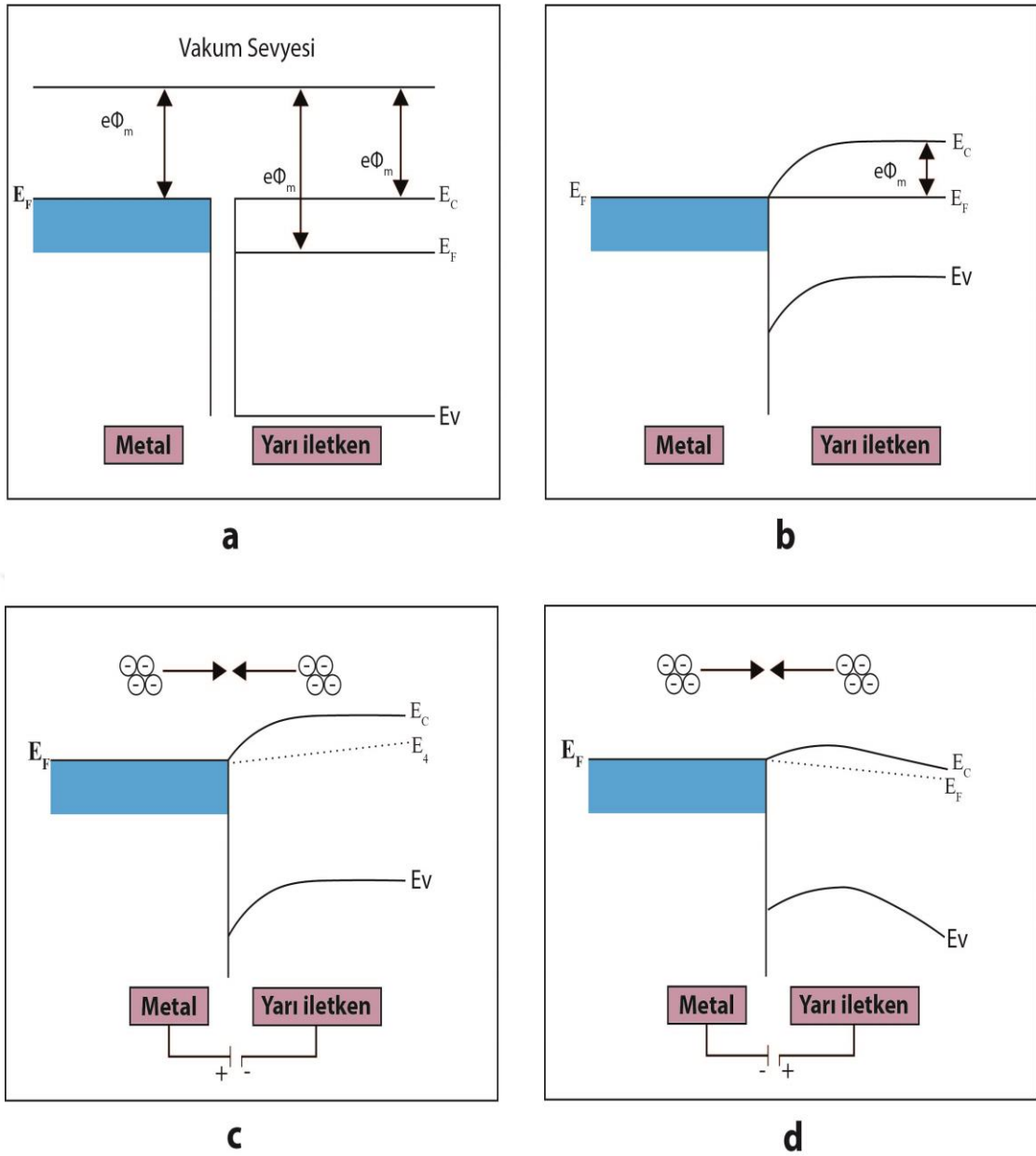
2.1.1. Metal/n-tipi yarıiletken kontaklar

Metalin iş fonksiyonu (ϕ_M) yarıiletkenin iş fonksiyonundan (ϕ_S) büyük olursa; kontak doğrultucu kontak veya Schottky kontak adını alır. Temas eden bu ara bölgede bir potansiyel engeli oluşur. Bu ara bölgeye gerilim uygulandığında, bu bölgede bir yönde akım geçerken diğer yönde potansiyel engeli yüzünden akım geçmez. Bu durumda tek yönde işleyen akım doğrultucu olarak işlev görür ($\phi_M > \phi_S$).

Metalin iş fonksiyonu (ϕ_M) yarıiletkenin iş fonksiyonundan (ϕ_S) küçükse; kontak omik kontak adını alır. Temas eden ara bölgede bir potansiyel engeli oluşmaz ve akım bu bölgede her iki yöne de akar ($\phi_M < \phi_S$).



Şekil 2. 1. ($\phi_M > \phi_S$) iken metal/n-tipi yarıiletken doğrultucu kontak için; (a) kontak oluşmadan önceki metal ile yarıiletken enerji-bant diyagramı, (b) kontak oluşturulduktan sonra termal denge durumunu gösteren enerji-bant diyagramı, (c) metal/n-tipi yarıiletken doğrultucu kontakın pozitif uygulama voltajı (ileri beslemdeki) altındaki enerji-bant diyagramı, (d) metal/n-tipi yarıiletken doğrultucu kontakın negatif uygulama voltajı (ters beslem) altındaki enerji-bant diyagramı.



Şekil 2. 2. $\phi_M < \phi_S$ iken metal/n-tipi yarıiletken omik kontaklarda, (a) kontak oluşmadan önce metal ile yarıiletken enerji-bant diyagramı, (b) kontak oluşturulduktan sonraki termal denge durumunu gösteren enerji-bant diyagramı, (c) metal/n-tipi yarıiletken omik kontakın pozitif uygulama voltajı (ileri beslemdeki) enerji-bant diyagramı, (d) metal/n-tipi yarıiletken omik kontakın negatif uygulama voltajı (ters beslem) altındaki enerji-bant diyagramı.

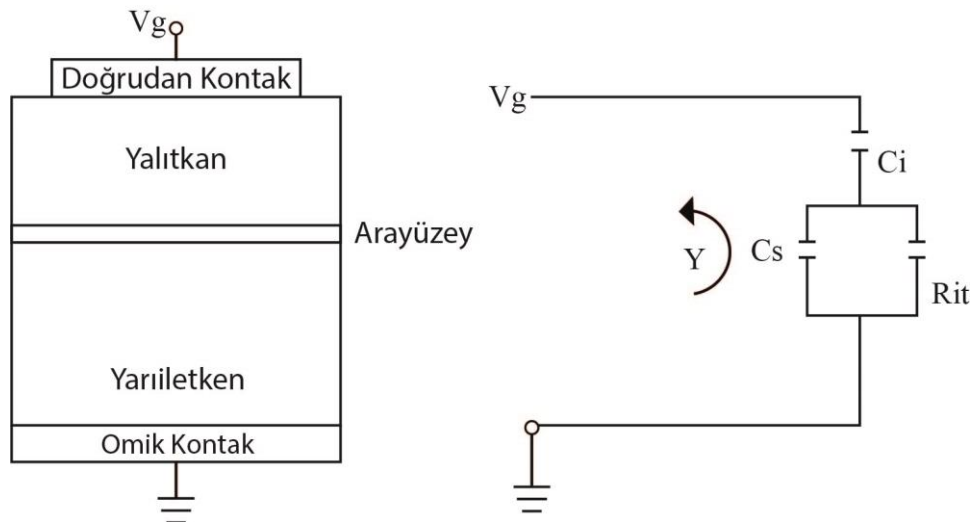
2.1.2. Metal/p-tipi yarıiletken kontaklar

Metal/p-tipi yarıiletkenlerde metalin iş fonksiyonu (ϕ_M) yarıiletkenin iş fonksiyonundan (ϕ_S) büyük olursa; bu bölgede potansiyel engeli oluşmaz. Böylece akım bu bölgede her iki yönde de akabilir. Bu temas bölgesi, bu durumda omik kontak adını alır ($\phi_M > \phi_S$).

Metal/p-tipi yarıiletkenlerde metalin iş fonksiyonu (ϕ_M) yarıiletkenin iş fonksiyonundan (ϕ_S) küçük olursa bu temas bölgesinde yine bir potansiyel engel oluşur. Bu ara bölgeye gerilim uygulandığında, bu bölgede bir yönden akım geçerken diğer yönde potansiyel engeli yüzünden akım geçmez. Bu temas bölgesi doğrultucu kontak veya Shottky kontak adını alır ($\phi_M < \phi_S$).

2.2. Metal/Yalıtkan/Yarıiletken (MIS) Yapılar

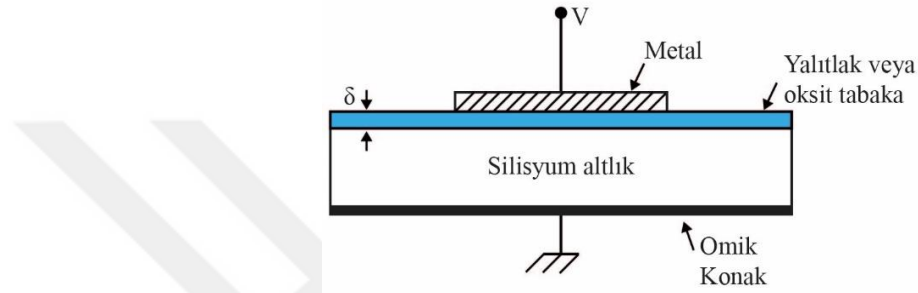
Kondansatörler iki iletken levha arasında bulunan yalıtkan ortam ile karakteristik özellik gösteren aygıtlardır. Metal/yalıtkan/yarıiletken (MIS) yapıları aygıtlar tam da buna benzer olarak ara yüz denilen metal-yarıiletken yüzeyler ve bunların arasında oluşan veya yerleştirilen yalıtkan malzeme ile karakterize edilirler. Bu yalıtkan tabaka metal ile yarıiletken arasında bazen kendiliğinden oluşur, bazen de bir dış etki ile oluşturulur. MIS yapıları genellikle bir silisyum (Si) alt tabaka ve bu alt tabakaya kontak yapılan bir arka omik kontak oluşturur. Organik veya inorganik yalıtkindan oluşan malzeme üzerine eklenmiş bir metal kontak bulunur. Yaygın olarak sayısal entegre devrelerinde alan etkili transistör (FET) aygıt üretiminde kullanılırlar. Yalıtkan yüzey ile yarıiletken yüzeylerin temas bölgelerinde, yarıiletkenin serbest kalan bağlarının tam dolması ve kullanılan yalıtkan malzemenin ideal yalıtkan özelliklerine sahip olması üretilen aygıtın verimliliği açısından önemlidir.



Şekil 2. 3. Metal/yalıtkan/yarıiletken (MIS) yapısı ve eşdeğer devresinin birlikte gösterimi.

2.2.1. İdeal metal/yalıtkan/yarıiletken (MIS) yapılar

MIS yapılarda karşılıklı iki ayrı ara yüzey bulunur. Bunlardan biri metal/yalıtkan ara yüzeyi iken bir diğeri ise yalıtkan/yarıiletken ara yüzeyidir. İdeal bir MIS yapısında yükler, yarı iletkende ve metalin yalıtkana yakın olan yüzeyinde birikir. Bu yapıya DC gerilimi uygulandığında bu yalıtkan tabakadan akım geçemez. Ancak bazı durumlarda MIS yapıların yalıtkan tabakasından da akım geçebilir.



Şekil 2. 4. Metal/yalıtkan/yarıiletken (MIS) yapısı (Sze, 1981)

İdeal bir MIS yapısına gerilim uygulandığında, yarıiletken yüzeyde yük kayması ortaya çıkar. Serbest haldeki yük sayısı ve hareketli yük sayısı yarıiletkenlerde metallere göre daha fazladır. Ancak uygulanan gerilim bu durumu değiştirir. Yarıiletken bölgesindeki arayüzey bantları bükülür ve uzay yükleri ortaya çıkar. Termal denge sağlanıncaya kadar uygulanan gerilim büyüklüğü uzay yükünü belirler. Yarıiletken bölgesindeki yükler katkı durumlarına göre çoğunluk taşıyıcı ve azınlık taşıyıcı durumundadırlar. Uygulanan gerilime göre yükler uzay yükü bölgesi veya arayüzey bölgesinde yığılmalar oluşturur. Bu yığılmalar şu şekilde formülize edilebilir;

$$V_G = V_{OX} + \psi_s \quad (2.1)$$

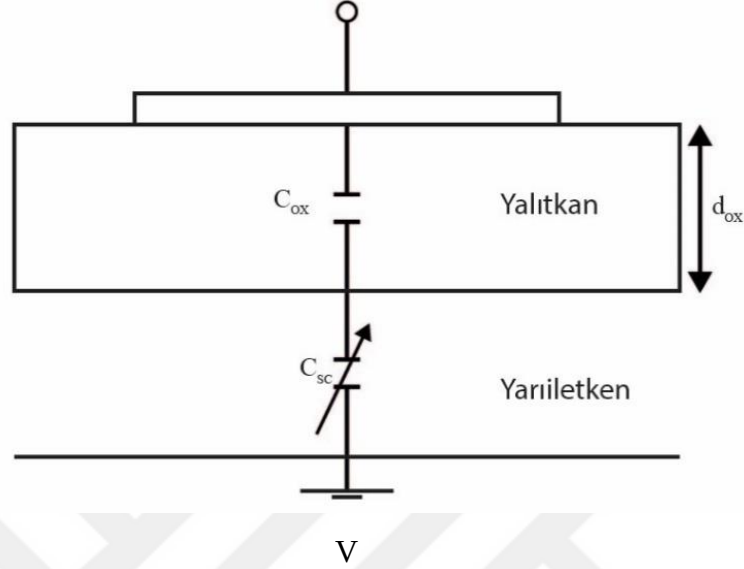
V_G : Metal yüzeye uygulanan gerilim

V_{OX} : Yalıtkan oksit yüzey üzerine düşen gerilim

Metal yüzey ile yarıiletken yüzey arasında, arayüzey tabakasından kaynaklanan bir kapasitans (C) ortaya çıkar. MIS kapasitansı olarak adlandırılan bu kapasitansın özelliği

kullanılan yalıtkan malzeme ve oluşan yalıtkan/yarıiletken arayüzeyi tarafından belirlenir. Bir MIS yapının kapasitans gösterimi Şekil 2.5'deki gibidir.

.



Şekil 2. 5. Bir metal/yalıtkan/yarıiletken (MIS) yapının kapasitans gösterimi, (d_{ox} : yalıtkan tabakanın kalınlığı, v : metal yüzeye uygulanan gerilim)

Bir MIS yapısının kapasitans eşitliği şu şekilde gösterilebilir;

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{sc}} + \frac{1}{C_{ox}} \quad (2.2)$$

C : Bir MIS yapı için kapasitans
 C_{sc} : Uzay yükü kapasitansı
 C_{ox} : Yalıtkan oksit tabaka kapasitansı

Bir MIS yapısının kapasitansı uzay yükü kapasitansı ve yalıtkan oksit tabakasının kapasitanslarının seri bağlı olacak şekilde eşdeğer kapasitanslarına eşittir.

İdeal bir MIS yapı aşağıdaki özellikleri barındırmalıdır;

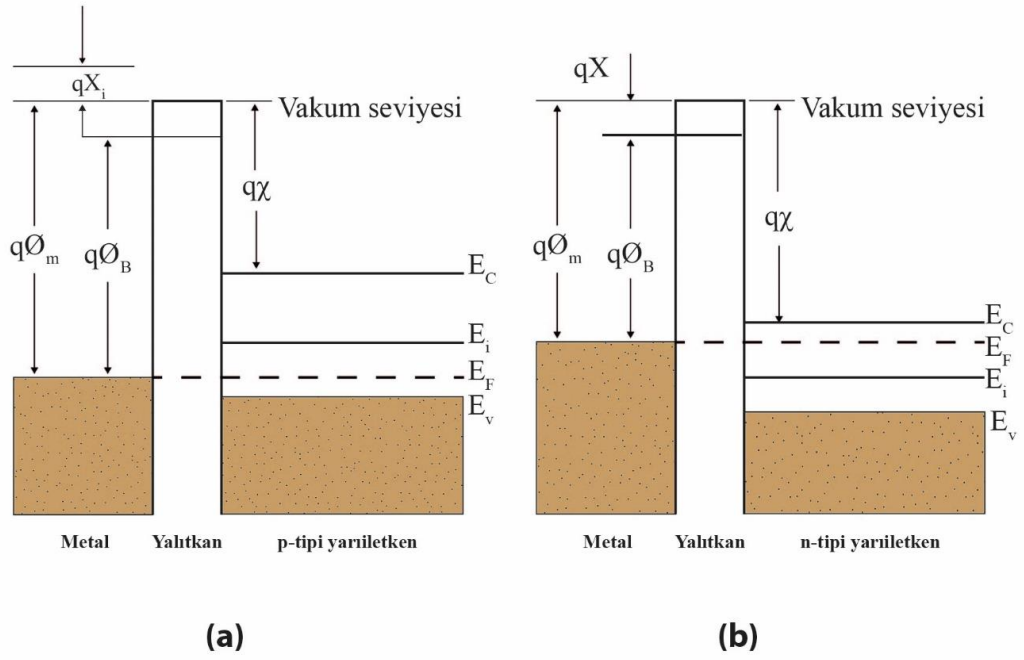
- 1) İdeal bir MIS yapısı, denge durumunda metalin iş fonksiyonu (Φ_m) ve yarıiletkenin iş fonksiyonu (Φ_s) arasındaki fark sıfır olmalıdır.

$$\phi_{ms} = \phi_m - \left(\chi + \frac{E_g}{2q} - \phi_B \right) = 0 \quad \text{n-tipi} \quad (2.3)$$

$$\phi_{ms} = \phi_m - \left(\chi + \frac{E_g}{2q} + \phi_B \right) = 0 \quad \text{p-tipi} \quad (2.4)$$

Burada $\phi_{ms}=0$ ve ϕ_B Fermi seviyesi ile saf yarıiletken için Fermi enerji seviyesi arasındaki enerji farkını ifade etmektedir.

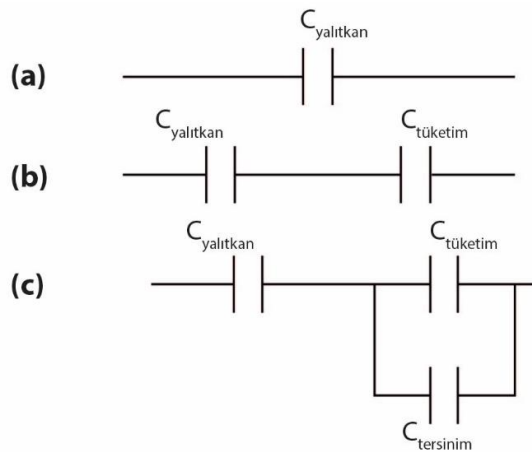
- 2) Metal ve yarıiletken tabakalar arasındaki yalıtkan bölgenin bant genişliği (δ) büyüktür ve bu yüzden bu bölge ideal bir dielektrik gibi işlev alır. Yalıtkan bölgede ve yalıtkan /yarıiletken ara yüzeyinde tuzaklar ve sabit-hareketli yükler bulunmaz. Gerçekte MIS diyotlarında, yerleşmiş durumlar, bu yarıiletken/yalıtkan bölgede vardır ve bu sebeple ideal yapılardan farklıdır. İdeal MIS yapılarında yalıtkan/yarıiletken ara yüzlerinde ara yüzey durumları ve ara yüzey yükleri bulunmamaktadır.
- 3) Yalıtkan bölge genişliği (δ) çok büyüktür ve bu yüzden iletkenlik bandındaki yük taşıyıcı yoğunluğu ihmal edilir.
- 4) Yalıtkan bölgede DC gerilim altında yük geçişi olmaz ve bu bölge sonsuz direnç gibi davranır.
- 5) Herhangi bir gerilim altında, MIS yapısındaki yükler yalıtkan ile bitişiktir ve metal yüzeydekiler ile yarıiletkendekiler eşit miktarda ancak zıt yük ile yüklüdür.



Şekil 2. 6. Denge durumunda olan ideal bir MIS yapısının enerji-bant diyagramı; (a) p-tipi yarıiletken, (b) n-tipi yarıiletken.

İdeal bir MIS yapıya, diyot örnek olarak verilecek olunursa, ideal bir MIS diyotta üç değişik davranışlarda eşdeğer devresi vardır. Bunlar;

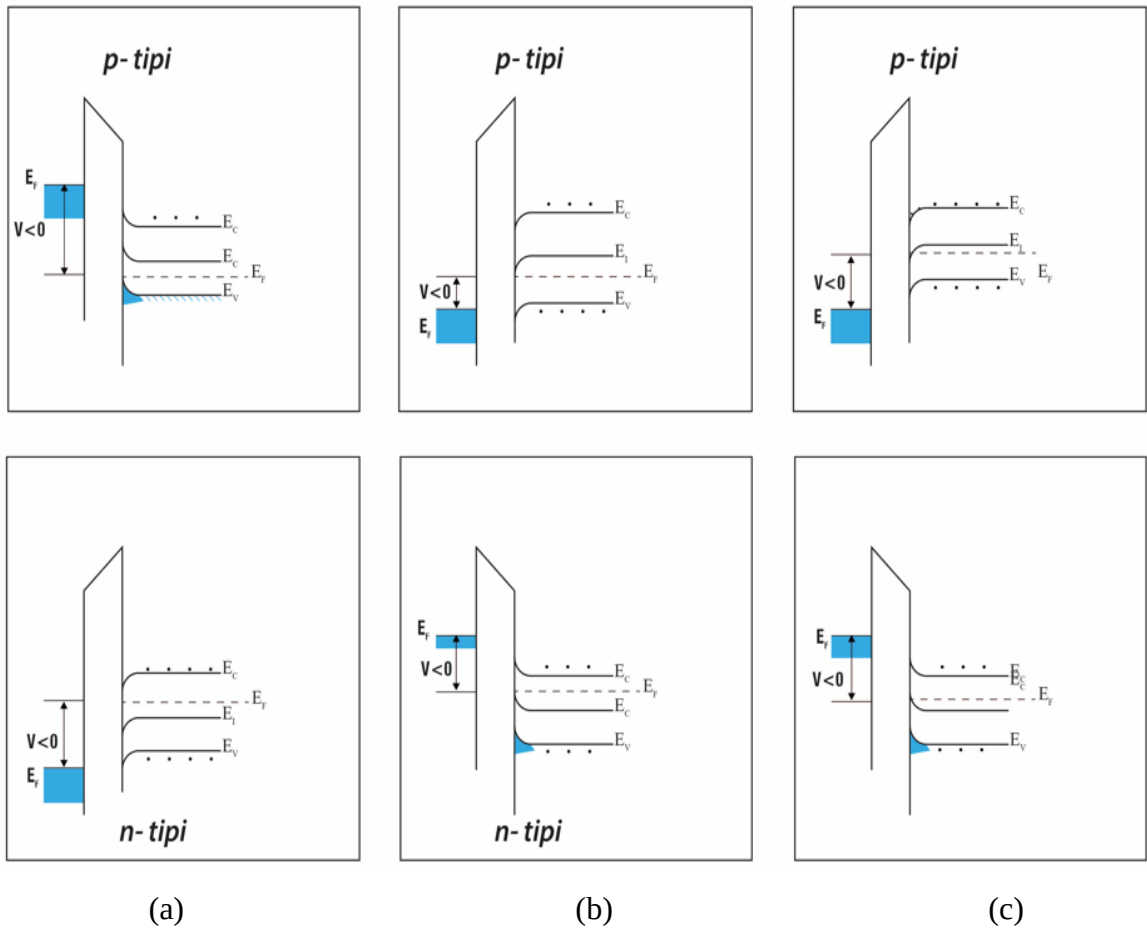
- 1) Yığılma (accumulation)
- 2) Tükenim (depletion)
- 3) Tersinim (inversion)



Şekil 2. 7. İdeal MIS yapısının üç farklı şekildeki eşdeğer devresi
(a) yığılma, (b) tükenim, (c) tersinim

2.2.1.1. Yığılma

P tipi yarıiletkenli MIS yapılarında çoğunluk yük taşıyıcıları boşluklardır. Metal/yalıtkan/P-tipi yarıiletken (MIS) yapısının metal elektrodu ters beslem bağlandığında yani $V_G < 0$ uygulandığında bu gerilimin oluşturduğu elektrik alan bu boşlukları yarıiletken arayüzüne doğru çeker. İdeal yapılarda yük akışı olmazsa Fermi enerji seviyesi yarıiletkende değişmez. Taşıyıcı yoğunluğu enerji farkına ($E_F - E_V$) üstel olarak bağlıdır ve bu yüzden bant bükülmesi yarıiletken yüzeyinin yakınında boşlukların yığılmasına sebep olur. Değerlik bandı yarıiletken ara yüzeyinde Fermi seviyesine yaklaşır. Bunun sonucunda iletkenlik bandı da yukarı doğru bükülür. Bu duruma “yığılma” denir. Yığılma sonucunda ara yüzeyde biriken yük yüzey yükü ile aynıdır ve $C_{SC} \rightarrow \infty$ ve dolayısıyla eşdeğer kapasite de $C \rightarrow C_{OX}$ şeklinde gerçekleşir.



Şekil 2. 8. Arayüzey tabakalara gerilim uygulandığında ideal bir mıs yapısının enerji-bant diyagramları (son şekil n-tipi); (a) yığılma, (b) tükenim, (c) tersinim (Sze, 1981)

2.2.1.2. Tükenim

P-tipi yarıiletkenli MIS yapılarında metal elektrot tarafına küçük bir pozitif gerilim uygulandığında ($V_G > 0$) yalıtkan bölgede bir elektrik alan oluşur ve bu elektrik alan yarıiletken ara yüzeyindeki boşlukların yüzeyden uzaklaşmasına sebep olur. Bunun sonucunda yarı iletken yüzeyindeki boşluk yoğunluğu, yarıiletkenin iç kısımlarında olan boşluk yoğunluğundan daha küçük olmaya başlar. Bu yüzden bantlar aşağı doğru bükülür. İletkenlik bandındaki yarıiletken yüzey tarafında elektronlar toplanır. Yarıiletken yüzeyine gerilim uygulandıkça tükenim bölgesi genişler ve bu genişlik W ile gösterilir. Bu bölgede boşluklar azalır ve bu bölgeye tükenim bölgesi denir. Bu olaya ise tükenim olayı denir. Tükenim olayı, tükenim bölgesindeki boşlukların azalması ve elektrik alanın etkisiyle yarıiletkenin özelliklerinin değişmesi sürecidir.

2.2.1.3. Tersinim

P-tipi yarıiletkenli MIS yapılarında metal elektroda büyük bir pozitif gerilim uygulandığında ($V_G \gg 0$) bantlar aşağı doğru bükülmeye başlar. Saf durumdaki (E_i) enerji seviyesi Fermi enerji seviyesinin altına düşer ve böylelikle yarıiletken yüzeyinde azınlık taşıyıcılar (elektronlar) artar. Böylece elektron yoğunluğu boşluk yoğunluğundan daha büyük olur ve p-tipi yarıiletken yüzeyi durum değiştirerek n-tipi yarıiletken gibi davranmaya başlar. Bu olaya tersinim denir ve Şekil 2.8'de enerji-bant durumu gösterilmiştir. MIS kapasitesinin değerinin ortaya çıkmasında, elektron yoğunluğunun, uygulanan gerilimin AC sinyalini takip edebilme yeteneği belirleyicidir. Elektron yoğunluğu, AC sinyalini küçük frekanslar için takip edebilir. Buna bağlı olarak MIS kapasitesi artan gerilimle yalıtkan kapasite değerine ulaşır. Ara frekans değerleri için ise elektron yoğunluğu AC sinyalini daha yavaş takip eder ve dolayısıyla frekansın değerine bağlı olarak ara frekans eğrileri ortaya çıkar. Elektron yoğunluğu AC sinyalini yüksek frekanslarda takip edemez. Sabit yük, uzay yükü gibi davranır ve kapasite minimum değerinde (C_{min}) kalır. Gerilim yüksek frekansta iken aniden değiştirilirse, azınlık taşıyıcıların rekombinasyon hızına (yeniden-birleşme) bağlı bir şekilde tersinim yükü daha geç bir birikme ortaya çıkar. Bu yüzden bant eğrisi C_{min} değerinin altında değerler almaya başlar.

Tersinim, p-tipi yarıiletkenli bir MIS yapısında metal elektroda bir pozitif gerilimin uygulandığında, yarıiletken yüzeyinde elektronların toplanması ve böylece bu

yüzeyin artık bir n-tipi davranış göstermesidir. Bu olay ile yarıiletken yüzeyin elektriksel özellikleri büyük ölçüde değişir ve bu değişim, elde edilmek istenen aygıtın veya cihazın iletim karakteristiklerini belirler.

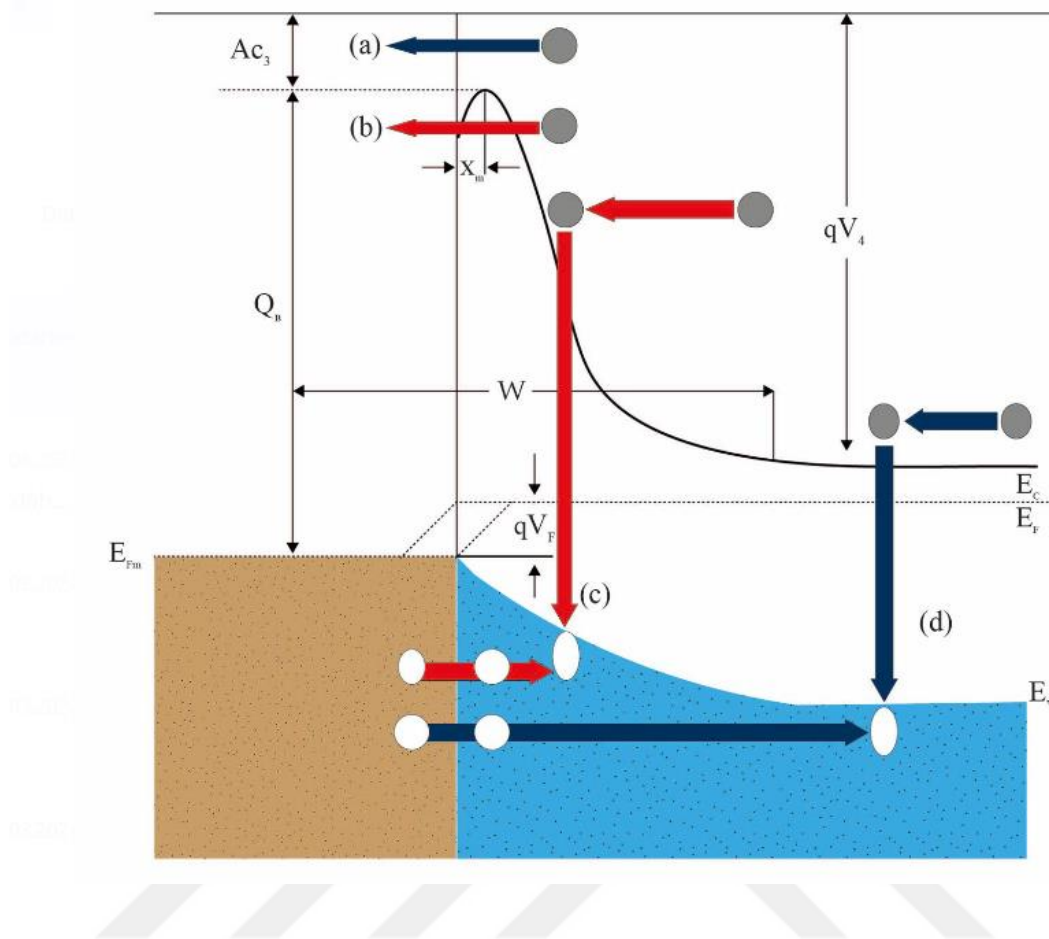
2.3. Metal/Yarıiletken (MS) ve Metal/Yalıtkan/Yarıiletken (MIS) Yapılarda Akım-İletim Mekanizmaları

MS ve MIS yapılarda;

1. Seri direnç (R_s)
2. Arayüzey durumları (N_{ss})
3. Katkı atomlarının yoğunluğu (N_A ve N_D)
4. Uygulanan gerilim (V)
5. Tercih edilen yarıiletken malzeme
6. Sıcaklık

gibi faktörler akım iletiminde rol oynayan önemli etkenlerdir. MS ve MIS yapılarda muhtemel akım-iletim mekanizmaları şu şekilde sıralanabilir (Sharma, 1984; Rhoderick ve Williams, 1988; Sze ve Kwok, 2007)

1. Termiyonik Emisyon Kuramı (TE)
2. Difüzyon Kuramı (DT)
3. Termiyonik Emisyon-Difüzyon kuramı (TED)
4. Uzay-Yük Bölgesi Rekombinasyonu
5. Kuantum Mekaniksel Tünelleme
6. To Etkili Akım iletimi



Şekil 2. 9. Metal /n-tipi yarıiletken kontak yapılarında dört temel akım-iletim mekanizması: a)termiyonik emisyon, b)tünelleme, c) taşıyıcı üretimi ve birleşmesi, d) azınlık taşıyıcı enjeksiyonu
 şekil 2.9'da; (a) termiyonik emisyon; yeterince termal enerji kazanan elektron ve deşiklerin bariyer üzerinden metalden yarıiletkene veya yarıiletkenden metale geçişi, (b) kuantum mekaniksel tünelleme; yüksek katkılı yarıiletkenlerde düşük sıcaklıklardan dolayı bariyer üzerinden geçmek için yeterli termal enerjiye sahip olamayan elektron ve deşiklerin bariyer içinden kuantum tünelleme ile geçmesi, (c) tükenim bölgesindeki elektron ve deşiklerin üretilmesi veya birleşmesi (d) azınlık taşıyıcı enjeksiyonu; yarıiletken aygıtlarda akım iletiminin azınlık veya çoğunluk taşıyıcılarla gerçekleşmesidir. n-tipi yarıiletkenlerde çoğunluk taşıyıcı akımı elektronlar tarafından gerçekleştirirken azınlık taşıyıcı akımı ise deşikler tarafından gerçekleştirilir. p-tipi yarıiletkenlerde ise çoğunluk taşıyıcı akımı deşikler tarafından gerçekleştirilirken azınlık taşıyıcı akımı elektronlar tarafından gerçekleştirilir.

2.3.1.Termiyonik emisyon kuramı

Elektron veya boşluk gibi yük taşıyıcıların herhangi bir yüzeyden ya da potansiyel engelinden yeterince ısısal enerji alarak sıcak yüzeyden salınması, yani ısısal olarak indüklenmiş bir şekilde akmasıdır. Shottky kontaklarda sıcaklığı artırılarak yeterli ısısal enerjiyi alan elektron ve boşlukların (yük taşıyıcılar) potansiyel engelini aşarak yarıiletkenden metale veya metalden yarıiletkene doğru akmaları olayına termiyonik emisyon (TE) denir. Termiyonik emisyon, Metal/n-tipi yarıiletkenlerde yük

taşıyıcı olarak elektronlarla, Metal/p-tipi yarıiletkenlerde ise yük taşıyıcı olarak boşluklar tarafından gerçekleştirilir. Termiyonik emisyon kuramının geçerli olması için Maxwell-Boltzmann yaklaşımının uygulanabilir olmalı ve termal dengenin olaydan etkilenmemesi sağlanmalıdır. Bunun için potansiyel engeli yüksekliğinin $\frac{kBT}{q}$ termal enerjisinden daha büyük olduğu kabul edilir ve ayrıca taşıyıcı çarpışmaları ihmal edilir (Rhoderick ve Williams, 1988; Sze ve Kwok, 2007). Böylece elektron ve boşlukların (taşıyıcıların) aldıkları ortalama serbest yol, tükenim bölgesinden daha küçük alınmış olur. Toplam akım yoğunluğu (J) her iki yönde gerçekleşen (metalden yarıiletken ve yarıiletken metale doğru) akım yoğunluğu toplamına eşittir. Potansiyel engelini aşmaya yetecek enerjiye sahip elektronların yoğunluğu ve hızları; yarıiletken metale doğru olan akım yoğunluğu ($J_s \rightarrow m$) ve x yönünde iken şu şekilde ifade edilebilir (Sze ve Kwok, 2007);

$$J_{s \rightarrow m} = q \int_{E_F + q\phi_B}^{\infty} V_x dn \quad (2.5)$$

$E_F + q$: Metalden termiyonik emisyon için gerekli minimum enerji miktarı

V_x : X yönündeki taşıyıcı hızı

E_F : Fermi enerji seviyesi

dn : Dar bir enerji aralığındaki elektron yoğunluğu

ϕ_B : Bariyer yüksekliği

Metal/n-tipi yarıiletken kontaklarda yarıiletken metale akan elektron yoğunluğu;

$$J_{s \rightarrow m} = \left(\frac{4\pi q m^* k^2}{h^3} \right) T^2 \exp \left[\frac{-q\phi_B}{k_B T} \right] \exp \left(\frac{qV}{k_B T} \right) \quad (2.6)$$

m^* : elektron veya boşluğun etkin kütlesi

h : Planck sabiti

k_B : Boltzmann sabiti

Richardson sabiti A^* denklemde yerine yazılırsa;

$$J_{S \rightarrow m} = A^* T^2 \exp \left[\frac{-q\phi_B}{k_B T} \right] \exp \left(\frac{qV}{k_B T} \right) \quad (2.7)$$

elde edilir. Metal yüzeyden yarıiletken yüzeye doğru akan elektronlar değişken bir bariyer engeli ile karşılaşmaz. Böylece gerilim uygulanmasına rağmen metal yüzeyden yarıiletken yüzeye doğru olan yönde akım bu gerilimden etkilenmez. Bundan dolayı ($V=0$) denge halinde olan akım, yarıiletkenden metale doğru olan akıma eşit olması gerekir. Buna göre yarıiletkenden metale doğru olan akım;

$$J_{S \rightarrow m} = A^* T^2 \exp \left[\frac{-q\phi_B}{k_B T} \right] \quad (2.8)$$

olur. Buna göre hem metalden yarıiletkene hem de yarıiletkenden metale doğru olan akım yoğunluğu toplamı;

$$J_n = \left(A^* T^2 \exp \left[\frac{-q\phi_B}{k_B T} \right] \right) \left(\exp \left(\frac{qV}{k_B T} \right) - 1 \right) \quad (2.9)$$

eşitliği elde edilmiş olur. Burada $\left(A^* T^2 \exp \left[\frac{-q\phi_B}{k_B T} \right] \right)$ denklemi akım yoğunluğudur (J_0).

2.3.2. Difüzyon kuramı

Yoğunlukları farklı olan iki bölge arasında, yüklerin çok yoğun bölgeden az yoğun bölgeye doğru akmasına difüzyon veya difüzyon akımı denir. Shottky difüzyon teorisini şu kurama göre açıklar; elektronların taşıdığı enerji potansiyel engelini ($\frac{k_B T}{q}$) aşacak yeterlilikte değildir ve geçiş sırasında elektronların çarpışması dikkate alınmaz. Taşıyıcı derişimleri $X=0$ ve $W=0$ için termal dengededir. Yarıiletken bölgenin safsızlık derişimi dejenere değildir. Shottky difüzyon teorisine göre boşaltılan veya tüketilen bölgenin derişimi ve etki sahası bölgeler arasındaki yoğunluk farkına bağlıdır ve bu

yüzden debi yoğunluğu denklemi ile ifade edilmelidir. n-tipi yarıiletkenlerden oluşan yapılar için bu debi yoğunluk denklemi;

$$J_x = J_n = q \left[n(x) \mu E(x) + D_n \frac{\partial n}{\partial x} \right] = q D_n \left[\left(\frac{-qn(x)}{k_B T} \right) \left(\frac{\partial v(x)}{\partial x} \right) + \frac{\partial n}{\partial x} \right] \quad (2.10)$$

$n(x)$: Elektron yoğunluğu

μ : Elektron mobilitesi veya hareketliliği

D_n : Elektron geçişme sabiti

$E(x)$: Pozisyona bağlı elektrik alan

Bu durumda Shottky difüzyon hipotezine göre debi yoğunluğu;

$$J_x = J_{SD} \left[\exp \left(\frac{qV}{k_B T} \right) - 1 \right] \quad (2.11)$$

J_{SD} : Doygunluk akımı

Doygunluk akımı şu şekilde ifade edilebilir;

$$J_{SD} = \left(\frac{q^2 N_C D_n}{k_B T} \right) \left[\frac{2q(V_d - V) N_D}{\epsilon_s} \right]^{\frac{1}{2}} \exp \left(\frac{-q\phi_B}{k_B T} \right) \quad (2.12)$$

eşitliği elde edilir.

N_C : İletkenlik bandındaki hacim başına düşen izinli enerji hallerinin yoğunluğu

V_D : Geçişme potansiyeli

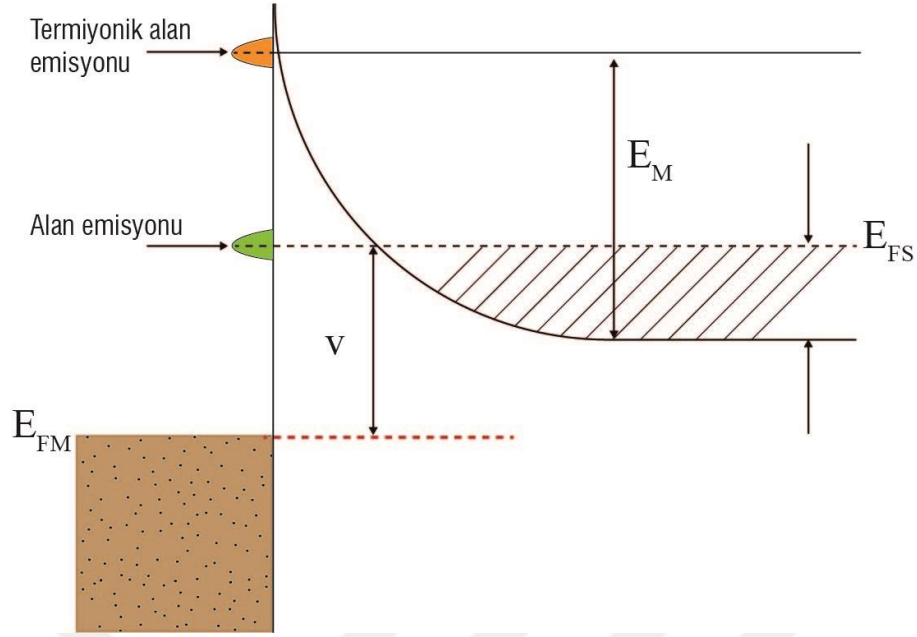
N_D : Verici katkı atomlarının yoğunluğu

ϵ_s : Yarıiletkenlerin dielektrik geçirgenliği

Buradan şu sonuca ulaşılabilir; termiyonik emisyon teorisi ve difüzyon teorisinden ulaşılan eşitlikler benzer olur.

2.3.3. Bariyer boyunca tünelleme

Elektron ve boşluk gibi yük taşıyıcılar termiyonik emisyonunda ısı enerjisi olarak potansiyel engelini aşabilir ve bir akım geçişi sağlanabilir. Ancak MS ve MIS yapılarında potansiyel engelini geçecek kadar enerjisi olmayan elektron ve boşluklar bu engeli mekaniksel kuantum tünelleme yolu ile “engelin içinden geçecek şekilde” geçebilirler. Bu durum atom-altı boyutlarda, kuantum koşullarının geçerli olduğu ölçeklerde geçerli olan bir durumdur. Bu geçişin gerçekleşmesi için bazı özel koşullar sağlanması gerekir. Ayrıca bu geçiş klasik anlamda bir yerden bir yere ilerleme olarak düşünülmemelidir. Kuantum tünelleme ile geçiş, yeterince güçlü katkıli yarıiletkenlerde ($N > 10^{18} \text{cm}^{-3}$) yeterince düşük sıcaklıklarda ileri beslemde gerçekleşir. Kuantum tünelleme ile geçiş, zayıf katkıli yarıiletkenlerde ($N < 10^{18} \text{cm}^{-3}$) yine yeterince düşük sıcaklıklarda ters beslemde gerçekleşir (Padovani ve Sumner, 1965; Padovani, 1966; Saxena, 1969). Güçlü katkıli yarıiletkenin tükenim tabakasının incelmeye sebep olur. Bu bölgedeki taşıyıcılar çok az bir termal enerji olmasına rağmen engelin incelen kısmından tünelleme ile geçebilecek duruma gelir. Yani, Fermi enerji seviyesine ulaşabilen elektronlar düşük sıcaklıklarda yarıiletken yüzeyden metal yüzeye doğru tünelleme yaparak geçiş yaparlar. Böylece ileri beslem yönündeki akım debisinde bir artış oluşur. Bu duruma alan emisyonu (AE) denir. Sıcaklığın artması taşıyıcıların sahip oldukları enerjilerin Fermi enerji seviyesi üzerine çıkmasına sebep olarak daha yüksek bir enerji seviyelerine uyarılmış olurlar. Fermi enerji seviyesinin üzerine uyarılan elektronların potansiyel engelini aşma ihtimalleri artar. Bu sayede ileri ön gerilim debisi de artmış olur. Bu duruma termiyonik alan emisyonu (TAE) denir (Rhoderick ve Williams, 1988; Sze ve Kwok, 2007).



Şekil 2. 10. İleri beslem termiyonik alan emisyonu ve alan emisyonu bant diyagramı (taralı bölge ξ 'nin negatif olduğu aşırı katkılanmış yarıiletken bölgesi)

Sıcaklığın artmaya devam etmesi taşıyıcı yüklerin potansiyel engelini tünelleme olmaksızın geçişini sağlar. Bu duruma ise termiyonik emisyon (TE) denir. Termiyonik alan emisyon kuramına göre yeterince küçük ve tek yönlü ileri öngerilim gerilimi için I - V denklemi;

$$I = I_0 \exp\left(\frac{qV}{E_0}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{qV}{k_B T}\right)\right] \quad (2.13)$$

şeklinde olur. Burada E_0 ve E_{00} denklemleri sırasıyla;

$$E_0 = E_{00} \coth\left(\frac{E_{00}}{k_B T}\right) \quad (2.14)$$

ve

$$E_{00} = \frac{qh}{2\pi} \left(\frac{N_D}{m^* \epsilon_s}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.15)$$

ile verilir (Padovani, 1966; Saxena, 1969). E_{00} karakteristik tünelleme enerjisidir. Tünelleme olayında oldukça önemli bir eşitliktir. Ayrıca $\frac{k_B T / q}{E_{00}}$ eşitliği termiyonik emisyon (TE), termiyonik alan emisyonu (TAE) ve alan emisyonu (AE) mekanizmalarında E_0 ile kıyaslanıp kriter oluşturmak için önemlidir. E_{00} , düşük sıcaklıklarda yarıiletken yüzeylerin aşırı katkılarları sonucu $k_B T / q$ ile kıyaslanabilir duruma gelir ($E_0 = E_{00}$). Buna göre ($\ln I - V$) grafiğinde eğim sabit olur ve sıcaklıktan bağımsızdır. Burada Alan emisyonu geçerli olur. Sıcaklık aşırı bir şekilde arttırıldığında $E_0 \ll \frac{k_B T}{q}$ ye göre $E_0 = \frac{k_B T}{q}$ olur. $\ln I - V$ grafiğinde eğim $\frac{k_B T}{q}$ kadar olur. Bu durumda ise termiyonik emisyon (TE) kuramı geçerli olur. Ortalama sıcaklıklarda ise $\ln I - V$ grafiğinin eğimi $\frac{q}{nk_B T}$ kadar olur. Tünelleme idealite eşitliği ($n_{tün}$);

$$n = \frac{E_{00}}{k_B T} \coth \left(\frac{E_{00}}{k_B T} \right) \quad (2.16)$$

şeklindedir (Tung, 1991; Werner ve Gütter, 1991). Eğer $E_{00} \approx \frac{k_B T}{q}$ ise termiyonik alan emisyon (TAE) akımına katkı yapar ve bu kurama göre TAE akım artışı en üst seviyeye ulaştığında E_m enerjisi;

$$E_m = \frac{qV_d}{\left(\coth \left(\frac{E_{00}}{k_B T} \right) \right)^2} \quad (2.17)$$

şeklinde gösterilir. Burada E_m 'in ölçümü iletkenlik bandının zemininden başlayarak boşaltılmış alan kenarında yapılır. V_d toplam bant bükülme stresidir. Termiyonik alan emisyonu kuramı geçerli olması için; sıcaklık oda sıcaklığı civarında (300K) olmalı ve $N > 10^{17} \text{cm}^{-3}$ olmalıdır. Taşıyıcı yoğunluğu daha az yoğunluklarda termiyonik alan emisyonu kuramı ihmal edilir. Ortalama sıcaklıklarda elde edilen $\ln I - V$ grafiğinin eğimi, $n \frac{kT}{q}$ ve $\frac{kT}{q}$ grafiğinden yararlanarak termiyonik emisyon (TE), termiyonik alan emisyonu

(TAE) ve alan emisyonu (AE) kuramlarından biri, herhangi bir sıcaklık ve gerilimde daha etkin hale gelebilir. Belli bir sıcaklık veya sıcaklık aralığının aksine ölçümler daha geniş bir skalada yapılırsa doğru beslemde $I - V$ ölçümlerinden elde edilen akım-iletim mekanizmaları aktif bir şekilde elde edilebilir. Özellikle de metal-yarıiletken ara yüzeyinde oluşan engelin şekline has, net ve daha ayrıntılı kesin bilgiler elde edilebilir.

Bu sonuçlara dayanan çözümler görüntü kuvvet engel alçalmasını ve engel tepe noktasındaki elektronların kuantum mekaniksel davranışlarını ihmal etmiştir (Padovani ve Sumner, 1965; Rhoderick ve William, 1988; Sze ve Kwok, 2007).

Daha sonra yapılan çalışmalarda Boltzmann istatistiği sayesinde elektron dağılımı tanımlanabilmiştir. Ancak daha sonraki benzer çalışmalarıyla Crowell ve Rideout görüntü kuvvet alçalması ve kuantum mekaniksel davranışları dejenere olmayan istatistikleri dikkate alarak yeniden oluşturmuşlardır. Bu dikkate alınan etkiler akım yoğunluğunda önemli bir fark yaratmıştır. Ancak bu etkiler idealite faktörü değerinde etkin bir fark yaratmamıştır (Sze ve Kwok 2007). Bu durum, idealite faktörünün bu tür ileri düzey hesaplamalar ve düzeltmelerden pek etkilenmediği fakat akım yoğunluğunda belirgin değişiklikler ortaya çıktığı anlamına gelir.

2.4. İdealite Faktörü

İdealite faktörü bir diyot veya yarıiletken aygıtın ideal bir aygıttan ne kadar saptığını ifade eden bir parametredir. İdealite faktörü genellikle 1'e yakın olmalıdır. Bu değer 1'den ne kadar uzaklaşırsa aygıtların davranışı idealden o kadar sapmış olur. İdealite faktörü ara yüzler arasında oluşan yalıtkan bölgenin kalınlığına (δ) ve ara yüzey durumlarının yoğunluğuna (N_{ss}) bağlıdır. Bu bağıllık (Card ve Rhoderick, 1971; Card, 1976) şu şekilde ifade edilir:

$$n = 1 + \frac{\left(\frac{\delta}{\epsilon_i}\right) \left(\frac{\epsilon_s}{W_d + qN_{sb}}\right)}{1 + \left(\frac{\delta}{\epsilon_i}\right) qN_{sa}} \quad (2.18)$$

n : İdealite faktörü

δ : Ara yüzeyler arasında oluşan yalıtkan bölge kalınlığı

ϵ_i : Yalıtkan tabakanın geçirgenliği

ϵ_s : Yarıiletkenin geçirgenliği

N_{sa} : Metal ile dengede olan arayüzey durum yoğunluğu

N_{sb} : Yarıiletken ile dengede olan durum yoğunluğu

W_d : Tükenim bölgesinin genişliği

Bu eşitlik ara yüzey durumlarının yoğunluk miktarına göre iç farklı şekilde gösterilebilir:

- 1) Ara yüzey durum yoğunluğu küçük olursa;

$$n = 1 + \frac{\delta \epsilon_s}{W_d \epsilon_s} \quad (2.19)$$

olur.

- 2) Ara yüzey durum yoğunluğu metal yüzey ile dengede olduğu durumda;

$$n = 1 + \frac{\delta \epsilon_s}{W_d (\epsilon_i + \delta q N_{sa})} \quad (2.20)$$

olur.

- 3) Ara yüzey durum yoğunluğu yarı iletken yüzey ile dengede olduğu durumda;

$$n = 1 + \left(\frac{\delta}{\epsilon_i} \right) \left(\frac{\epsilon_s}{W_d + q N_{sb}} \right) \quad (2.21)$$

olur.

2.4.1. İdeal durumlardan sapma sebepleri

2.4.1.1. Seri direnç etkisi

Seri direnç etkisi ideal durumlardan sapma sebeplerinden biridir. MS ve MIS yapılarının elektriksel karakteristiklerinin hesaplanmasında ortaya çıkan sapma sebepleri;

- 1) Doğrultucu kontakten elde edilen iletken tel
- 2) Silisyum yüzeyi ile temas eden arka omik kontak

- 3) Yapı gövdesi ile arka kontak arasında bulunabilecek kirli bir film katmanı veya yabancı maddeler, tozlar
- 4) Tükenim bölgesi ile arka kontak arasında oluşan gövde direnci
- 5) Doğrultucu kontak altında bulunan Si tabakasındaki homojen olmayan katkı dağılımıdır.

İdeal durumdan sapma sebebi olan direnç etkisi farklı yöntemlerle azaltılabilmektedir. En yaygın kullanılan işlemlerden biri “alloy” adı verilen yöntemdir. Alloy işlemi iki veya daha fazla metalin biraraya getirilerek alaşım oluşturulmasıdır. Bu alaşımlar ile metallerin özellikleri birleştirilerek istenen özelliklerde, daha dayanıklı daha hafif malzemeler elde edilebilmektedir. Alaşım yoluyla seri direnci azaltmanın bir yolu, arka kontağa ısı verilerek metalin yarıiletken yüzeyine çöktürülmesi sağlanır. Metal yarıiletken yüzeyine çökerken arka kontakla daha iyi bir bağlantı sağlanmış olur ve bu da seri direnç etkisini azaltır.

Son yıllarda seri direnç etkisinin hesaplanabilmesi için çeşitli yöntemler sunulmuştur. Örneğin Norde tarafından geliştirilen yöntem bunların ilkidir (Norde, 1979). Norde yöntemine göre $n=1$ durumunda seri direnç ve engel yüksekliği elde edilebilir. Burada tanımlı orijinal bir $F(V)$ fonksiyonu kullanılır. Bu yöntem R_s ve ϕ_b değerlerinin sıcaklıkla değişmediği durumlarda uygulanabilir. Bu yüzden sadece bir sıcaklık değeri için akım-gerilim ($I-V$) eğrisine ihtiyaç duyulur. Ancak ilerleyen yıllarda Sato ve Yasamura, Norde yöntemini geliştirerek n , R_s ve ϕ_b değerlerini, ideallik faktörünün birden büyük olduğu durumlarda yani $1 < n < 2$ şartlarında hesaplanabileceğini göstermişlerdir (Sato and Yasamura, 1986).

Bohlin ise Norde yöntemini yeniden düzenleyerek idealite faktörünün birden çok büyük olması durumunda yani $1 < n < \delta$ şartlarında hesaplamışlardır (Bohlin, 1986). Ancak bu yöntemde bazı parametreleri belirlemek zorlaşmıştır.

Cheung’ler yine $I-V$ grafiği yardımıyla elde edilen fonksiyonlar sayesinde seri direnci hesaplamının daha kolay bir yolunu bulmuşlardır (Cheung ve Cheung, 1986).

2.4.1.2. Cheung yöntemi

Cheung, metal/yarıiletken temas bölgesine gerilim uygulandığında (doğru besleme) elde edilen $I-V$ ölçüm değerleri kullanılarak Shotky diyot parametrelerinin

hesaplanması için farklı bir yöntem sundu. TE'de var olan akım yoğunluğu (J) ve diyodun etkin alanı (A) çarpıldığında, diyot akımı toplam olarak;

$$I = A.J = \left[AA^*T^2 \exp\left(\frac{-e\phi_{bn}}{kT}\right) \right] \left[\exp\left(\frac{eV_a}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2.22)$$

şeklinde olur. Bu eşitliğe göre $eV_a \gg kT$ ise 1 değeri dikkate alınmaz. Uygulanan gerilimin tamamı arınma bölgesine düşmez ve böylece sapmalar ortaya çıkar. Sapma miktarı idealite faktöründe (n) hesaplanır. Böylece akım denklemi;

$$I = A.J = \left[AA^*T^2 \exp\left(\frac{-e\phi_{bn}}{kT}\right) \right] \left[\exp\left(\frac{eV_a}{nKT}\right) \right] \quad (2.23)$$

eşitliğine dönüşür. Uygulanan gerilim (V_a)'dan IR_s miktarında gerilim seri direnç üzerine düşer ve $V_a \rightarrow V_a - IR_s$;

$$I = A.J = \left[AA^*T^2 \exp\left(\frac{-e\phi_{bn}}{kT}\right) \right] \left[\exp\left(\frac{e(V_a - IR_s)}{nKT}\right) \right] \quad (2.24)$$

şeklinde elde edilir. Buna göre;

$$V = \left(\frac{nKT}{q} \right) \ln\left(\frac{I}{AA^*T^2} \right) + n\phi_b + IR_s \quad (2.25)$$

olur. Ya da MIS yapıya uygulanan gerilimin tamamen yapı üzerine düşmemesi ile ideal durumdan oluşan sapmalar şu şekilde de bulunabilir;

$$I = I_0 \exp\left(\frac{qV}{nKT} \right) \quad (2.26)$$

Eşitliğine seri direnç etkisi eklenirse akım, eşitlik (2.26) şu şekilde bulunur;

$$n = I_0 \exp\left(\frac{q(V - IR_s)}{nKT}\right) \quad (2.27)$$

IR_s : Uygulanan gerilimin seri dirençteki etkisi

Eşitlik (2.26)'nın logaritması alınarak eşitlik (2.27) ile yeniden işleme alınır;

$$V = \left(\frac{nKT}{q}\right) \ln\left(\frac{I}{AA^*T^2}\right) + n\phi_b + IR_s \quad (2.28)$$

olacak şekilde aynı gerilim denklemi bulunabilir. Bu denklemin $\ln I$ 'ye göre diferansiyeli alınır.

$$\frac{d(V)}{d(\ln I)} = \frac{nKT}{q} + IR_s \quad (2.29)$$

Şeklinde elde edilir. Potansiyel yüksekliği ise;

$$\ln(I) = \ln(AA^*T^2) - \frac{e\phi_b}{kT} + \frac{eV}{nKT} - \frac{eIR_s}{nKT} \quad (2.30)$$

şeklinde bir $H(I)$ fonksiyonu tanımlanır. Böylece eşitlik (2.28) ve (2.29)'in birlikte çözümlenmesi ile;

$$H(I) = n\phi_b + IR_s \quad (2.31)$$

fonksiyonu elde edilir. Bu denklem ile $H(I)$ - I 'nin grafiği çizilirse, çizgisel bir doğru ortaya çıkacaktır. Bu doğrunun eğimi seri direnci verir. Yine bu doğrunun düşey eksenini kestiği nokta;

$$\frac{d(V)}{d(\ln I)} = \frac{nKT}{q} + IR_s \quad (2.32)$$

denkleminde bulunan idealite faktörü değerinin denklemde yerine yazılmasıyla engel potansiyeli bulunur. Ayrıca seri direnç, kapasite-gerilim (C-V) ölçümlerinden de hesaplanabilir.

2.4.1.3. Norde yöntemi

Norde seri direnç ve engel yükseklik değerlerini geliştirdiği bir yöntem ile hesaplamaların bir yolunu buldu (Norde,1979). Norde göre bu yöntem ile $n=1$ durumunda $F(V)$ fonksiyonu tanımlıdır. Yani bu fonksiyon seri direnci ve engel yüksekliğini tanımlamaktadır. Ayrıca bu yöntem R_s (seri direnç) ve J_b (schottky engel yüksekliğinin iş akımı yoğunluğu) parametrelerinin sıcaklıktan etkilenmediği ve değişmediği durumlarda geçerli olmaktadır. Gerekli hesaplamalar için belli bir sıcaklıkta oluşturulan $I-V$ eğrisi kullanılabilir. Yasamura ve Sato (1986), idealite faktörü 1'den büyük olduğu yani ($1 < n < 2$) durumlarında R_s ve J_b nin hesaplanabileceğini göstererek, Norde'nin yöntemini geliştirmişlerdir. Sıcaklığın değiştiği durumlarda dahi R_s ve J_b değerleri hesaplanabilecek bu yöntem ile iki farklı sıcaklıkta ve minimum değere sahip $I-V$ eğrisine ihtiyaç duyulur. Shottky diyotların akım gerilim-karakteristikleri belirten denklem;

$$F(V) = \frac{V}{2} - (\beta^{-1}) \ln \left(\frac{1}{AA^* T^2} \right) \quad (2.33)$$

eşitliği ile Shotkyy diyot parametrelerine yani seri direnç değerlerinden engel yükseklikleri elde edilebilir. Bu denklem yeniden düzenlenirse;

$$F(V) = \phi_b + IR_s - \frac{V}{2} \quad (2.34)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlik ideal durumlarda $R_s=0$ durumunda eğim (-1/2) için lineer bir doğru elde edilir. Bu lineer doğru $F(V)$ eksenini kestiği nokta alındığında ϕ_b bulunur.

$$F(V) = \frac{V}{2} - (\beta^{-1}) \ln \left(\frac{1}{AA^* T^2} \right) \text{ eşitliğinin sol tarafı } \frac{e}{kT} = \beta \text{ dönüşümü uygulandığında;}$$

$$F(V) = \frac{V}{2} - \frac{1}{\beta} \ln\left(\frac{1}{AA^*T^2}\right) \quad (2.35)$$

olur. Doğru beslem için $\ln(I)$ - V grafiğinde $\frac{kT}{e} < V < IR_s$ aralığında olan beslem voltajlarında lineer bir çizgi olacaktır (Ayyıldız, vd. 1996). Eğer R_s olması gerekenden çok daha büyük olursa I_0 doyuma akımını elde etmek zorlaşır. Ayrıca R_s değerinin büyümesi grafikte ortaya çıkan lineer alanın daha da darlaşmasına sebep olacaktır. Norde bu R_s etkisini yok etmek için $F(V)$ fonksiyonu önermiştir. $F(V) = \frac{V}{2} - \frac{1}{\beta} \ln\left(\frac{1}{AA^*T^2}\right)$ eşitliği ve ohm yasası olan $V=IR$ eşitliğini kullandı. $F(V)$ fonksiyonu için;

$$\frac{dI}{dV_d} = \beta I \quad (2.36)$$

eşitliği yüksek voltaj değerlerinde grafik eğiminin 1/2 ye yaklaştığını gösterir. Böylece;

$$F(V) = \phi_b + IR_s + \frac{V}{2} \quad (2.37)$$

elde edilir. Bu eşitliğin V 'ye göre diferansiyeli alındığında;

$$\frac{dF}{dV} = R_s \left(\frac{dI}{dV} \right) - \frac{1}{2} \quad (2.38)$$

olur. Burada ;

$$\frac{dI}{dV} = \frac{dI}{dV_d + R_s dI} \quad \text{ve} \quad V = IR_s + V_d$$

Eşitlikleri birlikte çözüldüğünde;

$$\frac{dI}{dV} = \frac{dI}{dV_d} \left[1 + R_s \left(\frac{dI}{dV_d} \right)^{-1} \right] \quad (2.39)$$

eşitliği elde edilir. İdeal diyotta $n=1$ durumunda ise;

$$I = AA * T^2 \exp\left(\frac{e\phi_b}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{eV_d}{kT}\right) \right] \quad \text{ve} \quad \frac{dI}{dV_d} = \beta I$$

eşitlikleri $\frac{dF}{dV} = R_s \left(\frac{dI}{dV} \right) - \frac{1}{2}$ denkleminde yerlerine yazıldığında;

$$V_{d=}(I_{\min}) = V_{\min} - I_{\min} R_s \quad (2.40)$$

elde edilmiş olunur. Böylelikle V' ye göre diferansiyel alınıp sıfıra eşitlendiğinde akımın minimum değeri bulunmuş olur.

$$I_{\min} = \frac{1}{\beta R_s} = \frac{kT}{eR_s} \quad \text{ve} \quad V_d = (I_{\min}) = V_{\min} - I_{\min} R_s$$

eşitliklerine göre doğru beslemde $F(V)$ - V grafiğinde $F(V)$ 'nin minimum olduğu nokta $V_{\min}$ noktasına denk gelir. Yine bu noktaya karşılık gelen akım değeri de minimum ($I_{\min}$) olur. Buna göre $F(V)$ fonksiyonu;

$$F(V_{\min}) = \frac{V_{\min}}{2} - \frac{1}{\beta} \ln\left(\frac{I_{\min}}{AA * T^2}\right) \quad (2.41)$$

olur ve ;

$$R_s = \frac{1}{\beta I_{\min}} \quad (2.42)$$

olur.

$$\phi_b = F(V_{\min}) + \frac{V_{\min}}{2} - \frac{1}{\beta} \quad (2.43)$$

eşitlikleri diyot parametrelerinde kullanılmak üzere elde edilmiş olur. Norde fonksiyonu seri direncin küçük olduğu durumlarda geçerlidir. İdeal olmayan yapılarda gerekli diyot parametrelerini hesaplama yöntemleri ise Norde fonksiyonu değiştirilerek elde edilebilmektedir (Bohlin, 1986). $F(V)$ fonksiyonuna idealite faktöründen büyük bir α sayısı ile fonksiyon yeniden tanımlanmış olur.

$$F(V, \alpha) = \frac{V}{\alpha} - \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{I}{AA * T^2} \right) \quad (2.44)$$

Seri direnç oluşturacağı etki ile idealiteden sapmaya sebep olur. Bu yüzden idealite faktörü $I < n < \alpha$ aralığında seçilir.

$$F(V, \alpha) = \left(\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{n} \right) V + \phi_b + \frac{IR}{n} \quad (2.45)$$

Seri dirençsiz bir durumda eğimi $\left(n - \frac{\alpha}{\alpha n} \right)$ değerinde bir $F(V, \alpha)$ fonksiyonu tanımlanır.

Seri dirençli bir fonksiyon ise;

$$F(V, \alpha) = \frac{V}{\alpha} - \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{V}{R_s AA * T^2} \right) \quad (2.46)$$

şeklindedir. Fonksiyonu $I < n < \alpha$ aralığında minimum bir değer verir.

$$F(V, \alpha) = \left(\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{n} \right) V + \phi_b + \frac{IR_s}{n} \quad (2.47)$$

Eşitliğin V 'ye göre diferansiyeli alınıp gerekli dönüşümler uygulanacak olursa;

$$\frac{dF}{dV} = \left(\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{n} \right) + \frac{R_s}{n} \left(\frac{dI}{dV} \right) \quad (2.48)$$

bulunmuş olur. R_s var iken ideal halden sapma olur ve TE teorisi;

$$I = AA * T^2 \exp\left(\frac{e\phi_b}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{eV_d}{nkT}\right) \right] \quad (2.49)$$

ve

$$\frac{dI}{dV_d} = \frac{\beta I}{n} \quad (2.50)$$

olur ve $V_d = V - IR_s$ eşitliğinin I 'ya göre diferansiyeli alınırsa;

$$\frac{dV_d}{dI} = \frac{dV}{dI} - R_s \quad (2.51)$$

elde edilir. Gerekli dönüşümler yapılırsa;

$$\frac{dV}{dI} = \frac{dV_d + R_s dI}{dI}, \quad \frac{dI}{dV} = \frac{dI / dV_d}{1 + R_s dI / dV_d} \quad (2.52)$$

$$\frac{dI}{dV} = \frac{dI / dV_d}{1 + R_s dI / dV_d}, \quad \frac{dI}{dV} = \frac{\beta I / n}{1 + \beta IR_s / n} \quad (2.53)$$

olur. Eşitlikler birlikte çözüldüğünde;

$$\frac{dF}{dV} = \frac{n - \alpha + \beta IR_s}{\alpha(n + \beta IR_s)} \quad (2.54)$$

elde edilir. $\frac{dF}{dV} = 0$ eşitliğinde akım değeri minimum elde edilir.

$$I_{\min} = \frac{\alpha - n}{\beta R_s}, \quad V_d(I_{\min}) = V_{\min} - I_{\min} R_s \quad (2.55)$$

Doğru beslemde $F(V)$ - V grafiğindeki $F(V)$ minimum değeri V_{min} değerini verir. Bu noktaya karşılık gelen akım değeri ise akımın minimum (I_{min}) değerini verir.

$$F(V_{min}, \alpha) = \left(\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{n} \right) V_{min} + \phi_b + \left(\frac{\alpha - n}{n} \right) \frac{1}{\beta} \quad (2.56)$$

$$\phi_b = F(V_{min}, \alpha) + \left(\frac{1}{n} + \frac{1}{\alpha} \right) V_{min} - \left(\frac{\alpha - n}{n} \right) \frac{1}{\beta} \quad (2.57)$$

$$R_s = \frac{\alpha - n}{\beta I_{min}} \quad (2.58)$$

şeklindeki seri direncin büyük olduğu durumlarda diyot parametrelerini veren eşitlikler elde edilmiş olur.

2.5. Selüloz

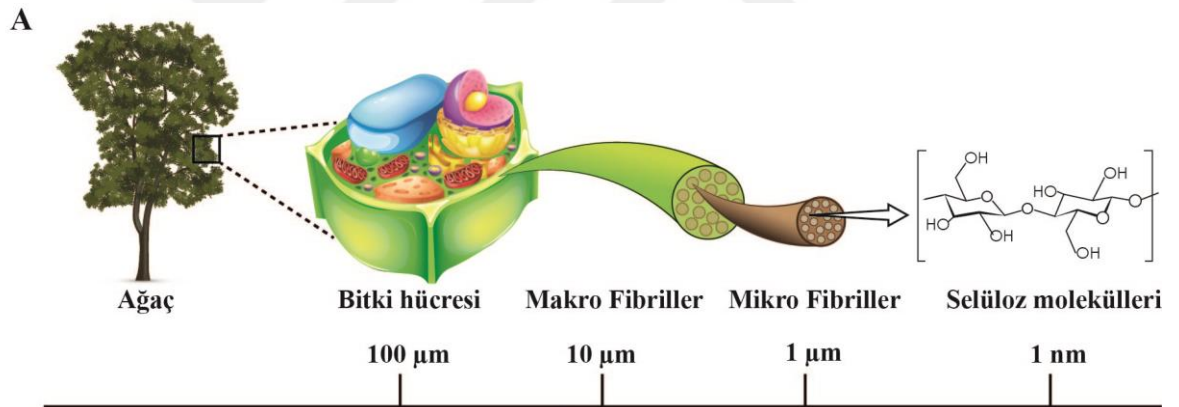
Selüloz bitki hücre duvarlarını oluşturan, bitkiye dik durabilme ve dayanım kazandıran, lifli yapıda temel bir polisakkarittir. Bitkisel liflerin ana bileşikleri selüloz, hemiselüloz ve lignindir. Bitkisel lifler, bitki hücrelerinde bulunduğu kaynağı doğadaki her türlü bitki ve ağaçlardır. Her türlü odunda ve hint keneviri, buğday, arpa, yulaf gibi bitkilerde bol miktarda bulunur. Bu yüzden dünyada en çok bulunan bir biyopolimerdir. Eski Mısırlıların antik çağlarda papürüs bitkisinden kâğıt malzemesi yaptıkları bilinmektedir. Ayrıca bu malzemeleri işleyerek ip, sepet, ayakkabı yapmışlardır. Daha sonraları Çin’de kâğıt yapımı geliştirilmiştir. İlk olarak 1838’de Fransız kimyager Payen selülozu ismini kullanmıştır (Klemm, vd. 2005).

Selülozun çeşitli mikroorganizmalar tarafından etkin biçimde parçalanabilme özelliği onun çevre dostu bir malzeme olmasını sağlar. Ayrıca geri dönüştürülebilir (biyo-bozunur) olması, insan vücudu ve çevre için toksik olmaması, ucuz ve kolay bulunabilir olması, ısıl dayanımı yüksek olması gibi özellikleri ile çevre dostu olan selüloz son yıllarda birçok alanda tercih edilmektedir.

Selüloz, glikoz bağlarının oluşturduğu ve bu glikoz ünitelerinin β -1,4 bağları ile lineer bağlı uzun zincirli bir homopolimerdir (Uzun, 2005). Selüloz kapalı formülü ($C_6H_{10}O_5$) şeklinde olup, fiziksel ve kimyasal özelliklerini yapısındaki hidroksil grupları

ve hidrojen oluşturma kapasiteleri belirler (Stenstad, vd. 2008; Johar, Ahmad ve Dufresne, 2012). Selüloz molekülleri demetler halinde bağlanarak fibril yapılarını oluşturur. Fibriller ise elementer fibrilleri oluşturur. En küçük elementer fibril, 40 tane aynı yönlü selüloz molekülünün bağlanmasıyla 3,5 nm çapındaki en küçük demetlerden meydana gelir. Elementer fibriller ise mikrofibrilleri oluşturur. Ayrıca, mikrofibriller elektron mikroskobu ile görülebilen en küçük birimdir. Aralarında 10 nm kadar boşluklar bulunur ve bu boşluklar başta diğer bir bitkisel ürün olan lignin ve diğer ara maddeler ile doludur (Siqueira, Bras ve Dufres, 2010)

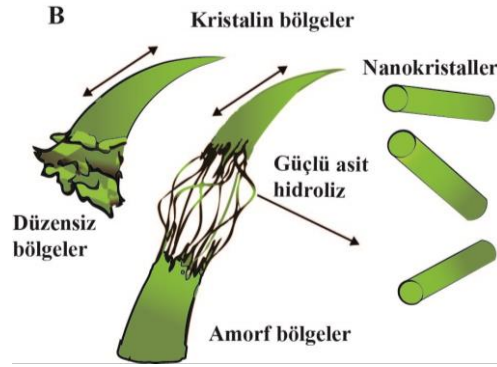
Bitkisel liflerde selülozdan sonra ana bileşen olarak hemiselüloz ve lignin gelir. Bu üç bileşen “lignoselülozik yapı” olarak adlandırılır. Selüloz yarı kristal polimer olarak özellik gösterirken, hemiselüloz ve lignin amorf yapı özelliklerine sahiptir. Bu yapıların nano ölçeklerdeki etkileşimleri ortaya eşsiz bir nanokompozit ortaya çıkarmaktadır (Hon ve Shiraishi, 2001).



Şekil 2. 11. Ağaçlarda bulunan selülozun metreden nanometre ölçeğine kadar sıralı yapısı.

2.5.1. Nanoselüloz

Ağaç ve bitki yapılarının ana malzemeleri selüloz, hemiselüloz ve lignin denilen biyokompozitlerdir. Kompozit iki veya daha fazla bileşenin oluşturduğu melez malzemelerdir. Ağaç ve bitki kaynaklı malzemelerde hemiselüloz ve ligninler bir arada tutunarak hücre duvarının dolgu malzemesini yani matrisi oluşturur. Selülozlar ise güçlendirici lifler olarak bitkiyi ayakta tutar.



Şekil 2.12. Nanoselüloz üretiminde selüloz ile kuvvetli asit arasındaki reaksiyonun şemasal gösterimi.

Nanoselüloz üretiminde selülozun yapısındaki amorf bölgelerin zayıflığından yararlanılır. Bitkisel malzemelerdeki selüloz 100 nm altındaki nano partiküllerinden ayrılır, lignin ve hemiselüloz ise belli işlemlerle uzaklaştırılır. Selülozun nanoboyutlara indirgenmesi ile elde edilen bu nanometeryaller boyutlarına, özelliklerine ve üretim yöntemlerine göre çeşitlenirler. Nanoselüloz elde edildiği kaynağa, ayırma yöntemlerine ve lif boyutlarına göre temelde iki çeşide ayrılır (Jonoobi, vd. 2015; Nascimento, vd. 2016).

(i) Selüloz nanokristalleri (CNC)

(ii) Selüloz nanofibriller (CNF)

Bu iki nanomalzeme selüloz esaslıdır. Bir de bakterilerden elde edilen bakteriyel nanoselülozlar vardır (BNC). Bu alanlardaki çalışmalar henüz çok yeni olduğundan henüz standartlaşmış bir selüloz nanomalzemelerin bir terminolojisi bulunmamaktadır. Bu selüloz bazlı nanometeryaller 1nm ile 100 nm arasında, nano ölçekte bir veya daha fazla boyuttan oluşan ve uygulama alanı farklılık gösteren malzemelerdir.

2.5.1.1. Selüloz nanokristalleri (CNC)

CNC'ler çubuk şekillerinde olan nano boyutlu malzemelerdir (Chen, vd. 2011). Selülozun güçlü asit hidrolizinden geçirilmesi ve doğal fiberden amorf bölgenin uzaklaştırılması ve bu şekilde nano selüloz kristalin elde edilmesi en iyi bilinen ve

tercih edilen yöntemlerdendir (Ogundare, vd. 2017). Selülozdan belirli şartlar ile asit hidrolizinden geçirilerek amorf bölgenin uzaklaştırılması işlemi selüloz nanokristalin yapısını, kristalinitesini, termal kararlılığını (stabilitesini) ve yüzey morfolojik özelliklerini etkilemektedir (Ditzel, vd. 2017).

Selüloz nanokristal (CNC), selüloz hammaddesinin kimyasal veya mekanik işlemlerle parçalanmasıyla elde edilir. Kimyasal işlem olarak, hammadde asit hidrolizine tabi tutulur. Amonyum persulfat oksidasyonu veya TEMPO oksidasyonu bu kimyasal işlemlerdendir. Ayrıca bu iki kimyasal işlem CNC'lerin özelliklerini ve işlevselliklerini arttırmaktadır. Persulfat oksidasyonu ile CNC'ler persulfat tuzlarının (Sodyum persulfat veya potasyum persulfat) varlığında oksitlenir. Bu işlem ile selülozun hidroksil grupları aldehit gruplara dönüşür. Dönüşen bu aldehit grupları CNC'lerin yüzey özelliklerinin değişmesine sebep olur. Böylece CNC'ler çeşitli uygulamalar için hazır hale gelmiş olur. TEMPO, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oksit kısaltmasıdır ve oksidasyon için kullanılan bir serbest radikal katalizörüdür. Bu katalizör kullanılarak CNC yüzeyindeki hidroksil gruplarının oksitlenmesi sağlanır. Böylece bu hidroksil grupları aldehit ve ketonlara dönüşmüş olur. TEMPO oksidasyonu persulfat oksidasyonunda olduğu gibi selülozun yüzey özelliklerini değiştirir ve CNC'lerin kimyasal etkinliklerini artırır. Her iki oksidasyon yöntemi de CNC'lerin yüzey özelliklerini değiştirerek dispersiyon özelliklerini ve mekanik özelliklerini artırmış olur.

Literatürde selüloz kaynaklı malzemelerin birçok farklı isimle adlandırılmıştır. CNC, Selüloz nanokristalitler veya nanokristalin selüloz olarak ta bilinir. CNC ler 5-7 nm çaplı, çubuk şeklindeki kristalitesi yüksek malzemelerdir. Kullanılan doğal selüloz kaynağı, CNC kristal yapısını ve kalitesini belirleyen en önemli etkenlerdendir. Bu nedenle CNC üretiminde, kaynak olarak birçok farklı bitkiden yararlanılmış ve araştırmalara konu olmuştur. Kenaf bitkisi, pirinç samanı, soya kabuğu, ham pamuk ve pamuk anızı, Malezya'da yaygın bir bitki olan Acacia mangium, palmiye ve hurma palmyesi, kauçuk odunu, çam kerestesi, mısır koçanı gibi bitkisel kaynaklı kaynakların yanısıra atık sigara filtrelerinden ve omurgasız deniz canlılarından elde edilen CNC'ler literatürde bulunmaktadır (Çiçek Özkan ve Güner, 20229). Bu malzemelerin karakteristik özelliklerini kaynak bitki, bitkinin yetiştiği toprak özellikleri ve bitkinin olgunlaşma miktarı belirler. Ayrıca selülozun bitkiden ayırmak için kullanılan ekstraksiyon (ayırma) yöntemleri de CNC malzemelere karakteristیک bir özellik katmaktadır.

CNC biyobozunur bir malzemedir. Ayrıca düşük termal genleşmeye sahip olması, iyi bir optik geçirgen olması, toksik özellik göstermemesi, maliyetinin düşük olması gibi birçok önemli özellikleri vardır. Bu yüzden oldukça geniş bir yelpazede kullanım alanı oluşturur. Bu özelliklerin getirdiği avantajla, selüloz nanokristalin malzemeler şekil hafızalı polimerler, ışık ile onarılan malzemeler, fotonik kristaller, biyomedikal cihazlar, ilaç yayını, sulu işlemlerde membran filmler ve mekanik uyumlu nanokompozit malzemeler gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Klemm, vd. 2005; Tayeb, vd. 2018). CNC malzemeler geniş yüzey alanına sahip olup yüzeylerinde bol miktarda hidroksil grup barındırır. Bu özellik CNC'lerde yüzey modifikasyonunu kolaylaştırıcı bir durum oluşturur.

Lignoselülozik kaynaklardan elde edilen CNC ler kristal yapıdadırlar ve bu kristaller büyük yüzey alanı kaplar (Elazzouzi-Hafraoui, vd. 2008). CNC malzeme lignoselülozik hammadde kaynağından şu işlemlerle çıkarılır;

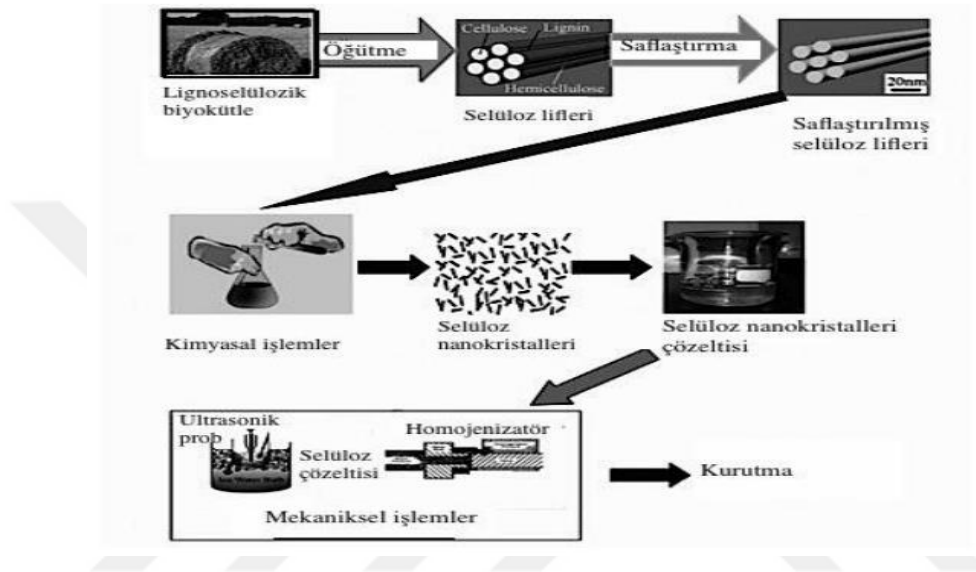
1)Ön-işlem: Bu aşamada ağaç veya bitkiden olan lignoselülozik hammadde yıkama, kesme, öğütme, çigneme gibi işlemlerden geçer.

2) Saflaştırma: Selüloz elde etme; bu aşamada lignoselülozun diğer ana bileşenleri olan hemiselüloz ve lignin alkali ekstraksiyonu ve ağartma işlemleri ile tamamen uzaklaştırılır ve selülozik lifler elde edilir.

3) Kimyasal işlemden geçirme: Bu aşama oldukça önemli bir aşamadır. Elde edilen selülozik lifler asit hidrolizinden geçirilir. Böylelikle kimyasallara maruz kalan selüloz molekülündeki amorf bölgeler temizlenmiş olur. Ortaya selüloz nanokristaller CNC çıkar (Brinchi, vd. 2013). Uzaklaştırılan amorf bölgelerdeki malzemeler nano kristalli bölgelere göre daha az bir yoğunluğa sahiptir. Selüloz sert yapıdadır. Kontrollü bir biçimde asit hidrolizinden geçirildiğinde amorf bölgeler yıkılırken kristal bölgeler bozulmadan ayrılabilir (De Souza Lima ve Borsali, 2004; Saxena ve Brown, 2005)

Önişlem aşamasına temizlik aşaması da denilebilir. Selüloz üretimi için seçilen lignoselülozik hammadenin temizlenmesi ve suda çözünür fazlalıklardan kurtulmak amacıyla destile su ile yıkanır. Bu işlem bitki hücre duvarını kaplayan mumsu maddelerin ve kirleticilerin uzaklaştırılmasını sağlar. Ayrıca Soxhlet cihazına toluen ve etanol karışımı eklenerek kullanılacak hammadeden yağ ve vakslar da temizlenebilir (Frone, vd. 2011). Daha sonra elde edilen ham lifler kesme, öğütme, parçalama gibi

mekanik işlemlerden geçerek daha küçük parçalara ayrılması sağlanır. Bu öğütme işlemi ham lignoselülozik malzeme yaklaşık 0,4 mm boyutlarında toz haline gelinceye kadar sürer. Bu boyutlara ulaşan ham lignoselülozik madde kimyasal olarak işlenmeye ve suyun şişme kapasitesini arttırmaya uygun hale gelmiş olur. Ayrıca toz haline gelen liflerin temas yüzeyi arttırılmış olur. Böylelikle bir sonraki aşama olan alkali ağartma işlemlerinde etkinliği arttırılmış olur (Rosa, vd. 2010; Sundari ve Ramesh, 2012).



Şekil 2.13. Lignoselülozik hammadde kaynaklarından selüloz nanokristalin elde edilmesi, şematik gösterim (Ng, vd. 2015).

Saflaştırma aşaması, selüloz liflerin elde edildiği aşamadır. Bir önceki aşamada öğütülerek toz haline getirilen lignoselülozik hammadde alkali ekstraksiyonu ve ağartma işlemlerinden geçirilir. Bu kimyasal aşamada temel olarak SO_2 , NaOH , H_2SO_4 , NaHSO_3 , Na_2SO_4 vb. reaktif kimyasal maddeler kullanılır. Böylece lignin, hemiselüloz ve diğer maddeler uzaklaştırılmış olur. Sadece selüloz eldesi kalır. NaOH reaktif hemiselülozu uzaklaştırmak, daha parlak ve saf selüloz elde etmede tercih edilmektedir (Liu ve Sun, 2010).

Alkali ekstraksiyonu tercihen ağartma işlemi öncesinde veya sonrasında kullanılan ve hemiselülozun uzaklaştırılmasını sağlayan bir metottur. Bu metotta alkali konsantrasyonu, süresi ve sıcaklık gibi etkenler selüloz eldesindeki verimliliği etkiler. Lignoselülozik hammadeden lignin, hemiselüloz ve diğer bileşenlerin ayrılması ve selüloz eldesi için “buhar patlatma yöntemi” denilen bir yöntem vardır. Bu yöntemde herhangi bir kimyasal kullanılmaz. Burada toz haline getirilmiş lignoselülozik

nanolifler yüksek basınçlı buhar etkisiyle hızlı bir şekilde sıcaklığı arttırılarak parçalanması sağlanır. Bu işlem 200-270 °C sıcaklıkta ve 14-16 bar basınç altında gerçekleştirilir. Ancak bu işlemde lignin düşük moleküllü kısmı çıkarılır. Ligninin tamamen ayrılması için yine kimyasal işlemler gerekebilir (Cherian, vd. 2010)

Bu aşama bir önceki aşamada elde edilen selülozun H_2SO_4 ile kontrollü bir şekilde hidroliz edilerek amorf bölgelerin yıkılması işlemidir. Hidroliz sırasında amorf bölgeler yıkılırken, kristal bölgeler asit saldırısından etkilenmeden çıkabilmektedir (Habibi, Lucia ve Rojas, 2010). Böylece kalan kristaller selüloz nanokristallerini oluşturmuş olur.

Hidroliz işlemi elde edilen selülozik nanokristallerin morfolojik yapısı ve verimi, kullanılan asidin cinsine, konsantrasyonuna, sıcaklığına ve işlem süresine bağlıdır. Lignoselülozik hammadde de belirleyici bir unsurdur. Hedeflenen verimlilik ve morfolojiye sahip nanokristal üretimi için asit hidrolizi koşulları kontrol altında tutulmalıdır. Örnek olarak asit hidrolizi işleminde HCl tercih edildiğinde selüloz yüzeyi zayıf olarak negatif yüke yüklenirken H_2SO_4 kullanıldığında ise bu yüzeylerdeki negatif yüklenme artmaktadır. Bu da selüloz nanokristallerin yüzeyindeki yük fazlalığı yüklerin birbirini itmesi sebebiyle kollidal bir süspansiyon oluşmasına sebep olmaktadır.

Elde edilen selüloz nanokristallerin boyutlarının belirlenmesinde hidroliz süresi etkilidir. Örneğin, nanokristal boyutlarının kısılması için daha düşük asit konsantrasyonu ve sıcaklık gerekmektedir. Böylece hidroliz sırasında yetersiz kalan reaksiyonun telafisi hidroliz için verilen sürenin artmasına sebep olmaktadır. Hidrolizden sonra elde edilen selüloz nanokristalleri santrifüj ve ultrasonikasyon işlemlerinden geçirilir. Bundaki amaç hidroliz işleminden geriye kalan asit ve bozulmuş meteryalleri selüloz nanokristal eldesinden temizlemektir. Bu işlem için santrifüj yerine filtre kağıdı veya cam mikrofiber filtreleri de tercih edilebilir.

2.6. İnce Film

Nanoteknoloji kapsamında geliştirilen bu üstün özellikli malzemelerin başında, günümüz elektronik aygıt teknolojisinin temelini oluşturan ince film teknolojisi gelmektedir. Özellikle güneş hücrelerinde kullanılan malzemelerin kalınlıklarının azaltılması ve maliyetlerinin düşürülmesi ihtiyacı bu teknolojiyi ortaya çıkarmıştır (Pakma, 2002).

İnce film biriktirme teknolojisi, farklı malzemeler üzerinde ince film kaplamalar oluşturmak için kullanılan bir işlemdir. Bir alt tabaka (substrat) yüzeyinin kalınlığı birkaç nanometreden 100 mikrometreye kadar veya birkaç atoma kadar değişen çok ince bir malzeme ile kaplanmasıdır. Ayrıca önceden kaplanmış malzemelerin üzerine yeni katmanlar da oluşturabilir. Altlık üzerine yapılan bu kaplamalar alt tabaka yüzeyinin performansının belirli bir yönünü değiştirmek veya geliştirmek için yapılır. Örneğin, daha şeffaf, daha parlak, daha güçlü, çizilmeye karşı daha dayanıklı ya da elektrik iletimini ve sinyal aktarımı değiştirebilen ve kontrol edilebilen hale getirilebilir.

Nanoteknoloji, nanoboyutlardaki malzemelerle ilgilidir. İnce film ise nanoboyutlu malzemelerin başında gelir. İnce filmler günümüzde araştırma ve geliştirme çalışmalarında oldukça önemli ve geniş bir yere sahiptir. Günümüz teknolojisinin aygıtlarının küçülmesi yine bu teknoloji sayesinde.

Diyot, transistör, laser gibi elektronik ve optoelektronik aygıtlar Si ve Ge (substrat için en ideal elementler) gibi yarıiletkenlerden üretilen ince film teknolojisi barındırırlar. Bu aygıtlar günümüz bilgisayar ve iletişim teknolojisinin temelini oluştururlar. Makro boyutlarda gözlenemeyen elektriksel kimyasal, manyetik veya optik gibi özellikler bu malzemelerin çeşitli tekniklerle atomlar veya moleküllerine ayrılarak bir altaşa biriktirildiğinde inanılmaz bir şekilde bu özelliklerin birini veya birkaçını gösterebilmektedir. Bu durum doğal olarak nano düzeyde malzemenin elektriksel kimyasal, manyetik veya optik özelliklerinin kontrol edilebilmesine olanak sağlamaktadır. Nanoölçekte oluşturulan bu biriktirme işlemleri ile malzemeleri kontrol edebilme olanağı, günümüz çip teknolojisi başta olmak üzere birçok modern aygıtın temelini oluşturmaktadır. Kişisel bilgisayarlar ve donanımlarından cep telefonlarına ve haberleşme sistemlerine kadar birçok elektronik cihazın içinde ince film teknolojisi vardır. Sensörlerde, manyetik özelliklerinden ötürü hafıza disklerinde, kimyasal özelliklerinden ötürü oksidasyon ve korozyona karşı koruma oluşturulmasında, optik özelliklerinden ötürü yüzeylerin yansıtıcı ve yansıtıcı olmayan kaplamalarında, devre elemanlarının oluşturulmasında, girişim filtresinde, elektriksel özelliklerinden ötürü yarıiletken-süperiletken cihazlarda, optiksel disklerde ve buna benzer birçok uygulamada ince filmler kullanılır.

Si ve Ge gibi temel yarıiletkenler gerçek dünya boyutlarından ziyade nanoboyutlarda oldukça ilginç ve faydalı temel elektriksel avantajlara sahiptir. Makroboyutlardan mikrobayutlara geçişte ortaya çıkan bu avantajlar nanotancikli yapıların;

- Kuantum boyut etkileri
- Elektronik yapının boyutla olan bağımlı ilişkisi
- Yüzey atomlarının karektiristik özellikleri göstermesi
- Yüzey/hacim oranının yüksek olması

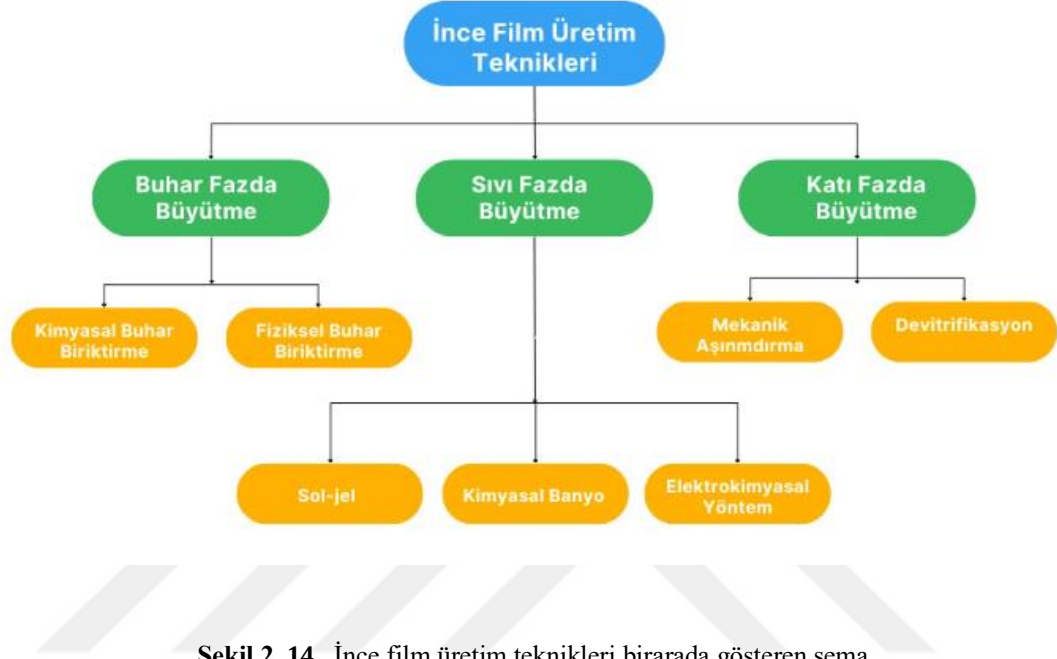
gibi etken özelliklerinden kaynaklanır. Bu özelliklere sahip nanotanecekler naotaşıyıcılar, sensörler, nanomakineler, yüksek yoğunluklu veri depolama hücreleri gibi kendine özgü işlevselliğe sahip teknolojik aygıtların ortaya çıkmasını sağlar.

Günümüz modern teknolojisinin gelişmesi ince film teknolojisinin temelini oluşturan yarıiletkenlerin temel elektriksel özelliklerinin bilinmesi ve gelişmesi ile mümkündür. Bu yüzden ince filmlerin performanslarının artırılması ve geliştirilmesi modern yaşam teknolojik cihazların da gelişmesi demektir. Bu alanda birçok araştırma yapılmaktadır. İnce film sistemlerinin geliştirilmesi ve ince filmlerin yapı ve performanslarının artırılması için önceden yapılan deneyler ve teorik incelemelerin birlikte değerlendirilmesi gerekmektedir.

Her ne kadar “kaplama” ifadesi basit anlamda bir yüzeyin başka bir malzeme ile örtülmesi anlamında kullanılsa bile ince filmler, gerçekte atomik ve moleküler düzeydeki bir malzemenin başka bir özel malzemenin yüzeyine yoğunlaştırılması veya dağıtılması işlemidir. Bu yoğunlaştırma ve dağıtma işlemleri özel yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Böylece farklı özellikli yeni malzeme elde edilir. Bu yüzden “ince film kaplama” ifadesi kullanıldığında aslında, bu özel yöntemlerden geçmiş ve yeni malzeme elde edilmiş olarak algılanmalıdır. Bu ifadeyi asıl karşılayan “biriktirme”, “depolama”, “büyütme” kavramlarını kullanmak bilimsel dil anlamında daha doğru olacaktır. İnce filmlerde kaplama işlemi dendiğinde bu ifadeler anlaşılmalıdır. İnce film üretmek için kullanılan teknikler üretim sürecini ve performansını belirler. İnce filmlerin performansı, ince film oluşturmada kullanılan malzeme çeşidine ve ince filmi üretme tekniklerine bağlıdır. İstenilen duruma uygun bir ince film oluşturma yönteminin belirleyicileri;

- Alt tabaka ve kaplama malzemeleri (Si ve Ge gibi)
- Filmin ne kadar homojen olması gerektiği
- Korozyon direnci
- Yüksek termal iletkenlik

Örnek vermek gerekirse; püskürtme, optik özellikleri geliştirmek amacıyla kullanılan bir kaplama tekniği iken, kimyasal biriktirme yöntemi ise entegre devrelerde sıklıkla kullanılan bir ince film polikristalin silikon elde etmede daha etkilidir. Seçilen teknik ve konfigürasyon, belirli bir uygulamanın özel performansına ve çıktı gereksinimlerine bağlıdır. Bu yüzden ince filmlerin birçok üretim tekniği vardır.



Şekil 2. 14 . İnce film üretim teknikleri birarada gösteren şema

Modern teknolojik aygıtların temeli olan ince filmler 19. yüzyıldan itibaren gelişmeye başlamıştır. Bundan önce herhangi bir yüzeyin farklı bir meteryalle kaplanması işlemi daha basit bir düzeyde ve daha çok dekorasyon amaçlı olarak kullanılmıştır. Cam ve seramik kaplamalar buna örnek verilebilir. 19. yüzyıldan itibaren malzemelerin nano ölçeklerindeki etkileri farkedilmeye başlanmış özellikle elektriksel özelliklerindeki değişim dikkat çekmiştir. İlk ince film kaplama 1838 yılında elektroliz işlemleri ile elde edilmiş olup bunu 1852 yılında Bunsen'in "Kimyasal Reaksiyon" ve 1852 yılında Faraday'ın "Asal Gaz İçinde Buharlaştırma" ve Nahrwold ve Kundt 'un "Joule Isıtması" yöntemleri ardı sıra takip etmiştir (Sönmezoğlu, vd. 2012). Vakum cihazlarının keşfine kadar ince film kaplama çalışmaları laboratuvar ortamı ile sınırlı kalmıştır. Vakum cihazları ile modern ince filmler üretilmeye başlanmış ve bu filmlerin kristal yapıları, elektriksel ve optiksel özellikleri gibi özellikler de inceleme konusu olmuştur. Bir malzemenin yüzeyinin ihtiyaca göre fiziksel ve kimyasal özellikleri bu yüzeyin nasıl kaplanacağına bağlı olarak değişir. Yani seçilen kaplama yöntemi, ince

filmlerin kullanım alanlarına göre çeşitlilik sağlar. Kaplama yöntemleri, kaplanması gereken malzemenin mekanik özelliklerine göre birkaç alt gruba ayrılır. Bu yöntemler “buhar fazda büyütme”, “sıvı fazda büyütme”, ve “katı fazda büyütme” olarak üç ana grupta yapılan işlemlerdir.

2.6.1. Buhar fazda büyütme (biriktirme) yöntemleri

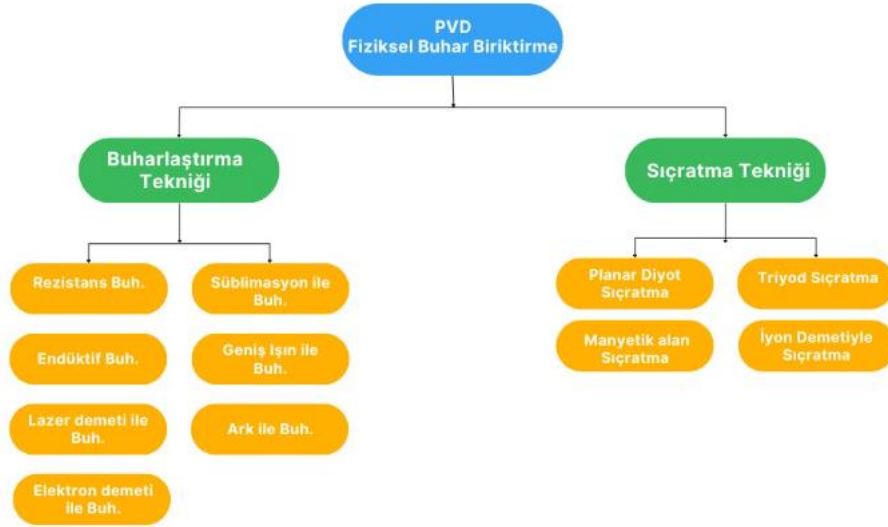
2.6.1.1. Fiziksel buhar büyütme (biriktirme) yöntemi

Fiziksel buhar biriktirme (Physical Vacuum Deposition-PVD), vakumlu bir ortamdaki malzemelerin buharlaştırıldıktan sonra, buhar fazına geçen atom grupların veya iyonların kaplanması istenen altta atomik olarak veya iyonik olarak biriktirilmesi esasına dayanır. PVD kaplama tekniği; katı haldeki ham maddenin yüksek enerji aracılığıyla önce plazma haline getirilmesi ve sonra kontrollü bir şekilde kaplanacak malzeme üzerine yapıştırılması işlemi olarak ifade edilebilir. Bu yöntem ile inorganik malzeme olan metaller, alaşımlar ve bileşikler kaplanabildiği gibi organik malzemelerde kaplanabilir (Yıldırım, 2013). Biriktirilmesi istenen malzemenin buharlaştırılması için birçok yöntem vardır. Bunlar;

- Rezistans ile buharlaştırma
- Elektron demeti veya bombardımanı ile buharlaştırma
- Endüktif ısıtma (indüksiyon akımı) ile buharlaştırma
- Elektrik arkı ile buharlaştırma
- Lazer ile buharlaştırma

Kaplama yapılacak malzeme vakum ortamında yukarıdaki yöntemlerden biri ile buharlaştırıldıktan sonra plazma haline geçen atomik grupların veya iyonların hedef substrata ulaşması için ise kabaca üç yöntem bulunur. Bunlar;

- Vakumlu ortamda buharlaştırma
- Vakumlu ortamda püskürtme (vacuum sputtering)
- Vakumlu ortamda iyon kaplama



Şekil 2. 15. Fiziksel Buhar biriktirme (PVD) yöntemlerini birarada gösteren şema

2.6.1.2. Buharlaştırma tekniği

Buharlaştırma yöntemi ile yapılan fiziksel buhar büyütme; Al gibi biriktirilmesi istenen malzemenin buharlaştırılması rezistansla, indüksiyon akımı elektron bombardımanı ile veya elektriksel ark buharlaştırma yöntemlerinden biri ile elde edilebilir. Buharlaşma süreci genelde 10^{-5} ile 10^{-6} torr basınç altındaki vakumlu bir ortamda gerçekleştirilir. Buharlaşan atomlar veya moleküller vakum ortamında doğrudan bir hat boyunca çarpışmasız olarak taşınmış olur. Substrat yüzeyinde yoğunlaşarak bir tabaka oluşturur. Bu yöntemde substrat olarak kullanılan malzemeye genellikle bir bias voltajı uygulanmaz (Bunshah, 1980). Vakumla buharlaşma; lens ve reflektör, çeşitli elektronik bileşenler ve plastik kaplama gibi optik elemanların yüzey kaplamalarında kullanılır.

2.6.1.3. Rezistanla buharlaştırma

Buhar fazına dönüştürülmek istenen kaplama malzemesi yüksek sıcaklığa dayanıklı veya erime noktası yüksek olan molibden (Mo) veya tungsten (W) gibi refrakter malzemelerden yapılan potalar içersine yerleştirilir. Pota etrafına sarılı rezistanslar bu sistemdeki gerekli sıcaklık artışını sağlar (Alpdoruk, 1996). Erime

noktası düşük olan Al, Cu, Ag, Pb gibi malzemeler bu yöntem ile buhar faza geçirilebilir ve biriktirme malzemesi olarak kullanılabilir.

2.6.1.4. Elektron demeti veya bombardımanı ile buharlaştırma

Bu yöntemde buhar fazına geçirilmek istenen malzemenin erime sıcaklığı ile bir kısıtlama yoktur. Bu yüzden son zamanlarda daha çok tercih edilmektedir. Bu yöntemde, elektron tabancası veya oyuk katot yöntemleri ile üretilen elektronlar buhar fazına dönüştürülmek istenen malzeme üzerine yönlendirilir ve sıcaklık yükseltilir. Elektronlar malzeme üzerine kolayca odaklanabildiği için bu yöntemde yüksek yoğunlukta ısı enerjisi elde edilebilir ve böylece yüksek erime sıcaklığına sahip malzemeler kolayca buhar fazına dönüştürülebilir.

Elektron demeti veya bombardımanı yönteminde bir flaman telin üzerinden elektrik akımı geçirilir. Böylece tel ısınır ve elektron yayar. Açığa çıkan bu elektronlar manyetik bir alanda 6-10 kV kadar bir voltajda hızlandırılarak substrat üzerine yönlendirilirler. Oyuk katot yönteminde oyuk bir silindir içinde inert gazlar sayesinde bir plazma ortam oluşturulur. Bu plazma yardımıyla elektronlar oluşturulur ve manyetik alanada hızlandırılarak yönlendirilir.

2.6.1.5. Endüktif ısıtma (indüksiyon akımı) ile buharlaştırma

Bu yöntemde de elektron bombardımanı yöntemindeki gibi oluşturulan ısı enerjisi potaya temas etmeden direkt olarak buhar fazına dönüştürülecek kaplama malzemesine yönlendirilebilir. Bu sayede potanın erimesi ve istenmeyen pota malzemesi ile oluşabilecek reaksiyonlar önlenmiş olur. Bu yöntem özellikle Al ve Ti gibi malzemelerde tercih edilir.

2.6.1.6. Katodik elektrik arkı ile buharlaştırma

Bu yöntem genellikle TiN gibi aşınmaya dayanıklı ve sert malzemelerin üretiminde tercih edilir (Holmberg ve Matthews, 1997). Ark, yüksek voltaj olmadan uzun bir arkin yani iyonize gazda kararlı bir şekilde elektrik iletiminin sağlayabilen ve

kendi kendine devam edebilen bir deşarj olgusudur. Ark bölgesindeki herhangi bir katı sıvı veya gaz, oluşan bu ark ile fiziksel veya kimyasal değişime uğrayabilir.

Buradan hareketle, bu yöntemde buhar fazına geçmesi hedeflenen malzeme vakum odasında katot, yüzeyine biriktirme yapılacak substrat ise anot uçlara yerleştirilir. Katodun iş gazlarının iyanizasyon potansiyeline yakın olacak şekilde düşük deşarj voltajları (10-30 V) ve katot yüzeyine ise yüksek akım (100-200A) uygulayarak süreç sağlanmış olur (Alpdoruk, 1996). Katot bölgesinde yüksek akımdan dolayı sıcaklık 2500 °C civarına ulaşır ve buradaki malzeme buhar faza geçer. Ark bölgeleri sabit olmadığından ve hızla yer değiştirdiğinden dolayı katot üzerinde homojen bir buhar fazı elde edilmiş olur (Vyskocil ve Musil, 1990). Katod bölgesinde oluşan bu yüksek elektron yoğunluklu bölgede elektronlar birbirine çarpışarak iyonize olur ve bu iyonlar hızla anottaki substrata taşınarak burdaki yüzeyde birikir (Eryılmaz, 1996).

Bu yöntem ile buhar faza geçmesi hedeflenen malzemenin metalik partikülleri %100 seviyesinde iyonlaşır. Yayılan elektronlar 40eV ve 100eV kadar yüksek bir kinetik enerjiye sahiptir. Bu da sürece yüksek buharlaştırma verimi gibi önemli bir avantaj sağlar (Vyskocil ve Musil, 1990). Katodik elektrik arkı ile yapılan buharlaştırma yönteminde kritik yük dayanımı 100 N'a kadar ulaşabildiğinden bu yöntemle yapılan biriktirme işlemi sonunda filmin substrata adezyonu oldukça iyidir (Vyskocil ve Musil, 1990). Bu yöntemin avantajları şöyle sıralanabilir; (Holmberg ve Matthews, 1997)

- Biriktirme işlemi için kullanılacak malzeme yani buhar fazına geçecek malzeme yüksek oranda iyonize edilebilir.
- Parçaların şekilleri biriktirme işleminin yeteri kadar homojen olmasının önünde bir engel değildir.
- Sistem ergimiş banyo ortamı oluşturmaz. Bu yüzden buharlaştırma kabini her doğrultuda veya konumda konumlandırılabilir.
- Sistemi kurmak için basit düzenek ve basit güç kaynak üniteleri yeterli olur.
- Katotun kullanım ömrü uzundur, tekrar tekrar kullanılabilir.

Bu yöntemin dezavantajı ise buharlaştırma esnasında ortaya çıkabilen makropartiküllerdir.

İnce film biriktirme işlemi sonrasında film üzerindeki pürüzlülük ile makropartikül sayısı arasında bir ilişki olduğu belirlenmiştir. Biriktirme işlemi sonrasındaki yüzey pürüzlülüğündeki artış ile makropartikül sayısı doğru orantılıdır (Türküz, 1997). Bu da filmlerdeki makropartikül sayısının artması demektir. Makropartiküller sebep oldukları

pürüzlülüktten dolayı katodik elektrik arkı ile buharlaştırma yönteminin en önemli dezavantajıdır. Katot üzerindeki ark akımının oluşturduğu bölgelerde aşırı sıcaklık artışı ile oluşan “droplet” denilen büyük sıvı partikülleri iyonlarla beraber hedef substratın yüzeyinde birikir ve homojen bir dağılıma engel olur. Katotların ark bölgesine güçlü mıknatıslar yerleştirilerek bu makropartiküllerin oluşumu engellenebilmektedir. Mıknatıslar iyonları anoda yöneltir ve yüksüz makropartiküller ise mıknatıslar arasında oluşan manyetik alandan etkilenmezler. Bu sayede ince film biriktirme işlemi hızlanırken aynı zamanda film yüzeyine daha az makropartikül taşınmaktadır (Alpdoruk, 1996). İnce filmlerde biriken makropartikül sayısı birçok parametreden etkilenebilmektedir. Bu konu hakkındaki çalışmalar Tai, Akari ve Koh tarafından gerçekleştirilen kapsamlı çalışmalar ile makropartikül sayısını belirleyen en önemli parametreler;

- Ark akımı
- Biriktirme süresi
- Kaynak-hedef arası mesafe
- Azot kısmi basıncı
- Taban malzemenin bias voltajı

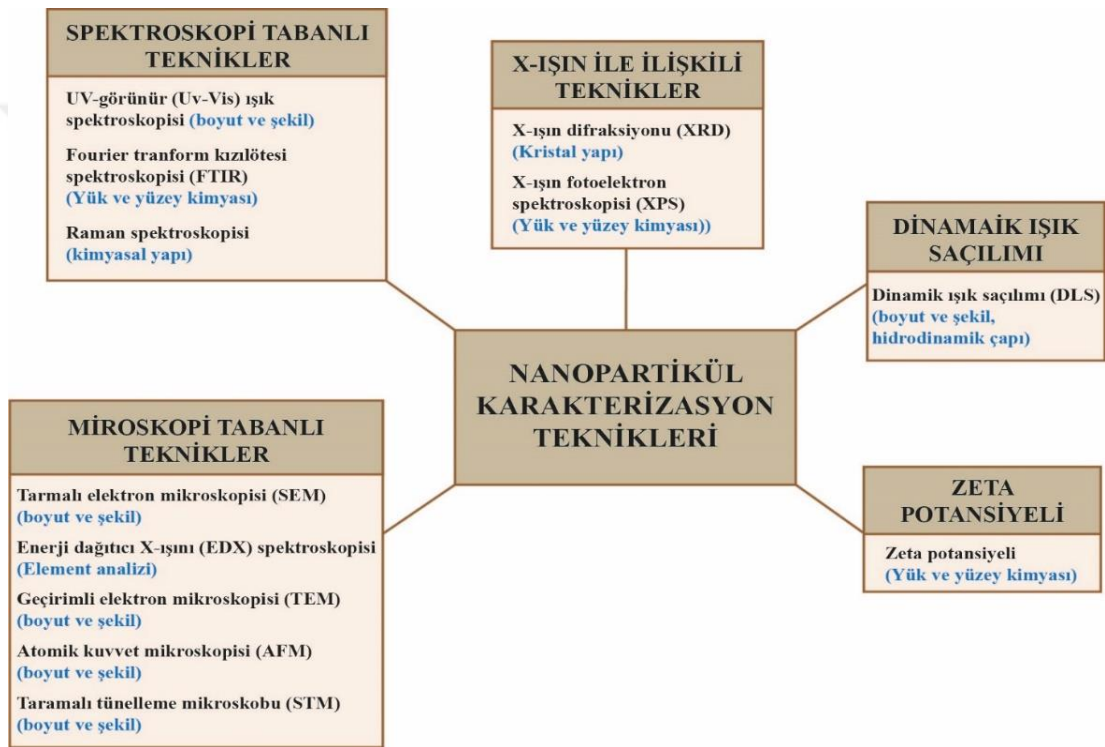
olarak tespit edilmiştir (Türküz, 1997).

2.7. Nanoparçacık Ölçme ve İnceleme Teknikleri

Son yüzyıldaki bilimsel araştırmalar, bu araştırmaların daha sağlıklı olmasını sağlayacak yöntem ve araçlarla çok daha hızlı bir şekilde ilerlemektedir. Özellikle mikro ve nano boyutlarda çalışabilmek, maddeyi bu ölçeklerde inceleyebilmek adına geliştirilen ölçme ve inceleme teknikleri oldukça önemlidir. Maddeyi ve dolayısıyla da geliştirilmek istenen malzemeleri mikro ve nano boyutlarda karakterize etmek, ulaşılmak istenen özelliklerin belirlenmesinde yardımcı olmaktadır. Her ne kadar mikro ölçekler ışık mikroskopları ile izlenebiliyor olsa da nano boyutlar çıplak göz ile izlenemez. Bu yüzden göz görevi görececek araçlar ve geliştirilen karakterizasyon teknikleri ile (elektron demetleri kullanmak gibi) malzemeler nano ölçeklerde analiz edilebilmektedir. Şekil 2.16’da nanoparçacıkların karakterizasyonunda kullanılabilecek teknikler gösterilmiştir. Bu tez çalışmasında kullanılan taramalı elektron mikroskobu

(SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), dinamik ışık saçılımı spektrometresi (DLS), zeta potansiyeli, ultraviyole ve görünür ışık soğurma spektrometresi (UV-Vis), teknikleri kullanılarak ölçümler alınmıştır.

Gelişmiş görüntüleme ve karakterizasyon yöntemleri ile özellikle de moleküler ve atomik boyutlarda daha fazla veri sağlamakta, atom ve atom altı düzeyde gerçekleşen olayların anlaşılmasında ve buna bağlı bilimsel gelişmelerin yaşam konforunu artırmakta oldukça önemli etkenlerdir.



Şekil 2. 16. Nanoparçacıkların karakterizasyonunda kullanılabilecek tekniklerin şemasal gösterimi

2.7.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), odaklanmış bir elektron demeti ile malzeme yüzeyini tarayarak, malzemelerin topografisi, kristal yapısı, kimyasal yapısı ve elektriksel özellikleri hakkında bilgi sağlar (Parry, 2000). TEM'ler çok yüksek enerjili elektron demetleri çok küçük alanlara odaklanarak parçacık yüzeyleri tarar. Elektronlar malzeme yüzeyindeki atomlarla etkileşerek, malzeme yüzeyindeki topografi ve

kompozisyonu şekillendiren farklı sinyaller üretir. Üretilen bu sinyaller ilgili dedektörlerde toplanarak bilgisayarlar ortamına aktarılır ve ekranda malzeme yüzeyinin görüntüsünü oluşturur. Böylelikle ince film yüzeylerindeki nanoparçacıkların dikey eksenindeki dizilimleri gözlenebilmektedir.

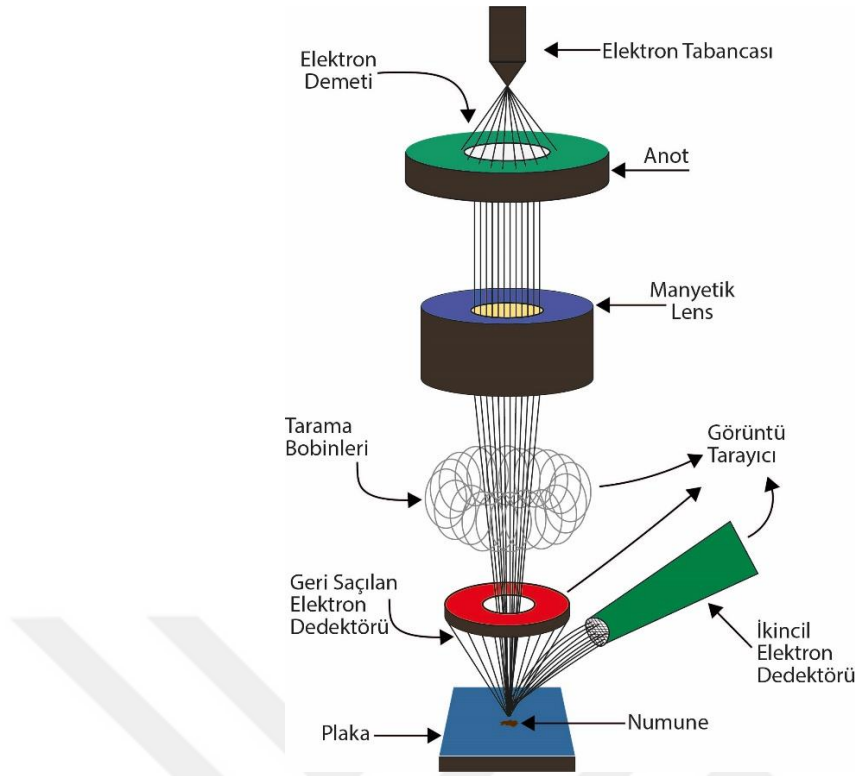
SEM, malzeme yüzeylerinde nanometre ölçeklerinden mikrometre ölçeklerine kadar olan görüntüleri net bir şekilde elde edilmesini sağlar. Görüntü elde etmek için ışık yerine elektron demeti kullanılmasının nedeni, görüntü çözünürlüğünü artırarak netlik sağlamak ve daha büyük bir görüntü elde etmektir. Işık mikroskoplarına göre taramalı elektron mikroskopları 100.000 kat daha büyük bir görüntü ve 100 kat daha fazla derinlik bilgisi verir. Bu cihazlar ile elde edilen görüntülerde malzeme yüzeyinin haritası elde edilir (Aydoğan, 2015). Taramalı Elektron mikroskoplarının temel yapıları;

- Elektron kaynağı
- Elektron lensleri
- Örnek aşama
- İlgili bütün sinyaller için dedektörler
- Görüntü veya veri çıkış cihazları

SEM için gerekli alt yapı araçları,

- Güç kaynağı
- Vakum sistemi
- Soğutma sistemi
- Titreşimsiz ve sabit bir zemin
- Tamamen manyetik ve elektrik alanlardan arınmış bir ortam

Herhangi bir taramalı elektron cihazının ne şekilde çalışacağı veya nasıl bir görüntü oluşturacağını, cihazda kullanılan dedektör belirler.



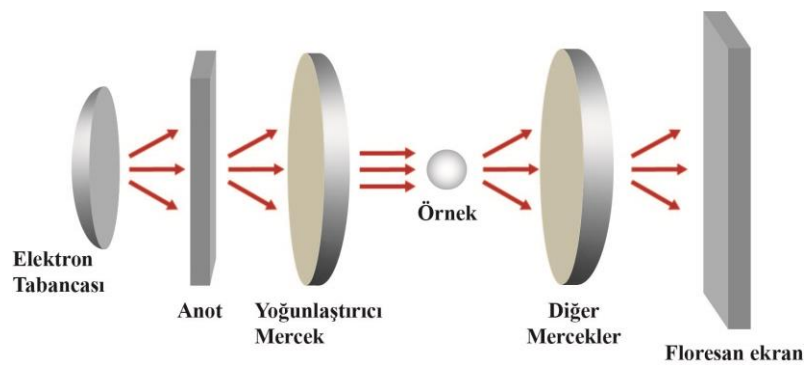
Şekil 2. 17. Taramalı elektron mikroskopunun (SEM) şemasal gösterimi.

SEM ile karakterizasyonu yapılacak yalıtkan veya iletkenliği düşük numuneler öncelikle altın veya karbon elementi ile kaplanır. Bu görüntü kalitesini artırmayı sağlar. İletken malzemelerde bu işleme gerek yoktur. İncelenecek numune, ortamdaki toz ve yabancı maddelerden arındırmak amacıyla cihaza alınır ve vakum işlemi başlatılır. Görüntü kalitesini artırmak ve daha net görüntüler elde etmek açısından bu işlem oldukça önemlidir. Aksi takdirde ortamda bulunan toz ve yabancı maddeler ile incelenecek malzeme arasında etkileşim gerçekleşebilir. Bu durumda sağlıklı veriler elde edilemez. Ortamın arındırılması işleminden sonra elektron tabancasından yüksek enerjili elektronlar fırlatılır. Burada uygulanan yüksek voltaj ve ortamdaki anot plaka elektron demetinin çok daha yüksek hızlara ulaşmasını sağlar. Plakaya çarpacak şekilde hızlandırılan elektron demeti manyetik mercekler yardımıyla küçülüp ince elektron demetlerine dönüşür. Bu işlem elektron demetlerinin plakaya belli alanlara odaklanmasını sağlar. Elektron demetlerinin tekrar yüzeye dağılmasını sağlamak amacıyla tarama bobini kullanılır. Bu tarama bobinleri sayesinde yüzeye çarpan elektronların oluşturduğu sinyallerin bilgisayar ekranında eş zamanlı olarak

görünmesini sağlar. Ayrıca elektron demetinin malzeme yüzeyine çarpıp saçılan elektronlar ile numune yüzeyine yakın bölgede koptuktan sonra geri dönen ikincil elektronlar dedektörler aracılığıyla tespit edilip votaj sinyallerine dönüştürülür. Bir yükseltici ile güçlendirilen sinyaller tarama bobininin sağlamış olduğu konum verileri ile bilgisayar ortamında eş zamanlı olacak şekilde işlenir ve katot ışın tüpleri yardımıyla bilgisayar ekranına aktarılır. Sonuç olarak elde edilen veriler ekranda aydınlık ve karanlık bölgeler şeklinde görüntülere dönüştürülmüş olur (Erdin, 1986; Aydoğan, 2014).

2.7.2. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Transmisyon (geçirimli) elektron mikroskobu (TEM) mikroskopi tabanlı tekniklerden biri olup nanoparçacıkların boyut ve şekil analizinde kullanılırlar. TEM, görüntüleme ve kırınım tekniklerinin birlikte kullanıldığı ve incelenecek malzemelerin morfolojik (yüzey özellikleri, şekilleri ve boyutları ve yapıları), bileşimsel ve kristalografik özellikleri hakkında bilgi sağlamada kullanılan, çok özel bir malzeme karakterizasyon aracıdır. TEM ile bir elektron demetinin numuneden geçişini görüntülemek için, odaklanılan alan bir milyon kez ve daha fazla büyütme yapılarak daha net ve ayrıntılı görüntüler oluşturulabilir.



Şekil 2. 18. Klasik bir tem şeması.

TEM’lerde elektron demetleri oldukça ince numunelerden geçirildiğinde, numune yüzeylerindeki atomlarla etkileşime giren elektronların ürettiği çeşitli etkileşimler işlenerek görüntü elde edilir. Numuneden geçirilen elektron demetindeki

genişlik ve faz değişimleri numune kalınlığının bir fonksiyonudur ve bu da bir görüntüleme kontrastı oluşturur. Yüksek hızlı elektronlar de Broglie dalga boyuna sahip olduklarından, oldukça yüksek çözünürlüklü görüntüler elde etmek mümkündür. Bu ışık bazlı mikroskoplardan çok daha yüksek netlikte görüntü anlamına gelir. Ayrıca numunelerden geçen yüksek hızlı elektronlar çeşitli düzlemlerde meydana gelen ve Laue şartlarını sağlayan kırınımalar meydana getirerek görüntü oluşturabilir. Kırınım desenlerini oluşturan aydınlık ve karanlık bölgeler ayrı ayrı kullanılarak aydınlık/karanlık alan yöntemleri ile görüntü oluştururlar.

Elektron demeti malzeme yüzeyinde odaklandığı bölgeyi yatay ve dikey olarak bin satır aşağı doğru tararken, her bin noktada durur. Bu 1 milyon sinyal demektir. Her noktadan oluşan sinyaller ekranda ilgili noktaya iletilir. Ekran da yatayda 1000 nokta ve düşeyde 1000 çizgiye sahiptir. Numuneden gelen tarama sinyalleri ve ekran arasında birebir denklik oluşur. Numunedeki elektron demeti taramasının uzunluğu, ekran uzunluğundan daha küçüktür ve bu yüzden üretilen büyütme miktarı;

$$\text{Büyütme} = \text{TV taraması uzunluğu} / \text{Elektron Demeti Tarama Uzunluğu}$$

şeklinde bulunabilir. Taranan bölge ne kadar küçükse görüntü netliği o kadar yüksek olur.

2.7.3. Dinamik ışık saçılımı spektrometresi (DLS)

Dinamik ışık saçılımı spektrometreleri, seyreltik çözeltiler içerisindeki küçük parçacıklardan saçılan ışığın şiddetinin ve değişiminin ölçülmesi prensibi ile çalışırlar. Dinamik ışık saçıcıları nanoparçacıkları ve kollidal çözeltilerden geçirilen lazerden saçılan ışığı ölçme temeline dayanır. Lazerden saçılan ışık yoğunluğunun modülasyonu zamanın bir fonksiyonu olarak analiz edilir. Böylece çözeltideki parçacıkların büyüklükleri hakkında bilgi elde edilmiş olur. Saçılan ışığın şiddetinde meydana gelen değişimler, parçacıkların hareketlerine, büyüklüklerine, parçacıkların bulunduğu ortam viskozitesine, sıcaklığına ve tuzluluk oranına bağlıdır. Karakteristik özellikler açısından bir sıvı ortamda olan nanoparçacıkların DLS analizlerinin yapılması önemli bir durumdur (Ledin, vd. 1994). Bu yüzden, gerçek boyut dağılımı DLS ölçüm işlemleri için nanosizer cihazları kullanılır. Akışkan bir sıvı içerisinde asılı kalan veya yüzen nanoparçacıklar, içinde bulundukları sıvının çözücü moleküllerinin bombardımanına

maruz kalırlar. Bu rastgele hareketler Brown hareketi yaratır. DLS yöntemi ile Brown hareketi yapan nanoparçacıkların hızı ölçülür. Hız sonuçları parçacıkların büyüklükleri hakkında fikir verir. Brown hareketi yapan nanoparçacıkların hızı kullanılan akışkanın vizkozitesine ve sıcaklığına bağlıdır. Ayrıca numune sıcaklıkları ile analiz sıcaklıklarının aynı olması bu parçacıkların boyutlarının doğru bir şekilde tespit edilmesinde önemlidir. Bu şart sağlanmadığı takdirde, konveksiyon akımları taneciklerin düzensiz hareketine yol açacak ve ölçüm işlemlerini olumsuz yönde etkileyecektir (Patri, vd. 2006; Sapsford, vd. 2011).

DLS analizinde Brown çözeltisindeki büyük parçacıklar daha yavaş hareket ederler ve küçük parçacıklardan daha fazla ışık saçarlar. Parçacık boyutu arttıkça Brown hareketi yavaşlar. Sıcaklık yükseldikçe Brown hareketi artar. Difüzyon hareketine dayanan Brown hareketi difüzyon katsayısı ile tanımlanır. Bir nanoparçacığın akışkan içinde nasıl hareket ettiği DLS ile ölçülen çap değerlerinden anlaşılabilir. Bu “hidrodinamik” çaptır. Hidrodinamik çap, karakterizasyonu yapılan nanoparçacıklarla aynı hızda yayılan varsayıma dayalı geçirgen olmayan bir kürenin çapı olarak alınır. Hidrodinamik çap saçılma yoğunluğunun zamana bağlı fonksiyonu ile tespit edilir. Ölçülen çap değeri nanoparçacıkla aynı difüzyon katsayısına sahip kürenin çapı olur. Difüzyon katsayısı parçacıkların nanoparçacıkların esas boyutunun yanında iyonların tipine ve konsantrasyonuna da bağlıdır.

DLS yeterli tekrarlanabilir olması, hızlı olması, tamamen invaziv olmaması, yüksek stabilite ve yüksek kantitatif analiz hassasiyetine sahip olması gibi avantajları vardır (Uversky ve Dunker, 2012; Gao ve ark., 2020)

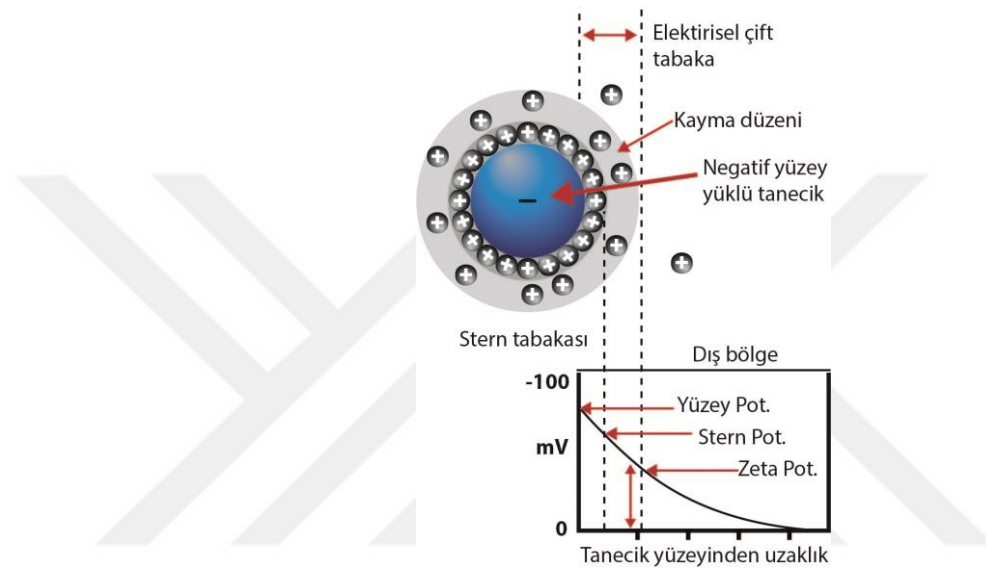
2.7.4. Zeta potansiyeli

Zeta potansiyel, hidrodinamik kayma sınırındaki ya da kayma düzlemindeki potansiyel olarak tanımlanabilir ve nanoparçacık yüzey karakterizasyonu için standartlaşmış bir analitik ölçümdür. Zeta potansiyel ölçüm verileri nanoparçacıkların stabilitesi (kararlılığı), parçacık hücre geçirgenliği ve biyoyumluluğu gibi alanlarda değerlendirme yapılabilmesine olanak sunar (Smith ve ark., 2017).

Zeta potansiyel, kollidal dağılımdaki yük stabilitesi(kararlılığı) ve nanoparçacık düzeyindeki etkili olan elektrik yüklerinin ölçümünde kullanılan bilimsel bir terimdir (Chirayil ve ark., 2017; Titüs ve ark., 2019). Ayrıca elektrostatik dağılım için önemli bir parametredir. Dağılmanın mekanizmaları ile ilgili bilgi verir. Yüzey yük yoğunluğu

iyonların konsantrasyonu ile ilgilidir. Bu iyonlar potansiyel belirleyici olarak işlev görürler.

Hazırlanan solüsyonun pH değeri zeta potansiyelinde yükün büyüklüğünü belirler. Kollidal çözeltilerdeki tanecikler elektriksel yük taşırlar ve bu yüklerin kaynağı taneciklere ve taneciklerin bulunduğu ortamın yapısına bağlı olarak çeşitlilik gösterirler. Yüzey gruplarının iyonizasyonu, çözünme ve yüklü türlerin adsorpsiyonu yüzey yüklerini oluşturan en önemli mekanizmalardır.



Şekil 2. 19. Negatif yüklü tanecik ve etrafında oluşan elektriksel çift tabaka şemasal gösterimi.

Taneciğin yüzeyinde yük oluşur ve taneciğin etrafındaki iyonların dağılımını etkiler. Yüzeye yakın yerlerde zıt yükler toplanır. Böylece tanecik etrafında şekil 2.19'da gösterildiği gibi bir "elektriksel çift tabaka" meydana gelir. Bu tabaka iki bölümden oluşur. İyonların kuvvetli bir şekilde bağlı olduğu içteki birinci tabaka yani Stern tabakası, iyonların daha zayıf bağlı olduğu ve difüze olduğu dıştaki ikinci tabaka yani dıştaki bölgedir. Tanecik ve iyonlar burada tek bir tanecikmiş gibi hareket ettiği hayali bir sınır oluşturur. Sınırın içinde iyonlar taneciklerle hareket eder ancak sınırın dışında bağımsızdırlar. Bu sınır "kayma düzlemi" olarak adlandırılır. Her tanecik ve beraber hareket ettikleri iyonlar tek bir birimmiş gibi davranır. Zeta potansiyeli, bu birim ile bu birimin etrafını saran ortam arasında bulunan potansiyeldir.

Zeta potansiyel nanoparçacığın içinde bulunduğu sıvının pH'ının değeri ile değişir. Zeta potansiyeli düşük pH değerleri için pozitif, yüksek pH değerleri için

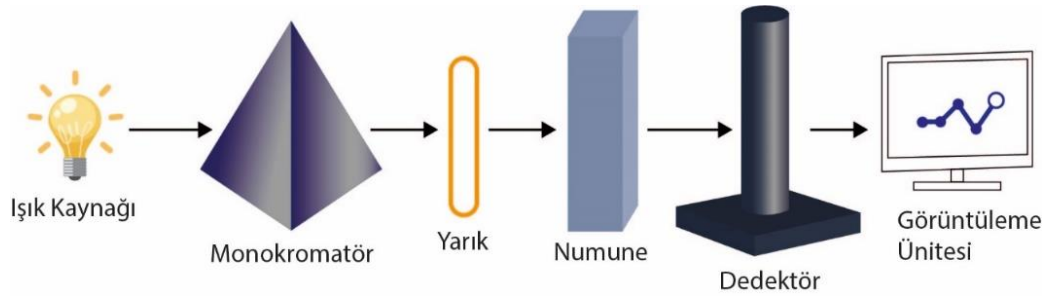
negatif olur. Zeta potansiyelinin artması parçacıkların elektriksel itme ve çekme kuvvetlerini de artırır (Ateş, 2018).

Nanoparçacıklar solüsyon içindeyken yüzey yüküne sahiptirler ve elektrik alanı uygulandığında bu yükler ve elektrik alanı etkileşime girer. Yükler hareket etmeye başlar. Bu yüklerin sahip oldukları hız ve hareket yönü uygulanan elektrik alan şiddetine, parçacık yüküne ve dispersiyon ortamına bağlıdır (Titus, 2019). Zeta potansiyeli sıcaklık, pH, iletkenlik, vizkozite(çözücülük) gibi değişkenlere bağlıdır. Bu parametrelerdeki herhangi bir değişiklik olması zeta potansiyelinde oldukça önemli etkilere sebep olabilmektedir (Smith ve ark., 2017). Zeta potansiyeli arttığında parçacıklar arası itme artar ve böylelikle parçacıkların bir araya gelerek topaklanma oluşturması engellenmiş olur. Buda kararlılık artışına sebep olur. Minimal kararlı parçacıklarda zeta potansiyel değeri 5-20 mV arasında olur. Zeta potansiyel değeri 20-40 mV aralığında olan parçacıklar orta kararlı iken, 40 mV ve üstü değere sahip olan parçacıklar son derece kararlı olarak kabul edilirler (Titus, Samuel ve Roopan, 2017).

Zeta potansiyeli iki altın elektrot bulunan bir hücreye bir solüsyon veya çözelti eklenerek ölçülür. Elektrotlara gerilim uygulandığında, parçacıklar zıt yüklü elektrota doğru yönelirler. Parçacıkların hızı uygulanan bu gerilimin bir fonksiyonudur ve bu hızı ölçebilmek için Doppler yöntemi kullanılır. Hücre içine doğru gönderilen lazer ışınları buradan geçerken, saçılan ışığın yoğunluğu parçacık hızıyla orantılı olacak bir frekansta oluşur. Birden fazla uygulanan voltajlardaki parçacık hızları ölçülür ve bu veriler zeta potansiyelini ifade eder.

2.7.5. Ultraviyole ve görünür ışık soğurma spektrometresi (UV-Vis)

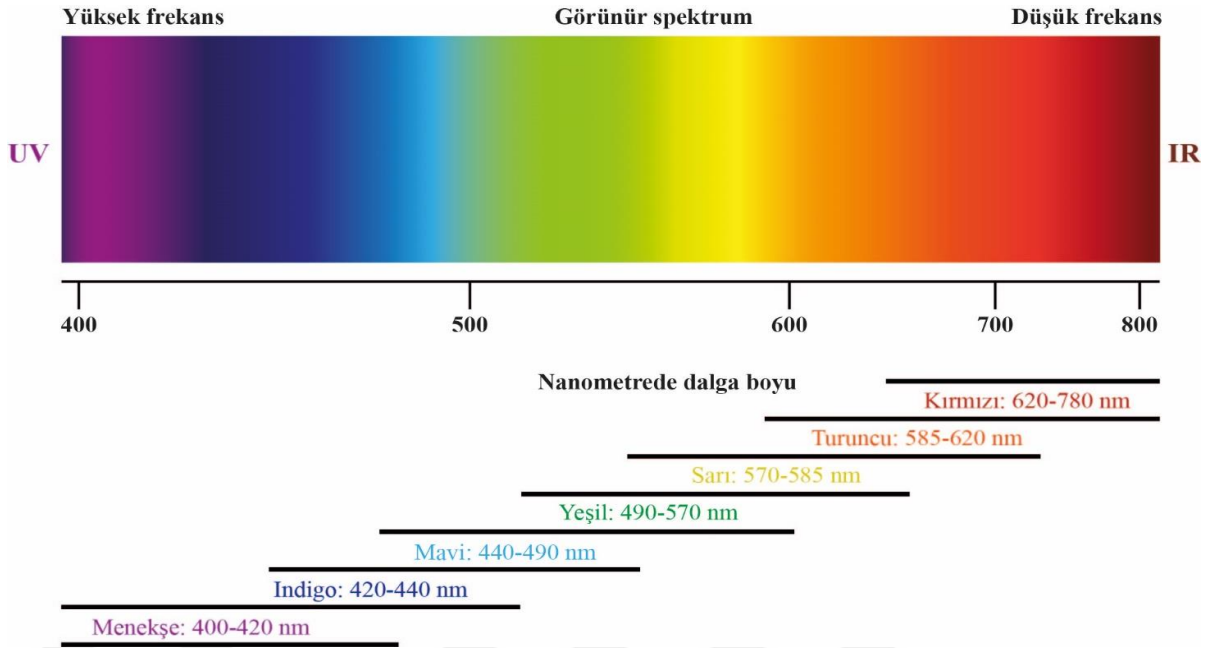
Ultraviyole ve görünür ışık soğurma spektrometresi (UV-Vis), spektroskopi tabanlı karakterizasyon tekniklerinden biridir. UV-Vis spektroskopisi, 200-400 nm aralığındaki UV bölgesi ışığının molekül tarafından absorbe edilmesini sağlayan bir tür absorpsiyon spektroskopisidir (Chirayil ve ark., 2017). Spektrofotometreler ışık kaynağı, dalga boyu seçicisi, dedektörler ve merceklerden meydana gelen bir sistemdir. Mercekler gelen ışığı toplar, odaklar, yansıtır ve iki ışın demetine ayırarak incelenecek numune üzerine iletirler.



Şekil 2. 20. Genel spektrofotometrenin çalışma prensibinin şematik gösterimi.

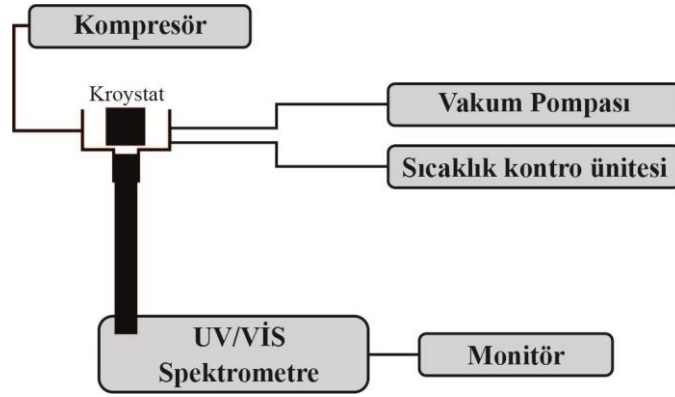
UV spektrometreleri, nanoparçacıkların boyutlarını, konsantrasyonlarını belirlemekte ve toplama derecelerini değerlendirilmesinde kullanılır. Ayrıca yine bu parçacıkların kararlılıklarının izlenmesine olanak sağlar (Chirayil ve ark., 2017). Numunelerdeki elektronik geçişler hakkında bilgi verir. Değerlik bandı ile iletim bandı arasındaki elektronik geçişlerin izlenmesine de olanak verdiği için yarıiletkenlerde optik bant boşluğunu tahmin etmekte işe yarar (Chen ve ark., 2013).

UV spektrometrelerinde, bir numune tarafından yayılan ya da emilen ışığı ölçmek için, numune fotodetektör ve ışık kaynağı arasına konulur. UV-Vis ışık demetinin yoğunluğu bu ölçümü yapılacak numuneden geçmeden önce ve sonrasında ölçülerek karşılaştırılır. Bu ışın demetinin numuneden geçtikten veya yansdıktan sonraki yoğunluğunun ne kadar azaldığı tespit edilir. Işığın şiddetindeki azalma derecesi absorblanma derecesinin arttığını ifade etmektedir. Numune örneğinin derişimi, önceden belirlenmiş bir dalga boyundaki absorpsiyonunu ölçerek bulunur. Yine bu numunenin dalga boyuna bağlı sönümlenme spektrumunu bulmak için bu ölçümler her dalga boyu ölçümünde karşılaştırarak belirlenir. Bu elde edilen veriler sönümlenmenin dalga boyunun bir fonksiyonu olacak şekilde işaretlenir. İşlenmemiş bir tampon ile bu tamponun spektral özelliklerinin numune sönümlenme spektrumunda bulunmamasını sağlayabilmek amacıyla her bir spektrumun arka ekranı düzeltilir (Biju ve ark., 2010).



Şekil 2. 21. Ultraviyole-görünür nanometre dalga boyu skalasını gösteren diyagramı.

UV-Vis analizi 1nm ile 1100 nm arasında genişliğe sahip bir yarık ile spektra toplayan UV-Vis tek ışınli diyet dizisi spektrometresi ile sağlanır. Ultraviyole, görünür ve infrarede yakın olan elektromagnetik spektrumunu aydınlatmada tungsten ve deuterium lambalar tercih edilir. İncelenecek numune fotometre ve spektrometre arasına ve küvet olarak isimlendirilen özel bir dikdörtgen tüp içersine yerleştirilir. Bu tüplerde UV ışınlarını olumsuz etkileyecek kirlenmeler ve yüzeylerinde çizikler olmamasına dikkat edilir. Yarıiletken ve metal gibi farklı bazlı nano örnekler, farklı bazlı dalgaboylarını absorpladıkları için, bu aralıklardaki dalga boylarının tespit edilmesi gerekir. UV görünür bölge cihazlarının çalışma aralığı 200 ile 900 nm aralığıdır ve 60-100 μm kadar olan küçük numunelerden mikropil kullanarak mesafe uzunluğu 1 cm olan spektralar toplanabilir (Biju ve ark., 2010).

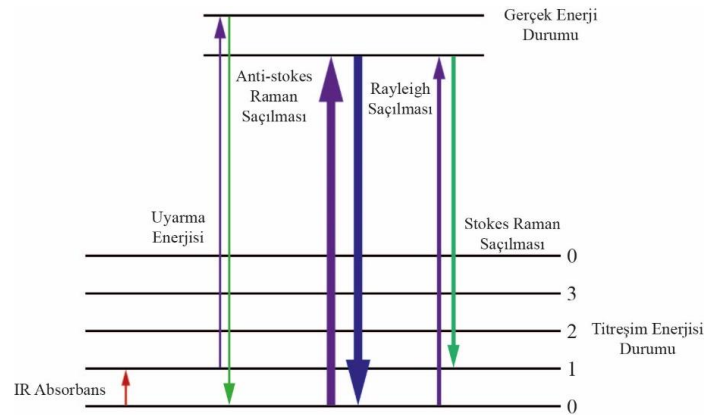


Şekil 2. 22. Soğurma ölçümlerinin yapıldığı sistemin blok diyagramı.

2.7.6. Raman spektrometresi

Raman spektrometresi, spektroskopi tabanlı tekniklerden biridir. Çok geniş uygulama alanına sahip bir titreşim spektroskopisidir. Numune üzerine gönderilen çok güçlü lazer ışın demetlerinin numuneden saçılması ve bu saçılan ışınların ölçülmesi prensibine göre çalışır (Ghasempour ve ark., 2018).

Numuneden saçılan ışının dalga boyu, gönderilen ışının dalga boyuna eşit ise bu duruma Rayleigh saçılması denir. Numuneye gönderilen ışın enerjisinin bir kısmı numuneye geçiyorsa bu durumda saçılan ışının enerjisi daha az olur ve bu saçılmaya Stokes Raman saçılması denir. Tam tersi bir durum olarak numuneye gönderilen ışın numuneden enerji alıyorsa, ki bu durumda saçılan ışının enerjisi daha yüksek olur, saçılan ışına Anti-Stokes Raman saçılması denir (Kürşat ve ark., 2020).



Şekil 2. 23. Raman spektrumunun enerji seviyeleri (chirayil ve ark.,2017).

Raman spektrometrelerinde ışık kaynağı, aydınlatma sistemi spektrometre olmak üzere üç temel bileşen vardır. Bu spektrometre çeşidinde de ışık kaynağı olarak lazer kullanılır. Grafen gibi karbon bazlı nanomalzemelerin karakterizasyonunda standart olarak alınır. Ayrıca metal oksitler, nanotüpler, nanobelt ve nanorod karakterizasyonlarında da tercih edilebilirler. Raman spektrometreleri tekniği, nanomalzemelerin kantitatif ve kalitatif niteliklerinin belirlenmesini sağlayan güçlü ve hassas bir tekniktir (Chirayil ve ar., 2017). Raman spektrometreleri;

- Düşük numune miktarı
- Tahribatsızlık
- Yüksek uzaysal çözünürlük
- Yüksek hassasiyet
- Geniş spektral kapsama
- Düşük su girişimi
- Dar spektral bant aralıkları

gibi avantajları vardır. Floresan girişimine eğimli olması ve düşük sinyal-gürültü oranına sahip olması gibi dezavantajları da vardır (Araujo ve ark., 2018).

Raman spektrometresi başlangıçta düşük verimliliğinden dolayı uzun yıllar tercih edilmese de, lazerin keşfi ile Raman spektrometrelerindeki engeller ortadan kalkmış ve numunelerin kimyasal yapısı ve bağlanması hakkında veriler sağlayan oldukça önemli bir araç haline gelmiştir (Kudelski,2008).

Raman spektrometresi yöntemi ile katı, sıvı ve gaz numuneler karakterize edilebilirler. Katı ve sıvı numuneler kapiler bir cam veya kuvarz tüpte tutularak inceleme spektrumları oluşturulabilir. Lazer ışınlarına maruz kalan numuneler bozunmuyorsa meydana gelebilecek yerel sıcaklıkları azaltmak için döndürme veya pompa ile gönderilen sıvı ile soğutma yapılır. Raman spektrometresi ile genellikle nitel analiz yapılır. Raman spektrometreleri X ışınının gönderildiği noktaların fotoğrafı çekilir ve elde edilen pik noktalar bilgisayar ortamında kayıtlı veriler ile karşılaştırılarak gerekli analizler yapılabilir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Nano Kristal Selüloz

ATC-HAWK Endüstriyel Tarım San. Tic. Ltd. Şti. firmasından satın alınan, Hint keneviri liflerinden üretilmiş selüloz saf su ve etanol ile yıkanıp kurutuldu. Daha sonra 10 gr selüloz 100 mL saf su içine alındı. Ultrasonik banyoda 60 °C de 1 gece sonike edildi. Sonikasyon sonrasında karışım 4 saat dinlendirildi. Dinlenen karışımın üst kısmından delik kalınlığı 1mm olan şırınga ile sıvı kısım çekildi. Sıvı çözelti 2000 rpm’de 10 dakika boyunca santrifüjlendi. Kalan sıvı kısım analizler ve çalışma için kullanıldı.

3.2. Al/CNC/p-Si Yapılarının Oluşturulması

3.2.1. Silisyum yüzeylerinin temizlenmesi

Çalışmamızda 5 Ω .cm özdirençli, (111) kristal yönelimine sahip, tek yüzeyi parlatılmış p-tipi silisyum tekli (mono) kristaller kullanılmıştır. Kristaller 1×1 cm²’lik boyutlarda hazırlanmış ve ince film kaplama öncesinde RCA (Radio Corporation of America) kimyasal temizleme işleminden geçirilmiştir (Kern, 1993). İşlem süreçleri:

1- Organik Temizleme: Hidrojen peroksit [H₂O₂ Merck], amonyum hidroksit [NH₄OH, Merck] ve 18 M Ω dirençli deiyonize su 1:1:5 oranlarında bir beher içinde karıştırılmış ve kristaller bu beher içerisinde 60 °C’de on dakika kaynatılmıştır.

2- İyonik Temizleme: Hidrojen peroksit [H₂O₂ Merck], hidroklorik asit [HCl, Merck], ve 18 M Ω dirençli deiyonize su 1:1:6 oranlarında bir beher içinde karıştırılmış ve kristaller bu beher içinde 60 °C’de on dakika kaynamaya bırakılmıştır.

3- Oksit Temizleme: Hidroflorik asit [HF, Merck] ve 18 M Ω dirençli deiyonize su 1:10 oranlarında bir beher içinde karıştırılmış, daha sonra kristaller bu beher içerisinde otuz saniye süre ile ultrasonik banyoya bırakılmıştır.

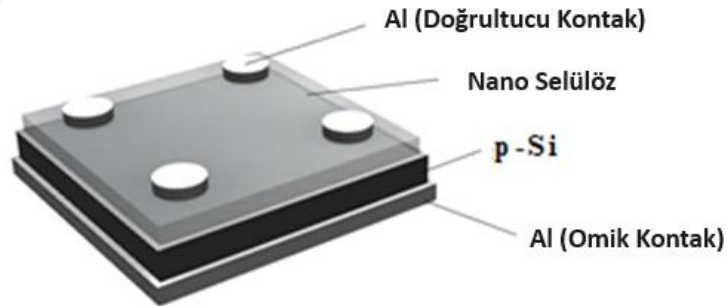
Her bir temizlik sürecinde kristaller 18 M Ω dirençli deiyonize su ile ultrasonik banyoya bırakılmıştır. Yine her bir temizleme işlemi sonrası oksitlemeyi önlemek için kristaller azot gazı (N₂) ortamına tabi tutularak kurutulmuştur.

3.2.2. Omik kontakların oluşturulması

Silisyum kristaller temizlendikten sonra mat yüzeyi 10^{-6} Torr vakum altında %99,99 saflıkla alüminyum (Al) metali ile 1200 Å kalınlığında buharlaştırılmıştır. Buharlaştırma sürecinden sonra seri direnç etkisini en aza indirmek için bu yüzeyler azot gazı (N_2) ortamında 580 °C’de üç dakika bırakılarak alüminyumun çökmesi (alloying) sağlanmıştır.

3.2.3. Nano selülöz filmlerin kaplanması ve doğrultucu kontak oluşumu

Temizlenmiş p-Si alttaş parlak yüzeyine hazırlanmış nano selülöz sıvısı damlatılmış ve kapalı temiz ortamda kurumaya bırakılmıştır. Kuruma işlemi tam olarak sağlandıktan sonra nano selülöz-yarıiletken aygıtın film yüzeyine maske uygulanarak Al üst kontakların buharlaştırılması ile süreç tamamlanmıştır. p-tipi silisyum kristallerinin polimer kaplı yüzeye 10^{-6} Torr yüksek vakum altında %99,99 saflıkla alüminyum metali buharlaştırılmıştır. Al/ nano selülöz/p-Si yapısı Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3. 1. Al/CNC/p-Si yapısı.

3.3. Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Çalışmamız boyunca tüm temizleme işlemlerinde kullanılan saf su Direct-Q(3UV) cihazından sağlanmıştır. Yine bu süreçte faydalanan ultrasonik banyolama cihazı da “Kudos” isimli cihazdır. Tavlama işlemlerinde Protherm PTF 12/75/800 tüp fırından faydalanılmıştır. Dinamik ışık saçılım spektrometresi (DLS) ile nanoparçacık boyut analizinde Zetasizer Nano ZS (Malvern, UK) cihazı kullanılmıştır.

Nanoselülözün soğurma tayini için ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) Hach Lange 500 spektrofotometreden faydalanılmıştır. Taramalı electron mikroskobu ölçümleri (STEM) EVO40-LEO ve raman spktrokopisi ölçümleri de WITec, Alpha M+ Cihazlarından yararlanılmıştır.



Şekil 3.2. 0-1200 °C ayarlı protherm ptf 12/75/800 tüp fırın.

Al/CNC/p-Si yapılarının doğrultucu ve omik kontakları Nanovak (NVTH-350) markalı termal buharlaştırma cihazı ile sağlanmıştır.



Şekil 3. 3 . Nanovak NVTH-350 termal buharlaştırma sistemi.

Yapıların karanlık altında ve oda sıcaklığındaki akım-gerilim (I - V) ve kapasitans-gerilim (C - V) ölçümleri Keithley 4200 SCS (Semiconductor Characterization System) sistemi ile yapılmıştır.



Şekil 3. 4. Keithley 4200 scs yarıiletken karakterizasyon cihazı.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

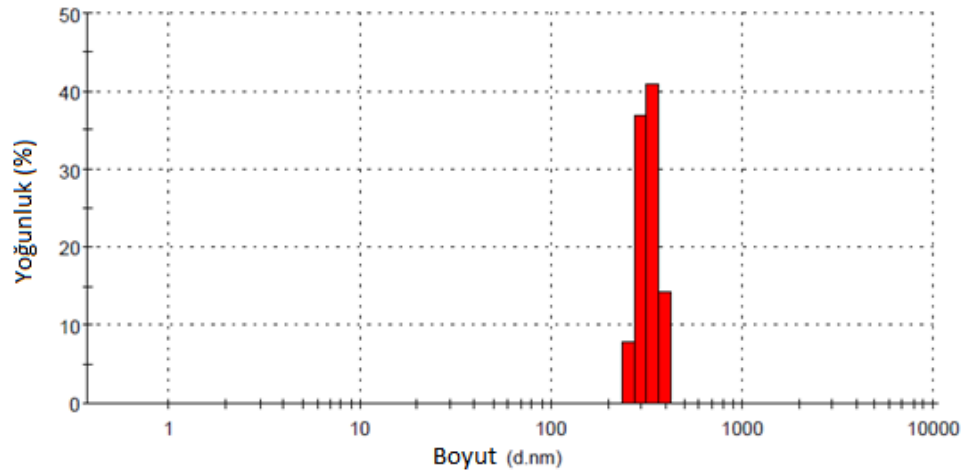
4.1. Sentezlenen Selülöz Nanokristalin (CNC) Yapısal Analizleri

Analiz çalışmaları için ayrılan nanoselülözün; dinamik ışık saçılımı spektrometresi (DLS), zeta potansiyeli, ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) soğurma spektroskopisi, raman spektrometresi ve taramalı geçirimli elektron mikroskobu (STEM) analizleri yapılmıştır.

Çizelge 4.1’de ve Şekil 4.1’de üretilen CNC’ye ait parçacık boyut analizi verilmiştir.

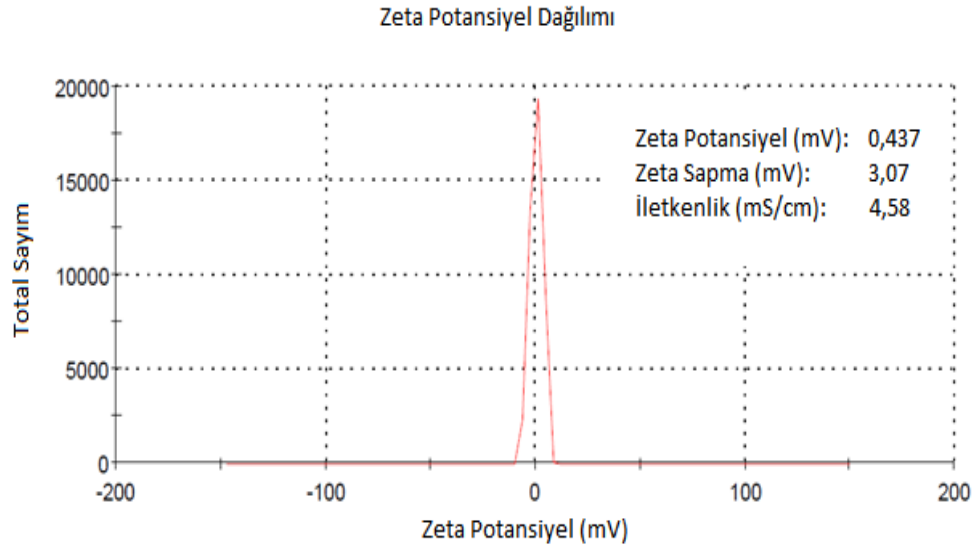
Çizelge 4. 1. Üretilen CNC’ye ait parçacıkların boyut analizi.

Boyut d (nm)	Ortalama Yoğunluk (%)		Boyut d (nm)	Ortalama Yoğunluk (%)		Boyut d (nm)	Ortalama Yoğunluk (%)
0,400	0,0		5,615	0,0		78,82	0,0
0,4632	0,0		6,503	0,0		91,28	0,0
0,5365	0,0		7,531	0,0		105,7	0,0
0,6213	0,0		8,721	0,0		122,4	0,0
0,7195	0,0		10,10	0,0		141,8	0,0
0,8332	0,0		11,70	0,0		164,2	0,0
0,9649	0,0		13,54	0,0		190,1	0,0
1,117	0,0		15,69	0,0		220,2	7,9
1,294	0,0		18,17	0,0		255,0	36,9
1,499	0,0		21,04	0,0		295,3	40,8
1,736	0,0		24,36	0,0		342,0	14,3
2,010	0,0		28,21	0,0		396,1	0,0
2,328	0,0		32,67	0,0		458,7	0,0
2,696	0,0		37,84	0,0		531,2	0,0
3,122	0,0		43,82	0,0		615,1	0,0
3,615	0,0		50,75	0,0		712,4	0,0
4,187	0,0		58,77	0,0		825,0	0,0
4,849	0,0		68,06	0,0		955,4	0,0



Şekil 4.1. CNC'nin parçacık boyut analizi.

Şekil 4.2'de üretilen CNC'ye ait zeta potansiyel analizi görülmektedir.

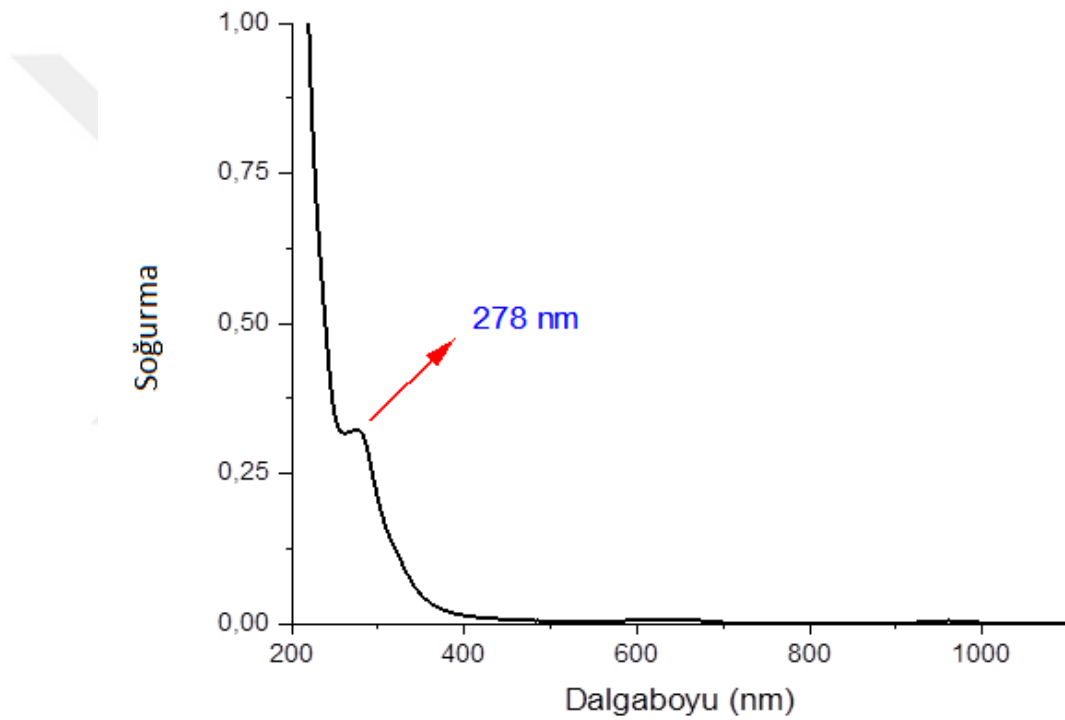


Şekil 4.2. CNC'nin zeta potansiyel analizi

CNC'nin tanecik boyutu 255 nm ile 396 nm olarak tespit edilmiştir. Ortalama tanecik boyutu ise 321 nm civarlarında bulunmuştur. CNC'nin zeta potansiyeli 0,437 mV iken çözeltinin iletkenliği 4,58 mS/cm olarak ölçülmüştür. Bu da CNC'nin pozitif bir yüzey yüküne sahip olduğunu göstermektedir. Literatüre göre nanoselüloz çözeltisi pH >7 ise negatif zeta potansiyeline sahip olduğu yönündedir (Abitbol ve ark., 2020).

Hazırlanan çözeltinin pH ~ 7 olduğu için zeta potansiyelinin düşük bir değer ile pozitif çıkması beklenen bir durumdur.

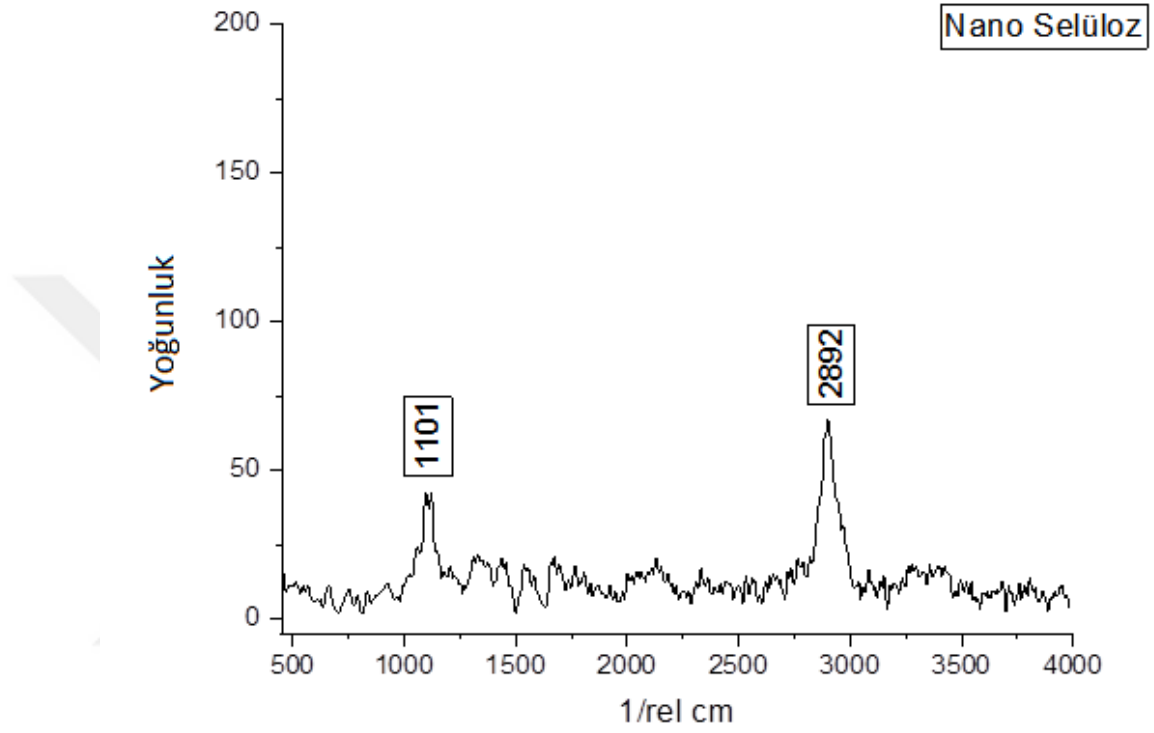
Şekil 4.3’de nanoselüloz çözeltisine ait UV-Vis spektrumu verilmiştir. Spektrumda 278 nm de özel bir soğurma piki tespit edilmiştir. Literatürde de CNC’nin 280 nm soğurma piki verdiği bildirilmiştir (Abitbol ve ark., 2020). Bu soğurma pikini nedeni CNC’nin yapısında bulunan halkalı ve hidroksil gruplarından dolayı $n-\pi^*$ ya da $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Samir N ve ark., 2023). Sonuçlar literatür ile uyumludur.



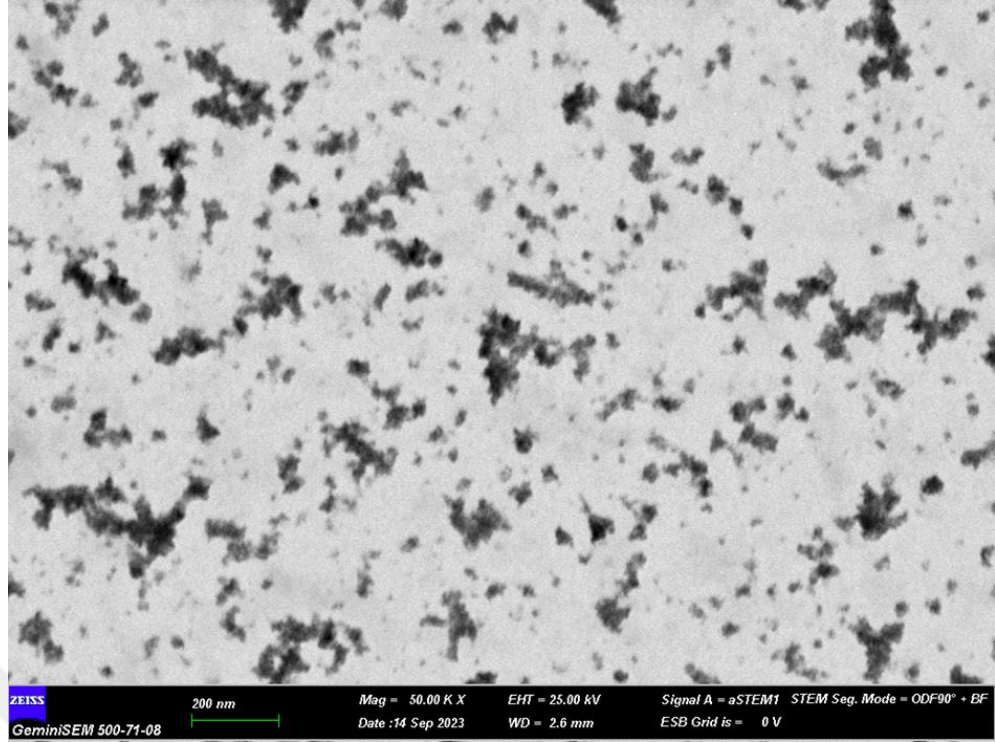
Şekil 4.3. CNC’nin UV-Vis spektrumu

Şekil 4.4’de CNC’ye ait raman spektrumu verilmiştir. Buna göre $\nu(\text{CH})$ titreşimlerine ait 2892 cm^{-1} de nano selüloza ait özel bir titreşim sinyali gözlenmiştir. Yine CNC için özel bir titreşim sinyali de $\nu(\text{COC})$ fonksiyonel grubuna ait 1101 cm^{-1} de tespit edilmiştir. Literatüre göre bu fonksiyonel gruplara ait titreşim sinyalleri sırasıyla 2897 cm^{-1} ve 1121 cm^{-1} de rapor edilmiştir (Chylińska ve ark., 2014). Sonuçlar literatür ile uyumludur.

Şekil 4.5’de CNC’ye ait STEM görüntüsü verilmiştir. Literatürün aksine uzun iğnemi yapı gözlenememiştir. Bunun yerine parçalı ve dağınık taneciklere rastlanmıştır. Tanecik boyutları 200 nm ve altında görülmektedir. Fakat sonuç DLS parçacık boyut analiziyle oldukça uyumludur.



Şekil 4.4. CNC’nin selülozun raman spektrumu



Şekil 4. 5. CNC'ye ait STEM görüntüsü

4.2. Akım-Gerilim (I - V) Analizleri

Karanlık altında ve oda sıcaklığındaki Al/CNC/p-Si yapımızın elektriksel parametrelerinin tayini için akım-gerilim (I - V) ölçümlerinden faydalanılmıştır.

Metal/yarıiletken kontak yapılarında akım-iletim mekanizmalarından olan termoiyonik emisyon (TE) kuramı ileri beslem altında ($V \geq 3kT/q$), seri direnç (R_s) etkisi de ilave edildiğinde,

$$I = I_0 \exp\left(\frac{q(V - IR_s)}{nkT}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{-q(V - IR_s)}{kT}\right) \right] \quad (4.1)$$

şeklini alır. Burada doyum akımı I_0 , $\ln I$ - V grafik eğrisinden sıfır beslemde kestiği noktadan tayin edilir ve

$$I_0 = AA^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_{b0}}{kT}\right) \quad (4.2)$$

ile ifade edilir. Burada A , A^* , n , q , ϕ_{b0} , R_s ve T sırasıyla doğrultucu kontak alanı, etkin Richardson sabiti ($32\text{A/cm}^2\text{K}^2$, p-tipi Si), idealite faktörü, elektron yükü, sıfır beslem engel yüksekliği, seri direnç ve mutlak sıcaklığı ifade eder. İdealite faktörü eşitlik 4.1'den,

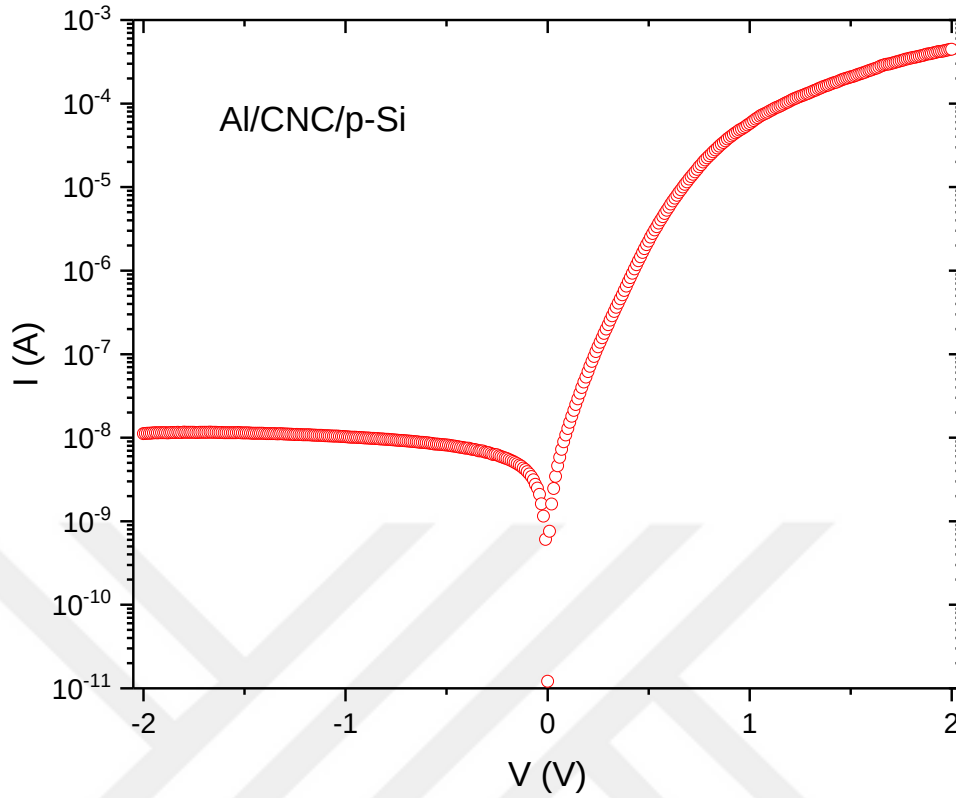
$$n = \frac{q}{kT} \frac{d(V - IR_s)}{d(\ln I)} \quad (4.3)$$

ifadesi ile bulunur. I - V grafik eğrilerinden faydalanılarak ara yüzey enerji dağılımlarını tayin etmek için idealite faktörünün gerilime bağlı değişimi gereklidir ve

$$n(V) = \frac{q}{kT} \frac{d(V - IR_s)}{\ln(I / I_0)} \quad (4.4)$$

eşitliğinden faydalanılır.

Şekil 4.6'da Al/CNC/p-Si yapımızın $\ln I$ - V grafiği verilmiştir. Yapının doğrultma (rectifying) oranı grafikten de görüleceği 10^4 mertebesinde. Yapımızın idealite faktörü değeri 1,72 ve sıfır beslem engel yüksekliği değeri de 0,80 eV olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan idealite faktörü değeri ideal değerden daha büyük çıkmıştır. Al/p-Si arasındaki CNC ara yüzey filminin varlığı ve ara yüzey durum dağılımları, ayrıca da p-Si yarıiletken tabakasının nötral bölgesinin seri direncinin yüksek olması ideallikten sapmaya atfedilebilir (Singh 1985; Szatkowski ve Sieranski 1988; Cova ve Singh 1990; Singh,1990).



Şekil 4.6. Al/CNC/p-si yapısının $\ln I$ - V grafiği

4.2.1. Seri direnç analizi

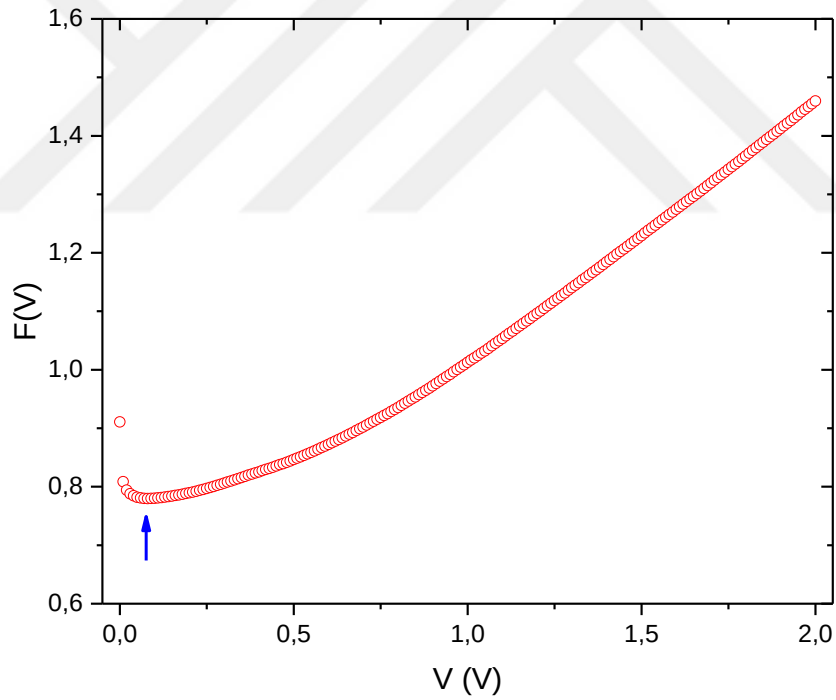
MS ve MIS yapıların I - V ölçümlerinde yüksek gerilim değerlerinde seri direnç (R_s) gerçek değeri ortaya çıkmaktadır. Şekil 4.6'da görüleceği üzere yapımızın +1 V'dan sonra bükülme meydana geldiği ve bunun nedeninin de R_s varlığındandır. R_s değerinin tam olarak tayini için birçok yöntem geliştirilmiştir. Çalışmamızda kullandığımız ilk yöntem Norde tarafından geliştirilmiş bir modeli ele alarak R_s değeri belirlenmeye çalışılmıştır (Norde, 1979). Norde yönteminde $F(V, \gamma)$ fonksiyonu elde edilerek yapımızın R_s değeri belirlenebilir. Buna göre;

$$F(V, \gamma) = \frac{V}{\gamma} - \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I}{AA^*T} \right) \quad (4.5)$$

$$\phi_B = F(V_0) + \frac{V_0}{\gamma} - \frac{kT}{q} \quad (4.6)$$

$$R_s = \left(\frac{kT}{qI} \right) (\gamma - n) \quad (4.7)$$

ifadelerinden faydalanılır. Burada gama (γ) ifadesi idealite faktörü değerinden büyük en küçük tam sayıyı, V_0 ve I_{min} sırasıyla Norde fonksiyonundaki minimum gerilim ve minimum akım değerlerini vermektedir. Eşitlik (4.5) ifadesinden faydalanılarak bulunmuş Norde fonksiyonu Şekil 4.7’de gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Al/CNC/p-si yapısının F(V)-V grafiği

Eşitlik (4.6) ve (4.7) den faydalanılarak hesaplanan R_s ve ϕ_B değerleri sırasıyla 815 K Ω ve 0,79 eV olarak bulunmuştur. Çalışmamızda R_s tayini için kullandığımız diğer bir yöntem ise Cheung’ler tarafından ifade edilen fonksiyonlar yardımıyla hesaplanan yöntemdir (Cheung and Cheung, 1986). Cheungler alınan doğru beslem I-V

eğimlerinin tam dönüm noktası itibariyle seri direncin etkili olacağını ifade etmekte ve bu noktaları seri direnç tayininde dikkat etmemiz gerektiğini belirtmektedir. Cheung yöntemine göre Eşitlik (4.1)'in her iki yanının logaritması alınıp yeniden düzenlenirse,

$$V = \left(\frac{nkT}{q} \right) \ln \left(\frac{I}{AA^*T^2} \right) + n\phi_b + IR_s \quad (4.8)$$

şeklini alır ve $\ln I$ 'ya göre diferansiyeli alınırsa,

$$\frac{dV}{d(\ln I)} = \frac{nkT}{q} + IR_s \quad (4.9)$$

elde edilir. Ayrıca

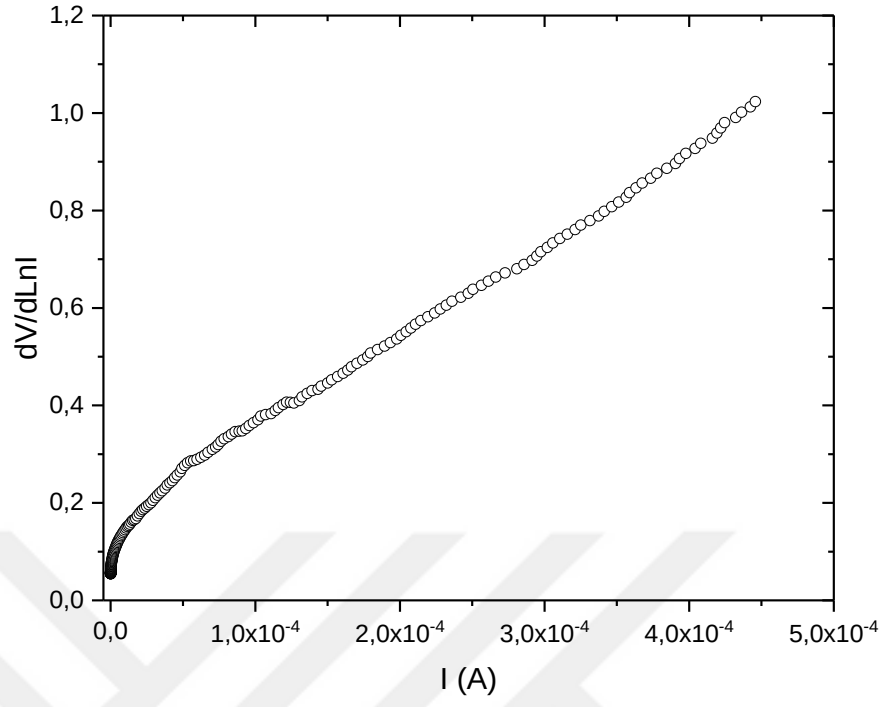
$$H(I) = V - \left(\frac{nkT}{q} \right) \ln \left(\frac{I}{AA^*T^2} \right) \quad (4.10)$$

şeklinde bir $H(I)$ fonksiyonu tanımlanarak da seri direnç tayin edilebilir. Buna göre $H(I)$ fonksiyonu,

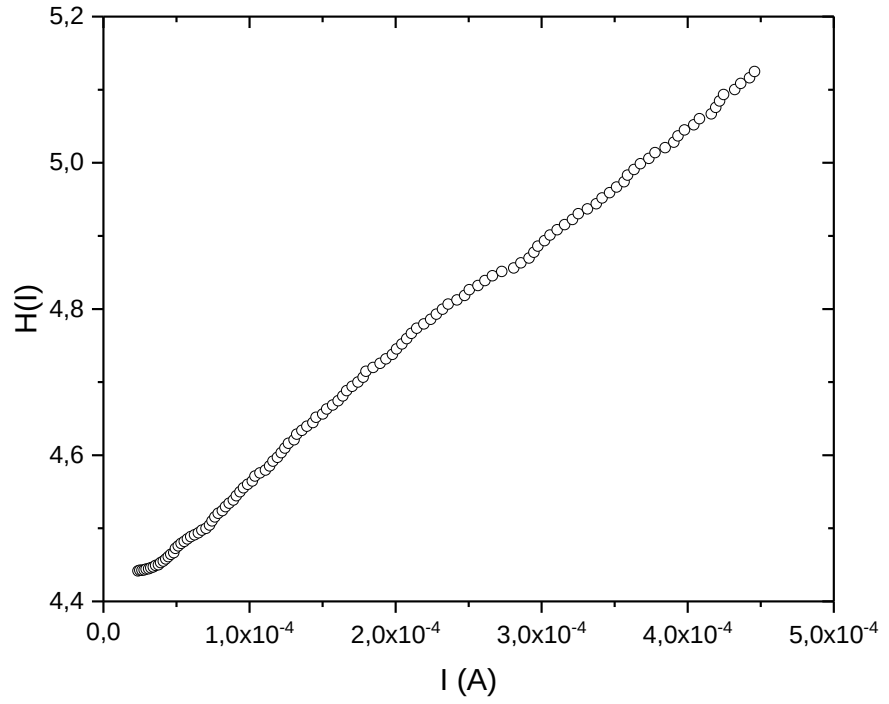
$$H(I) = n\phi_b + IR_s \quad (4.11)$$

olur.

Eşitlik (4.9) ve (4.11)'den faydalanan Al/CNC/p-Si yapımızın $dV/d(\ln I)$ - I ve $H(I)$ - I grafikleri Şekil 4.8 ve 4.9'da görüldüğü gibi elde ederiz. Eşitlik (4.9) ve $dV/d\ln(I)$ - I eğimi kullanılarak idealite faktör ve seri direnç değerini hesaplayabiliriz. n ve R_s için hesaplanan deneysel sonuçlar 6,8 ve 1846 Ω olarak hesaplanmıştır. Diğer taraftan eşitlik (4.11) ve $H(I)$ - I eğiminden faydalanan engel yüksekliği ve seri direnç değeri de hesaplanabilir. Φ_B ve R_s için hesaplanan deneysel sonuçlar 0,65 eV ve 1630 Ω olarak hesaplanmıştır. Çizelge 4.2'de I - V ölçümlerinden hesaplanan tüm elektriksel parametreler verilmiştir.



Şekil 4.8. Al/CNC/p-si yapısının $dV/d(\ln I)$ - I grafiği.



Şekil 4.9. Al/CNC/p-si yapısının $H(I)$ - I grafiği.

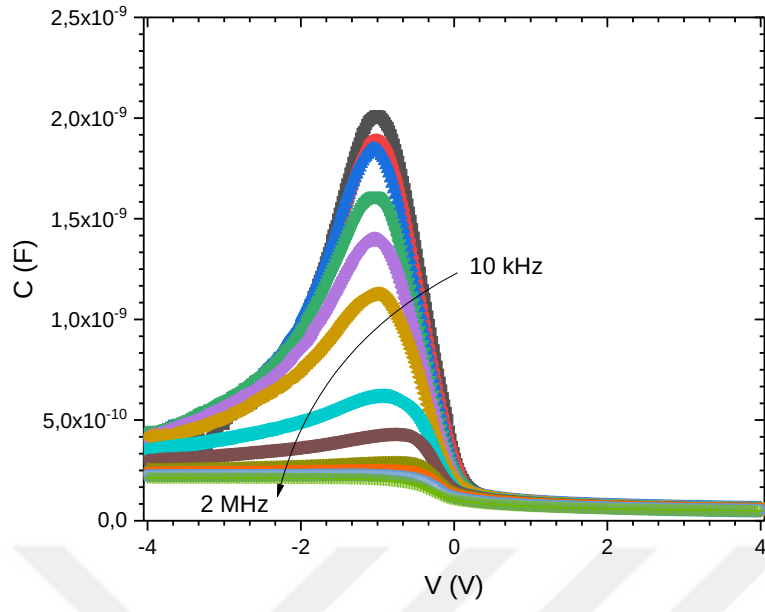
Çizelge 4.2. Al/CNC/p-si yapısının I - V ölçümünden hesaplanmış elektriksel parametre değerleri

I - V ($\ln(I)$ - V)			Norde ($F(V)$ - V)		Cheung 1 ($dV/d(\ln I)$ - I)		Cheung 2 ($H(I)$ - I)	
n	Φ_b (eV)	I_0 (A)	R_s ($K\Omega$)	Φ_b (eV)	R_s (Ω)	n	R_s (Ω)	Φ_b (eV)
1,72	0,80	$7,8 \times 10^{-10}$	815	0,79	1846	6,8	1630	0,65

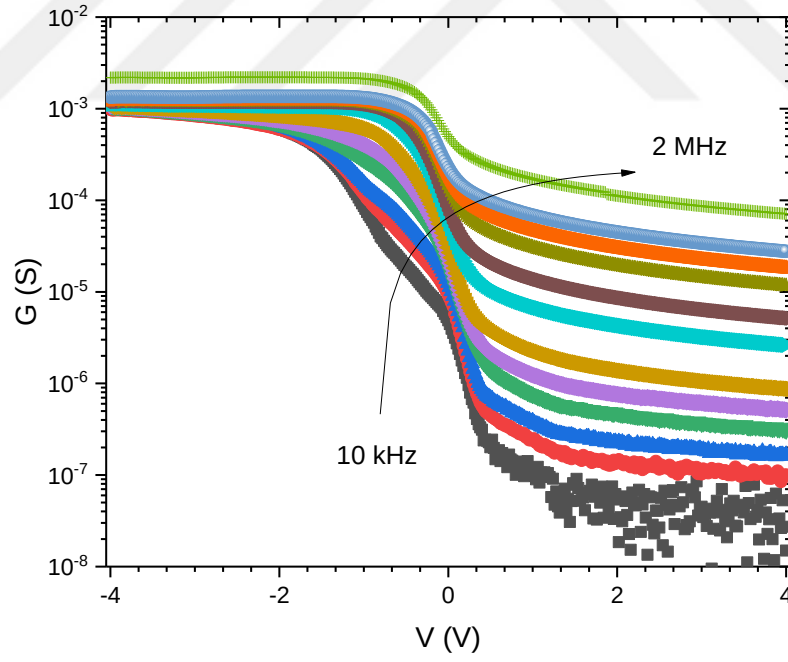
TE teorisinden hesaplanan idealite faktörü değeri 1,72 olmasına rağmen Cheung fonksiyonundan hesaplanan değer ise 6,8 gibi oldukça yüksek bir değerdir. Farkın bu kadar yüksek olmasının sebebi arayüzey durumlarına, arayüzeyde yer alan CNC'nin dielektrik sabitine ve CNC'nin kalınlığının yanında; seri direnci hesaplar iken kullanılan yöntem farkı gibi etmenlere bağlanmaktadır. Diğer taraftan her bir yöntemde hesaplanan engel yükseklikleri ve seri direnç değerleri de birbirlerinden farklıdır. Çünkü TE yönteminde ileri beslemdeki I - V eğrisinin lineer kısmı, Norde ileri beslemdeki I - V eğrisinin tamamındaki verileri ve Cheung fonksiyonun da ise I - V eğrisinin bükülmeye başladığı yerdeki lineer olmayan kısmı kullanır. Bu nedenle Cheung yönteminden elde edilen seri direnç değeri Norde fonksiyonundan elde edilen seri direnç değerinden oldukça büyüktür.

4.3. Kapasitans-Gerilim (C - V) analizleri

Al/CNC/p-Si (MIS) yapımızın oda sıcaklığındaki kapasitans-gerilim (C - V) ve iletkenlik-gerilim (G - V) analizleri 10 kHz-2 MHz sabit frekans aralığında gerçekleştirilmiş ve ilgili grafikler Şekil 4.10(a) ve 4.10(b)'de verilmiştir. Şekil 4.10(a)'da görüldüğü gibi yapımızın kapasitans değeri uygulanan sabit frekans değeri arttıkça kuvvetli yığılma bölgesinden kuvvetli tersinim bölgesine doğru azalmaktadır. Diğer taraftan tüketim ve yığılma bölgesinde de yapımızın kapasitans değeri uygulanan sabit frekansın artmasıyla azalmaktadır. Şekil 4.10(b)'de frekansa bağımlı G - V değişimlerin de tüketim bölgesinde uygulanan sabit frekansın artmasıyla azalmış ve yığılma bölgesine doğru kaymıştır.



(a)



(b)

Şekil 4.10. Farklı frekanslardaki Al/CNC/p-Si yapısının oda sıcaklığında (a) C-V, (b) G-V eğrileri.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında ATC-HAWK Endüstriyel Tarım Tic. Ltd. Şti firmasından satın alınan selüloz nanokristal (CNC) yalıtkan malzemesi metal/yarıiletken arayüzeyine uygulayarak metal/yalıtkan/yarıiletken (MIS) yapısı elde edilmiştir. Öncelikle analiz çalışmaları için ayrılan nanoselülözün; dinamik ışık saçılımı spektrometresi (DLS), zeta potansiyeli, ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) soğurma spektroskopisi, raman spektrometresi ve taramalı geçirimli elektron mikroskobu (STEM) analizleri yapılmıştır.

CNC'nin tanecik boyutu analizleri 255-396 nm aralığında tespit edilerek, ortalama tanecik boyutu 321 nm bulunmuştur. Özkan ve Güner; atkestanesi çekirdeği kabuğu (HC) ve kestane tohumu kabuğundan (CT) selülöz nanokristal elde etmişler, ortalama parçacık boyut analizlerini HC-CNC için 32-615 nm ve CT-CNC için ise 190-295 nm aralığında bulmuşlardır (Özkan ve Güner, 2021). CNC'nin zeta potansiyelinde 0,437 mV iken çözeltinin iletkenliği 4,58 mS/cm olarak ölçülmüş ve CNC'nin pozitif bir yüzey yüküne sahip olduğu saptanmıştır. Yapılan çalışmalarda nanoselülöz çözeltisinin pH >7 durumunda negatif zeta potansiyeline sahip olduğu yönündedir (Abitbol ve ark., 2020). Ancak, hazırlanan çözeltinin pH ~ 7 olduğundan dolayı zeta potansiyelinin düşük bir değer ile pozitif çıkması beklenen bir durumdur.

Nanoselülöz çözeltisine ait UV-Vis spektrumunda 278 nm de özel bir soğurma piki tespit edilmiştir. Abitbol ve arkadaşları da CNC için soğurma pikini 280 nm'de bulmuşlardır (Abitbol ve ark., 2020). Bu değerde soğurma pikini vermesinin nedeni CNC'nin yapısında bulunan halkalı ve hidroksil gruplarından dolayı $n-\pi^*$ ya da $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Samir N ve ark., 2023). Sonuçları literatür ile karşılaştırdığımızda uyumlu bulunmuştur. CNC'ye ait raman spektrumu analizlerinde ise, $\nu(\text{CH})$ titreşimlerine ait 2892 cm^{-1} de nano selüloza ait özel bir titreşim sinyali ve yine CNC için özel bir titreşim sinyali de $\nu(\text{COC})$ fonksiyonel grubuna ait 1101 cm^{-1} de gözlenmiştir. Literatüre göre bu fonksiyonel gruplara ait titreşim sinyalleri sırasıyla 2897 cm^{-1} ve 1121 cm^{-1} de rapor edilmiştir (Chylińska ve ark., 2014). Sonuçlarımız literatür ile uyumludur. CNC'ye ait STEM görüntüsünde ise literatür aksine uzun iğnemi yapı gözlenememiştir. Bunun yerine parçalı ve dağınık taneciklere rastlanmıştır. Tanecik boyutları 200 nm ve altında görülmektedir. Fakat sonuç DLS parçacık boyut analiziyle oldukça uyumludur.

Analizlenen CNC yalıtkan malzemesi, alt yüzeyine omik kontağı yapılmış p-Si alttabakasının üst yüzeyine damla yöntemiyle kaplanmış ve kurutulmuştur. İnce film kaplı yüzeye termal buharlaştırma yöntemiyle Al doğrultucu kontağı uygulanarak Al/CNC/p-Si (MIS) yapısı elde edilmiştir. Elde edilen Al/CNC/p-Si (MIS) yapısının oda sıcaklığında ve karanlık altındaki elektriksel karakterizasyonları akım-gerilim (I - V) ve kapasite-gerilim (C - V) ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir.

Akım-gerilim (I - V) ölçümlerinden Al/CNC/p-Si (MIS) yapımızın $\ln I$ - V grafiği çizilmiş ve yapının doğrultma (rectifying) oranı 10^4 mertebesinde hesaplanmıştır. İdealite faktörü değeri 1,72 ve sıfır beslem engel yüksekliği değeri de 0,80 eV olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan idealite faktörü değeri ideal değerden daha büyük çıkmıştır. Bunun nedeni Al/p-Si arasındaki CNC arayüzey filminin varlığına ve arayüzey durum dağılımlarına, ayrıca da p-Si yarıiletken tabakasının nötral bölgesinin seri direncinin yüksek olması ideallikten sapmaya atfedilebilir (Singh 1985; Szatkowski ve Sieranski 1988; Cova ve Singh 1990; Singh,1990). Sünkür ve arkadaşları; yapmış oldukları çalışmada Al/p-Si arayüzeyine yalıtkan tabaka olarak erythrosine B (ERY) malzemesi kaplayarak elde ettikleri Al/ERY/p-Si (MIS) yapısının idealite faktörü değerini 1,925 ve engel yüksekliği değerini de 0,937 eV olarak hesaplamışlardır (Sünkür, Aytuğ-Ava ve Güllü, 2023).

Al/CNC/p-Si (MIS) yapımızın $\ln I$ - V grafiğinde + 1 V'tan sonra R_s etkisinden dolayı bükülme meydana gelmiştir. Etki eden R_s değeri Norde ve Cheung yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Norde yöntemiyle R_s ve Φ_B değerleri sırasıyla 815 K Ω ve 0,79 eV olarak bulunmuştur. Cheung yöntemiyle n ve R_s için hesaplanan deneysel sonuçlar 6,8 ve 1846 Ω olarak bulunmuştur. Diğer taraftan eşitlik (4.11) ve $H(I)$ - I eğiminden faydalanarak Φ_B ve R_s için hesaplanan deneysel sonuçlar 0,65 eV ve 1630 Ω olarak bulunmuştur. Termoiyonik emisyon (TE) teorisinden hesaplanan idealite faktörü değeri 1,72 olmasına rağmen Cheung fonksiyonundan hesaplanan değerin 6,8 gibi yüksek bir değerde olması arayüzey durumlarına, arayüzeyde yer alan CNC'nin dielektrik sabitine ve CNC'nin kalınlığının yanında; seri direnci hesaplar iken kullanılan yöntem farkı gibi etmenlere bağlanmaktadır. Diğer taraftan her bir yöntemde hesaplanan engel yükseklikleri ve seri direnç değerleri de birbirlerinden farklıdır. Çünkü TE yönteminde ileri beslemdeki I - V eğrisinin lineer kısmı, Norde ileri beslemdeki I - V eğrisinin tamamındaki verileri ve Cheung fonksiyonun da ise I - V eğrisinin bükülmeye başladığı yerdeki lineer olmayan kısmı kullanır. Bu nedenle Cheung yönteminden elde

edilen seri direnç değeri Norde fonksiyonundan elde edilen seri direnç değerinden oldukça büyüktür.

Al/CNC/p-Si (MIS) yapımızın oda sıcaklığındaki kapasitans-gerilim ($C-V$) ve iletkenlik-gerilim (G/V) analizleri 10 kHz-2 MHz sabit frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Yapımızın kapasitans değeri uygulanan sabit frekans değeri arttıkça kuvvetli yığılma bölgesinden kuvvetli tersinim bölgesine doğru azalmaktadır. Diğer taraftan tüketim ve yığılma bölgesinde de yapımızın kapasitans değeri uygulanan sabit frekansın artmasıyla azalmaktadır. Yine aynı şekilde frekansa bağımlı G/V değişimlerin de tüketim bölgesinde uygulanan sabit frekansın artmasıyla azalmış ve yığılma bölgesine doğru kaymıştır. Analizlenen $C-V$ ve $G-V$ grafik eğimleri ideal MIS yapısı grafikleri ile uyumlu olduğu görülmektedir (Sze ve Kwog, 2007).

Elektronik aygıt teknolojisinde kullanılan yalıtkan malzemelere aday olabilecek selülöz nanokristal (CNC) malzemesinin tez çalışmasında uygulamasını yaptığımız MIS yapı örneğinde olduğu gibi potansiyel bir malzeme olarak görebiliriz. Özellikle dielektrik malzeme olması, elde edilebilir ve ucuz olması teknolojide kullanımını cazip hale getirmektedir (Luo, vd. 2023).

KAYNAKLAR

- Akhavan-Kharazian, N., & Izadi-Vasafi, H. (2019). Preparation and characterization of chitosan/gelatin/nanocrystalline cellulose/calcium peroxide films for potential wound dressing applications. *International journal of biological macromolecules*, 133, 881-891.
- Alpdoruk, D. (1996). Kesici Takımlar Üzerine Yapılan TiN Sert Seramik Film Kaplamanın Kesici Takım Ömrüne Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Araujo, C. F., Nolasco, M. M., Ribeiro, A. M. P., & Ribeiro-Claro, P. J. A. (2018). Identification of microplastics using Raman spectroscopy: Latest developments and future prospects. In *Water Research* (Vol. 142, pp. 426– 440).
- Ateş, M., Üniversitesi, M., Fakültesi, M., Bölümü, B., & Yerleşkesi, A. (2018). Nanoparçacıkların Ölçme ve İnceleme Teknikleri.
- Aydoğan, Ş. (2015), Katıhal Elektronik, ss. 45-48, Nobel yayınları, Ankara.
- Ayyildiz, E., Türüt, A., Efeoğlu, H., Tüzemen, S., Sağlam, M., & Yoğurtçu, Y. K. (1996). Effect of series resistance on the forward current-voltage characteristics of Schottky diodes in the presence of interfacial layer. *Solid-state Electronics*, 39, 83-87.
- Bao, Y., Zhang, H., Luan, Q., Zheng, M., Tang, H., & Huang, F. (2018). Fabrication of cellulose nanowhiskers reinforced chitosan-xylan nanocomposite films with antibacterial and antioxidant activities. *Carbohydrate polymers*, 184, 66-73.
- Berger, L.I. (1997). *Semiconductor Materials*. CRC Press, ss. 145-152, New York.
- Biju, V., Itoh, T., & Ishikawa, M. (2010). Delivering quantum dots to cells: bioconjugated quantum dots for targeted and nonspecific extracellular and intracellular imaging. *Chemical Society Reviews*, 39(8), 3031-3056. doi:10.1039/B926512K
- Bohlin, K. E. (1986). Generalized Norde plot including determination of the ideality factor. *Journal of Applied Physics*, 60(3), 1223-1224. doi:10.1063/1.337372
- Bohlin, K. E. (1986). Generalized Norde plot including determination of the ideality factor. *Journal of Applied Physics*, 60(3), 1223-1224. doi:10.1063/1.337372
- Brinchi, L., Cotana, F., Fortunati, E., & Kenny, J. M. (2013). Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: technology and applications. *Carbohydr Polym*, 94(1), 154-169. doi:10.1016/j.carbpol.2013.01.033
- Bunshah, R.F. (1980). High Rate PVD Processes, pp. 21-26, Agard Lecture Series No: 106, Materials Coating Techniques, Harford House, London.

- Card, H. C. (1976). Aluminum-Silicon Schottky Barriers and Ohmic Contacts in Integrated Circuits. *IEEE Trans. On Electron. Devices*, 23, 538-544.
- Card, H. C. and Rhoderick, E. H. (1971). Studies of Tunnel MOS Diodes I. Interface Effects in Silicon Schottky Diodes, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 4, 1589-1601.
- Chen, W., Yu, H., Liu, Y., Chen, P., Zhang, M., & Hai, Y. (2011). Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. *Carbohydrate Polymers*, 83(4), 1804-1811.
- Chen, Z., Deutsch, T. G., Dinh, H. N., Domen, K., Emery, K., Forman, A. J., Gaillard, N., Garland, R., Heske, C., Jaramillo, T. F., Kleiman-Shwarsstein, A., Miller, E., Takanabe, K., & Turner, J. (2013). *UV-Vis Spectroscopy* (pp. 49–62). Springer, New York, NY.
- Cherian, B.M., Leao, A.L., de Souza, S.F., Thomas, S., Pothan, L.A., Kottaisamy, M. (2010). Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion. *Carbohydrate Polymers*, 81, 720–725.
- Cheung, S. K., & Cheung, N. W. (1986). Extraction of Schottky diode parameters from forward current-voltage characteristics. *Applied physics letters*, 49(2), 85-87.
- Cowley, A. M., Sze, S. M. (1965). Surface States and Barrier Height of Metal-Semiconductor Systems. *Journal of Applied Physics*, 36, 3212-3220.
- Çiçek Özkan, B., & Güner, M. (2022). Isolation, characterization, and comparison of nanocrystalline cellulose from solid wastes of horse chestnut and chestnut seed shell. *Cellulose*, 29(12), 6629-6644.
- de Amorim, J. D. P., de Souza, K. C., Duarte, C. R., da Silva Duarte, I., de Assis Sales Ribeiro, F., Silva, G. S., ... & Sarubbo, L. A. (2020). Plant and bacterial nanocellulose: Production, properties and applications in medicine, food, cosmetics, electronics and engineering. A review. *Environmental Chemistry Letters*, 18, 851-869.
- De Souza Lima, M.M., Borsali, R. (2004). Rodlike cellulose microcrystals: Structure, properties and applications. *Macromolecular Rapid Communications*, 25, 771-787.
- Ditzel, F. I., Prestes, E., Carvalho, B. M., Demiate, I. M., & Pinheiro, L. A. (2017). Nanocrystalline cellulose extracted from pine wood and corncob. *Carbohydrate Polymers*, 157, 1577-1585.
- Effect of the Series Resistance on the Forward Current-Voltage Characteristic of Schottky Diodes in the Presence of Interfacial Layer, *Solid State Electronics*, 39, 83-87.
- Elazzouzi-Hafraoui, S., Nishiyama, Y., Putaux, J. L., Heux, L., Dubreuil, F., Rochas, C. (2008). The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. *Biomacromolecules*, 9(1), 57–65.

- Erdin, N. (1986). Taramalı Elektron Mikroskopunun Temel Prensipleri ve Numune Hazırlama, İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, 102-104.
- Erol A. ve Balkan N.,2015, Yarıiletkenler ve Optoelektronik Uygulamaları, *Seçkin Yayıncılık*, Ankara, 13.
- Eryılmaz, O.L. (1996). ZrB-ZrBN Çok Katlı Kaplamaların Korozyon Davranışı, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Factor, J. *Appl. Phys.*, 60, 1223-1224.
- Fortunati, E., Armentano, I., Zhou, Q., Iannoni, A., Saino, E., Visai, L., ... & Kenny, J. M. (2012). Multifunctional bionanocomposite films of poly (lactic acid), cellulose nanocrystals and silver nanoparticles. *Carbohydrate polymers*, 87(2), 1596-1605.
- Frone, A.N., Panaitescu, D.M., Donescu, D., Spataru, C.I., Radovici, C., Trusca, R. (2011). Preparation and characterization of PVA composites with cellulose nanofibers obtained by ultrasonication. *BioResources*, 6(1), 487-512.
- Gao, Y., Xu, S., He, T., Li, J., Liu, L., Zhang, Y., Ge, S., Yan, M., Liu, H., & Yu, J. (2020). Ultrasensitive and specific microRNA detection via dynamic light scattering of DNA network based on rolling circle amplification. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 324, 128693. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128693>
- Golmohammadi, H., Morales-Narváez, E., Naghdi, T., & Merkoçi, A. (2017). Nanocellulose in sensing and biosensing. *Chemistry of Materials*, 29(13), 5426-5446.
- Habibi, Y., Lucia, L.A., Rojas, O.J. (2010). Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews*, 110, 3479-3500.
- Hill, W. A., & Coleman, C. C. (1980). A single-frequency approximation for interface-state density determination. *Solid-state Electronics*, 23(9), 987-993. doi:[https://doi.org/10.1016/0038-1101\(80\)90064-7](https://doi.org/10.1016/0038-1101(80)90064-7)
- Holmberg, K. and Matthews, A. (1997). *Coating Tribology*, pp.351-370, 258-308, Elsevier.
- Hon, D.N.S., Shiraishi, N. (2001). *Wood and cellulose chemistry*, Marcel Dekker, New York and Basel.
- Isogai, A., Saito, T. and Fukuzumi, H. (2011). TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers. *Nanoscale*, 3,71–85.
- Johar, N., Ahmad, I., Dufresne, A. (2012). Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Industrial Crops and Products*, 37(1), 93–99.
- Jonoobi, M., Oladi, R., Davoudpour, Y., Oksman, K., Dufresne, A., Hamzeh, Y., Davoodi, R. (2015). Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: a review. *Cellulose*, 22, 935–969.

- Karimian, A., Parsian, H., Majidinia, M., Rahimi, M., Mir, S. M., Kafil, H. S., ... & Yousefi, B. (2019). Nanocrystalline cellulose: Preparation, physicochemical properties, and applications in drug delivery systems. *International journal of biological macromolecules*, 133, 850-859.
- Kern, W. (1993). Handbook of semiconductor wafer cleaning technology. *New Jersey: Noyes Publication*, 111-196.
- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.P., Bohn, A. (2005). Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 3358-93.
- Kudelski, A. (2008). Analytical applications of Raman spectroscopy. In *Talanta* (Vol. 76, Issue 1, pp. 1–8). Elsevier.
- Kumar, A., Negi, Y.S., Choudhary, V., Bhardwaj, N.K. (2014). Sugarcane bagasse: characterization of cellulose nanocrystals produced by acidhydrolysis from sugarcane bagasse as agro-waste. *Journal of Materials Physics and Chemistry*, 2(1), 1- 8.
- Lee, K. Y., Aitomäki, Y., Berglund, L. A., Oksman, K., & Bismarck, A. (2014). On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites. *Composites Science and Technology*, 105, 15-27.
- Ledin A, Karlsson S, Duiker A, Allard B (1994). Measurements in situ of concentration and size distribution of colloidal matter in deep ground waters by photon correlation spectroscopy. *Water Res* 28:1539–154
- Li, F., Biagioni, P., Bollani, M., Maccagnan, A., & Piergiovanni, L. (2013). Multi-functional coating of cellulose nanocrystals for flexible packaging applications. *Cellulose*, 20, 2491-2504.
- Liu, C.F., Sun, R.C. (2010). Cellulose. In: *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels* (edited by R.C. Sun). Amsterdam, the Netherland: Elsevier, 131–167p.
- Murizan, N. I. S., Mustafa, N. S., Ngadiman, N. H. A., Mohd Yusof, N., & Idris, A. (2020). Review on nanocrystalline cellulose in bone tissue engineering applications. *Polymers*, 12(12), 2818.
- Nascimento, P., Marim, R., Carvalho, G., Mali, S. (2016). Nanocellulose produced from rice hulls and its effect on the properties of biodegradable starch films. *Materials Research*, 19(1), 167-174.
- Ng, H. M., Sin, L. T., Tee, T. T., Bee, S. T., Hui, D., Low, C. Y., & Rahmat, A. R. (2015). Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers. *Composites Part B: Engineering*, 75, 176-200.
- Nicolian, E. H. and Brews, J. R. (1982). *Metal Oxide Semiconductor (MOS) Physics and Technology*, John Wiley, New York.

- Norde, H. (1979) A Modified Forward I-V Plot for Schottky Diodes With High Series Resistance, *J. Appl. Phys.*, 50, 5052-5053.
- Northrop, D.C., Rhoderick, E.H. (1978). The Physics of Shottky barriers, in *Impedance Devices*, Solid State Electron. 4: 37-73.
- Ogundare, S. A., Moodley, V., & Van Zyl, W. E. (2017). Nanocrystalline cellulose isolated from discarded cigarette filters. *Carbohydrate polymers*, 175, 273-281.
- Omidi, S., Pirhayati, M., & Kakanejadifard, A. (2020). Co-delivery of doxorubicin and curcumin by a pH-sensitive, injectable, and in situ hydrogel composed of chitosan, graphene, and cellulose nanowhisker. *Carbohydrate polymers*, 231, 115745.
- Özkan, B. Ç., Güner, M. (2021). Isolation, characterization, and comparison of nanocrystalline cellulose from solid wastes of horse chestnut and chestnut seed Shell. *Cellulose*, 29, 6629–6644.
- Padovani, F. A. (1966) Graphical Determination of the Barrier Height and Excess Temperature of a Schottky Barrier. *Journal of Applied Physics*, 37 (2). 921-922 doi:10.1063/1.1708287
- Padovani, F.A., Sumner, G. G. (1965). Experimental Study of Gold-Gallium Arsenide Schottky Barriers. *Journal of Applied Physics*, 36, 3744- 3747.
- Padovoni, F. A. (1966). Graphical Determination of the Barrier Height and Excess Temperature of a Schottky Barrier, *Journal of Applied Physics*, Vol. 37, pp. 921-922.
- Pakma, O. (2002). *ZnO/CdS/CuIn (S, Se) 2 heteroeklem güneş pillerinde admittans spektroskopisi ve akım-iletim mekanizmaları* (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Patri A, Dobrovolskaia M, Stern S, McNeil S. (2006). Preclinical characterization of engineered nanoparticles intended for cancer therapeutics. In MM Amiji, ed., *Nanotechnology for Cancer Therapy*, Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor & Francis; Sh; 105–138.
- Rahmi, R., Lelifajri, L., Julinawati, J., & Shabrina, S. (2017). Preparation of chitosan composite film reinforced with cellulose isolated from oil palm empty fruit bunch and application in cadmium ions removal from aqueous solutions.
- Rhoderick, E. H., Williams, R. H. (1988). *Metal Semiconductor Contacts*. Oxford: Oxford Press, 257-264.
- Rosa, M.F., Medeiros, E.S., Malmonge, J.A., Gregorski, K.S., Wood, D.F., Mattoso, L.H.C. (2010). Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrate Polymers*, 81, 83-92.

- Sapsford KE, Tyner KM, Dair BJ, Deschamps JR, Medintz IL. (2011). Analyzing nanomaterial bioconjugates: a review of current and emerging purification and characterization techniques. *Anal Chem.* 83:4453–4488
- Sato, K., & Yasumura, Y. (1985). Study of forward I-V plot for Schottky diodes with high series resistance. *Journal of applied physics*, 58(9), 3655-3657.
- Saxena, A. N. (1969). Forward current-voltage characteristics of Schottky barriers on n-type silicon. *Surface Science*, 13, 151-171.
- Saxena, I.M., Brown, R.M.J. (2005). Cellulose biosynthesis: current views and evolving concepts. *Ann. Bot.* 96, 9-21.
- Sharma, B.L. (1984). Metal-Semiconductor Schottky Barrier Junctions and Their Applications. *New York: Plenum Press*
- Siqueira, G., Bras, J., Dufres, A. (2010). Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications. *Polymers*, 2, 728-765
- Smith, M. C., Crist, R. M., Clogston, J. D., & McNeil, S. E. (2017). Zeta potential: a case study of cationic, anionic, and neutral liposomes. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 409(24), 5779–5787. <https://doi.org/10.1007/s00216-017-0527-z>
- Sönmezoğlu S., Koç M., Akın S. (2012). İnce film üretim teknikleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28(5), 390.
- Streetman, B.G., Banerjee, S.K., 2014, Katıhal elektroniği devre elemanları, Mustafa Merdan, *Ankabat Matbaacılık*, Ankara, 265.
- Stenstad, P., Andresen, M., Tanem, B.S., Stenius, P. (2008). Chemical surface modifications of microfibrillated cellulose. *Cellulose*, 15, 35-45.
- Sundari, M.T., Ramesh, A. (2012). Isolation and characterization of cellulose nanofibers from the aquatic weed water hyacinth-Eichhornia crassipes. *Carbohydrate Polymers*, 87, 1701-1705.
- Sunkur, M., Aytuğ-Ava, C., & Gullu, O. (2023). Structural and electronic characterization of silicon based MIS contact by xanthene dye molecules (Erythrosine B). *Surfaces and Interfaces*, 39, 102900.
- Sze, S. M. and Kwok, K. N. (2007). *Physics of Semiconductor Devices* (3 rd ed.). New Jersey: John Wiley & Sons, 362-390.
- Sze, S.M. (1981). *Physics of Semiconductor Devices* 2nd ed. Willey, New York, 245-300
- Tayeb, A. H., Amini, E., Ghasemi, S., & Tajvidi, M. (2018). Cellulose nanomaterials—Binding properties and applications: A review. *Molecules*, 23(10), 2684.
- Titus, D., Samuel, J. J., & Roopan, S. (2019). Nanoparticle characterization techniques. In (pp. 303-319).

- Tung, R. (1991). Electron-transport of inhomogeneous schottky barriers. *Applied Physics Letters*, 58 (24), 2821.
- Türküz, M.C. (1997). Ark PVD Yöntemiyle TiN Kaplanmış Kesici Takımların Karakterizasyonu ve Performanslarının Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Uzun, B. B. (2005). Pirinanın İki Kademeli Pirolyzi Ve Ürünlerinin Karakterizasyonu. (Doktora Tezi). Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Vernon-Parry, K. D. (2000). Scanning electron microscopy: an introduction. *III-Vs review*, 13(4), 40-44.
- Vyskocil, J. and Musil, J. (1990). Arc Evaporation of Hard Coatings: Process and Film Properties, *Surface and Coating Technology*, 43/44, 299- 311.
- Wang, J. J., Yang, H. C., Wu, M. B., Zhang, X., & Xu, Z. K. (2017). Nanofiltration membranes with cellulose nanocrystals as an interlayer for unprecedented performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(31), 16289-16295.
- Wang, J., Wan, Y. Z., Luo, H. L., Gao, C., & Huang, Y. (2012). Immobilization of gelatin on bacterial cellulose nanofibers surface via crosslinking technique. *Materials Science and Engineering: C*, 32(3), 536-541.
- Werner, J. H., Gütter, H. H. (1991). Barrier inhomogeneities at Schottky contacts. *Journal of Applied Physics*, 69 (3), 1522-1532.
- Yıldırım, E. (2013). Znse yarıiletken ince filmlerinin karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Endüstrisi, Mersin.