





# Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

## Biyolojik Yöntem ile GO Katkılı Al/(Biyo-ZnO)/pSi Schottky Diyotların Üretimi ve Elektriksel Karakterizasyonu

 Mine KIRKBINAR <sup>a,\*</sup>,  Fatih ÇALIŞKAN <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Teknoloji Fakültesi, Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Sakarya, TÜRKİYE

\* Sorumlu yazarın e-posta adresi: mnekrkbnr@hotmail.com

DOI:10.29130/dubited.1171313

### ÖZ

Biyolojik sentez yöntemi, kimyasal ve fiziksel yöntemlerin aksine toksik kimyasallar ve yüksek enerji gerektirmediği için zararsız, düşük maliyetli ve kolay uygulanabilir bir yöntemdir. Biyolojik sentez yöntemiyle nano boyutlu metaloksitler ve metaloksit olmayan tozlar üretilebilmektedir. Metaloksitler içerisinde yer alan çinkooksit (ZnO) elektriksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle sağlık, elektronik ve yarıiletken cihazlar gibi geniş bir kullanım alanına sahiptir. ZnO birçok yöntemle üretilebileceği gibi biyolojik yöntemle de üretilebilmektedir. ZnO geniş bant aralığı, yüksek bağlanma enerjisi ve UV ışığa duyarlılığı nedeniyle elektronik ve optik sektörü için araştırmacıların ilgisini çekmektedir. ZnO film kaplamalarda hızlı elektron-deşik rekombinasyonu nedeniyle yapıya farklı malzemelerin katılmasına ile yük taşıyıcı konsantrasyonu artırılarak elektriksel özellikler geliştirilebilmektedir. Bu çalışmada biyolojik sentez yöntemi ile ZnO tozu ve Hummers metodu ile grafenoksit (GO) sentezlenmiştir. Elde edilen nihai tozlar sol jel yöntemiyle solüsyon haline getirilmiş ve silisyum altlıkların yüzeyine döndürme kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Kaplama işlemi 3000 dv/dk 30 saniyede gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan ince film kaplamalar için alüminyum (Al) omik ve doğrultucu kontaklar fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemiyle kaplanmıştır. Kaplamalar morfolojik ve kimyasal olarak alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ve X-ışını kırınım (XRD) ile karakterize edilmiştir. Kesitten alınan FESEM görüntüleri, kaplama kalınlığının ortalama 200 nm olarak elde edildiğini ve yüzey görüntüsü, homojen kaplama yapıldığını göstermektedir. EDS analizi ile yüzeyde GO'dan kaynaklanan C, O atomları ve ZnO'dan kaynaklanan Zn, O atomları tespit edilmiştir. Elektriksel karakterizasyon için karanlık ortamda Keithley 2400 cihazında  $\pm 4$  V aralığında akım-voltaj (I-V) analizi yapılmıştır. Elde edilen verilerden ideal parametrelere sahip Schottky diyotun GO katkı biyolojik sentezle üretilmiş ZnO kullanılan Al/(Biyo-ZnO:GO)/pSi diyot olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Grafenoksit, Çinkooksit, Schottky Diyotlar

## Fabrication and Electrical Characterization of GO Doped Al/(Bio-ZnO)/pSi Schottky Diodes by Green Synthesis

### ABSTRACT

The green synthesis is a harmless, low-cost and easy-to-apply method since it does not require toxic chemicals and high energy, unlike chemical and physical methods. Nano-sized metaloxides and non-metaloxide powders can be easily synthesized by green method. Zinc oxide (ZnO), which is included in metal oxides, has a wide range of uses such as biological applications, electronic and semiconductor devices due to its electrical and chemical properties. ZnO can be produced by many methods as well as by green synthesis. ZnO attracts researchers for the electronics and optics industry due to its wide band gap, high binding energy and sensitivity to UV light., Electrical properties of ZnO thin film coatings can be improved by increasing the charge carrier concentration with doping different materials to the structure because of the rapid electron-hole recombination.

In this study, The ZnO nanoparticles were synthesized by green synthesis method and the graphenoxide (GO) was synthesized by Hummers method. The final powders obtained were dissolved by the sol gel method and coated on the surface of the silicon substrates by the spin coating. The coating process was carried out at 3000 rpm in 30 seconds and then aluminum (Al) ohmic and rectifier contacts were coated by physical vapor deposition (PVD) method. The coated thin films were characterized morphologically and chemically by scanning electron microscopy (FESEM) and X-ray diffraction (XRD). The FESEM images taken from the section show that the coating thickness was obtained as an average of 200 nm and the surface image shows that homogeneous coating was made. C, O atoms originating from GO and Zn, O atoms originating from ZnO were detected on the surface by EDS analysis. For electrical characterization, the current-voltage (I-V) analysis in the range of  $\pm 4$  V was performed on a Keithley 2400 device in the dark. From the data obtained, it was determined that the Schottky diode with ideal parameters is a GO-doped (Al/(Bio-ZnO:GO)/pSi) diode by using ZnO synthesized by green method.

*Keywords: Grapheneoxide, Zincoxide, Schottky Diodes*

## I. GİRİŞ

Elektronik malzemeler arasında titanyum dioksit ( $\text{TiO}_2$ ) ve çinkooksit (ZnO) gibi metal oksitler oldukça yaygın kullanıma sahiptir. ZnO metal oksitler arasında yüksek elektron taşıyıcısına sahip olması, daha düşük oranda yük taşıyıcı rekombinasyonuna uğraması [1] ve farklı morfolojilerde (nanotel, nanarod vb.) sentezlenebilme gibi avantajlara sahiptir [2,3]. ZnO nano partiküllerinin farklı şekillerde üretilmesi materyalin elektronik performansını (güneş panellerinde ışık Emilimi, elektronik malzemelerde yük taşıyıcısının hızlı olması vb.) oldukça etkilemektedir [4,5]. ZnO oda sıcaklığında geniş bant aralığı (3,37eV), yüksek bağlanma enerjisi (60 meV), yüksek fotoelektrik aktivite gibi özellikler sergilediği için opto-elektronik cihazlarda oldukça gözde bir malzeme haline almıştır[6,7].

ZnO nano partikülleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik gibi farklı yöntemler ile üretilmektedir. Ancak fiziksel yöntemler yüksek sıcaklık girdisi gerektirdiği için enerji tüketimi fazladır. Buna ek olarak fiziksel ve kimyasal sentez yöntemlerinde toksik ve tehlikeli kimyasallar, indirgeyici ve stabilizör ajan olarak kullanıldığı için çevre kirliliğine neden olmaktadır [8,9]. Bu nedenle uzun yıllardır kullanılan fiziksel ve kimyasal metotlarda kullanılan zehirleyici materyaller yerine çevre dostu ve zararsız malzemelerin kullanımı son dönemlerde ilgi odağı haline gelmiştir. Gelişen teknoloji ile ucuz, tek adımlı, güvenli, toksik olmayan ve kolay kontrol edilebilir üretim arayışı sayesinde biyolojik sentez yöntemi gözde bir metot olmuştur. Biyolojik sentez yönteminde zararlı kimyasallar yerine tamamen çevre dostu olan bitki ekstraktları ve bakteriler kullanılmaktadır [10]. Ancak bakteri kullanıldığında ekstra bir hücre kültürüne ihtiyaç duyulmaktadır [11]. Literatürde ZnO altın yağmur sinamekisi, tesbih ağacı, papatya, zeytin yaprağı, domates gibi farklı bitki ekstraktları ile sentezlenmiştir [12,13].

ZnO geniş bant aralığı, bağlanma enerjisi ve UV ışık duyarlılığı nedeniyle elektronik malzemelerde kullanılmaktadır. Ancak ZnO'nun elektron-deşik rekombinasyonunun hızlı oluşmasına bağlı olarak sınırlı fotokatalitik özellik göstermektedir ve katkı malzemesi ile bu özelliğin geliştirilebildiği literatürde raporlanmıştır. Bu katkılardan ZnO içerisine indirgenmiş grafen oksit (rGO) katkılanarak optik özelliklerin arttığı belirtilmiştir [12]. Grafen oksit mekanik soyma, kimyasal buhar biriktirme, Hummers metodu gibi farklı yöntemler ile üretilebilmektedir. GO'nun elektronik bant aralığının olmaması ve yüksek taşıyıcı mobilitesi gibi özellikleri sayesinde, yüksek elektriksel ve optik özelliklerinden yararlanarak diyotun fotokatalitik özellikleri gelişmektedir. GO, ZnO matrisi içerisinde arayer olarak yerleşir ve GO elektron konsantrasyonunu artırarak yük taşınmasına katkıda bulunur [14,15]. GO, yüksek spesifik yüzey alanı sayesinde elektron-deşik rekombinasyonunu ve ZnO'nun aglomerasyonu (ince partiküllü tanelerin birleşerek büyük partiküller oluşturması) engellemektedir [16]. ZnO içerisine GO katkısı sol jel yöntemiyle kolaylıkla hazırlanmaktadır ve oluşturulan ZnO:GO kompoziti döndürme kaplama ile ince film olarak kolayca kaplanabilmektedir [17]. GO yapısında karboksil, epoksi ve hidroksil fonksiyonel grupları olduğu için farklı çözücülerde kolay çözülebilmektedir[18].

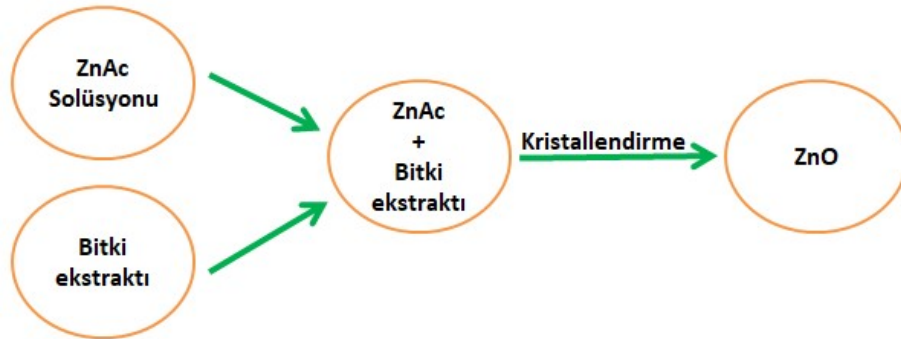
Bu çalışmada nano boyutlu ZnO partikülleri, toksik kimyasalların kullanılmadığı biyolojik yöntemle sentezlenmiştir. Katkı olarak kullanılan GO ise Hummers metodu ile sentezlenmiştir. Çalışma kapsamında GO katkılı ZnO ince filmlerin üretilmiş ve p tipi Silisyum (pSi) üzerine sol-jel döndürme ile kaplama yöntemiyle 3000 dv/dk kaplama hızında 30 s boyunca kaplanmıştır. GO katkısının etkisinin karşılaştırılabilmesi için sadece biyolojik olarak sentezlenen ZnO partiküllerinin kaplandığı bir numune daha (Al/(Biyo-ZnO)/pSi) üretilmiştir. Her iki numunedeki diyet oluşumu ve elektriksel ölçümlerin gerçekleştirilmesi için Al omik ve doğrultucu kontaklar PVD yöntemiyle kaplanmıştır. Kaplanan ince filmler; morfolojik, kimyasal ve elektriksel olarak karakterize edilmiştir.

## **II. MATERYAL VE METOT**

Çalışmalarda ZnO üretimi için öncül malzeme olarak %99 saflıkta çinko asetat dihidrat (ZnAc) ( $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ ), çözücü olarak etanol ( $C_2H_6O$ ) biyolojik sentezde indirgeyici ajan olarak ise ıhlamur bitkisi tercih edilmiş ve GO üretimi için ise nitrik asit ( $HNO_3$ ), sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ), potasyum permanganat ( $KMnO_4$ ), hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) kullanılmıştır. Gerçekleştirilen tüm aşamalarda temizlik işlemleri için saf su ve etil alkol kullanılmıştır. Kaplamalarda kullanılan Silisyum altlık; 100 oryantasyonunda, 1-10  $\Omega$  öz dirence sahip, 380  $\mu m$  kalınlığındadır.

### **A. BİYOLOJİK SENTEZ YÖNTEMİYLE ZnO NPs SENTEZLENMESİ**

ZnO nano partiküllerin biyolojik sentezi için; 0,3 M ZnAc, 60 ml etanol içerisine eklenmiş ve oda sıcaklığında 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Farklı bir beherde 40 ml etanol ve 4 gr kurutulmuş ve temizlenmiş ıhlamur oda sıcaklığında yarım saat karıştırılmıştır. Elde edilen bitki özütü ilk önce filtrelenmiş ve santrifüj edilerek 3 kez saf su ile yıkanmıştır. Hazırlanan bitki özütü ZnAc solüsyonuna damla damla olarak eklenmiştir. Stabilizer olarak eklenen bitki özütü sayesinde ZnO partiküllerinin solüsyonda çökmesi engellenmiş ve karboksil grubu bağlanmıştır. Nihai solüsyon 40 °C’de 1 saat karıştırılmıştır. Hazırlanan solüsyon kayıkçıklara aktararak 500 °C’de 2 saat ısıtılma tabii tutulmuş ve yapıda bulunan organik uçucular uzaklaştırılmış ve  $Zn(OH)_2$  yapısı kalsine edilerek yapıdaki su uzaklaştırıldıktan sonra ZnO tozları kristallenmiştir.



*Şekil 1. Biyolojik sentez yöntemiyle ZnO tozunun üretimine ait şematik gösterimi.*

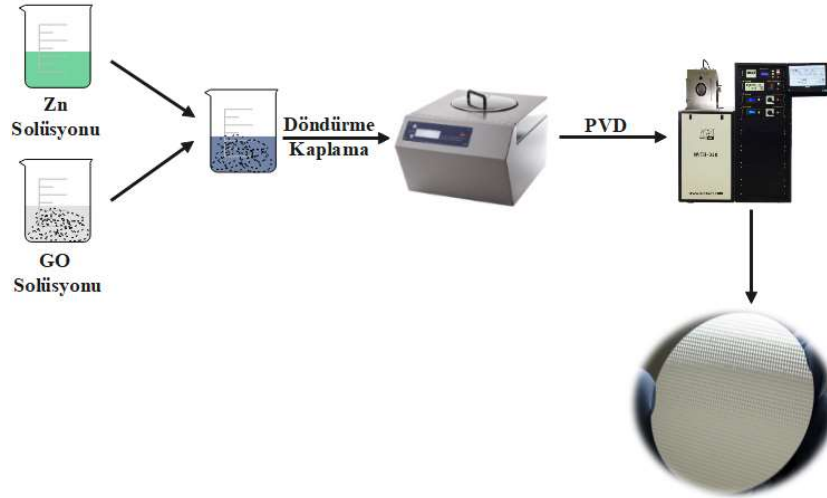
### **B. HUMMERS METODU İLE GRAFENOKSİT (GO) SENTEZLENMESİ**

Ön işlem için 1 gr pulcuklu grafit 1:3 (hacimce) oranında sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) ve nitrik asit ( $HNO_3$ ) çözeltisinde 2 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Daha sonra saf su ile yıkanmış ve pH'ı düşürülerek 800 °C’de 2 dakika ön işleme tabii tutulmuştur. Hazırlanan ön işlem görmüş grafit 0,5 gram  $NaNO_3$  eklenerek sülfürik asit içerisinde 1 saat karıştırılmıştır. Hazırlanan karışım buz banyosuna alınarak 0

°C’de 3 gr potasyum permanganat (KMnO<sub>4</sub>) eklenerek karıştırılmış ve hazırlanan bu karışım buz banyosundan çıkarılarak 35 °C’de 1 saat jel (macun) kıvamına getirilmiştir. Daha sonra saf su eklenerek seyreltme işlemi yapılmıştır. Oluşan ekzotermik reaksiyonun devam etmesi için sıcaklık 98 °C’ye getirilmiştir. Devamında ise 140 ml saf su ve %2 hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) eklenerek oda sıcaklığında 2.5 saat karıştırılmıştır. Çözelti filtrelenip 90 ml HCl (%30) çözeltisi ile yıkanmıştır. Daha sonra pH’ın nötr olması için saf su ile yıkanmış ve etüv fırında kurutulmuştur.

### C. Al/Biyo-ZnO:GO/p-Si SCHOTTKY DİYOTLARIN ÜRETİMİ

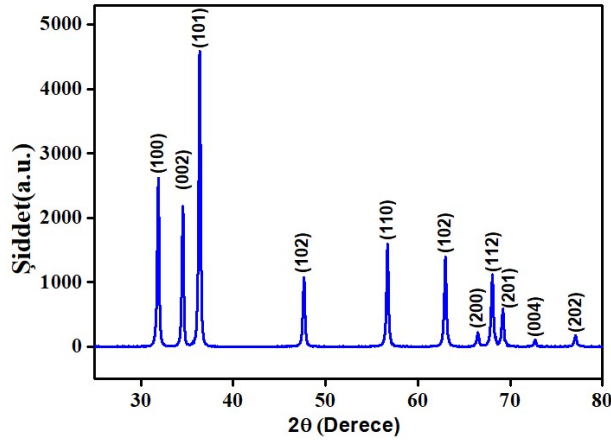
ZnO:GO kaplama solüsyonunun hazırlanması için; ilk olarak biyolojik olarak sentezlenen ZnO tozundan 0,4 molar alınarak 30 ml etanol içerisine eklenmiş ve 50 °C’de 1 saat karıştırılmıştır. Daha sonra Hummers metoyla üretilen 0,2 gram grafit oksit yapısının Van der Waals bağlarının kopararak GO eldesi için etanol içerisinde 1 saat ultrasonik işlem yapılmıştır ve ayrı ayrı ZnO ve GO solüsyonları elde edilmiştir. Hazırlanan iki nihai solüsyon birleştirilerek oda sıcaklığında 1 saat karıştırılmıştır ve kaplanacak olan ZnO:GO çözeltisi elde edilmiştir. Kaplamadan önce p tipi silisyum altlığın yüzeyinde bulunan oksit tabakası alkol ve asit bazlı çözücülerle kaldırılmış ve standart temizleme işlemine tabi tutulmuştur. Nihai solüsyon (ZnO:GO) döndürme kaplama yöntemiyle 3000 devir/dk kaplama hızında 30 s boyunca silisyum altlık yüzeyine kaplanmıştır. Bu kaplama işlemi 5 kez tekrar edilmiştir. Hazırlanan diyot 500 °C’de 1 saat tavlannmıştır. Elde edilen diyotların elektriksel olarak karakterize edilebilmesi amacıyla Al nokta omik ve doğrultucu kontaklar(, 150 nm kalınlıkta PVD yöntemiyle kaplanmıştır. Tüm bu üretim prosesinin şematik görünümü Şekil 2’de gösterilmiştir.



Şekil 2. Al/Biyo-ZnO:GO/pSi Shottky diyotlarının üretimine ait şematik gösterim.

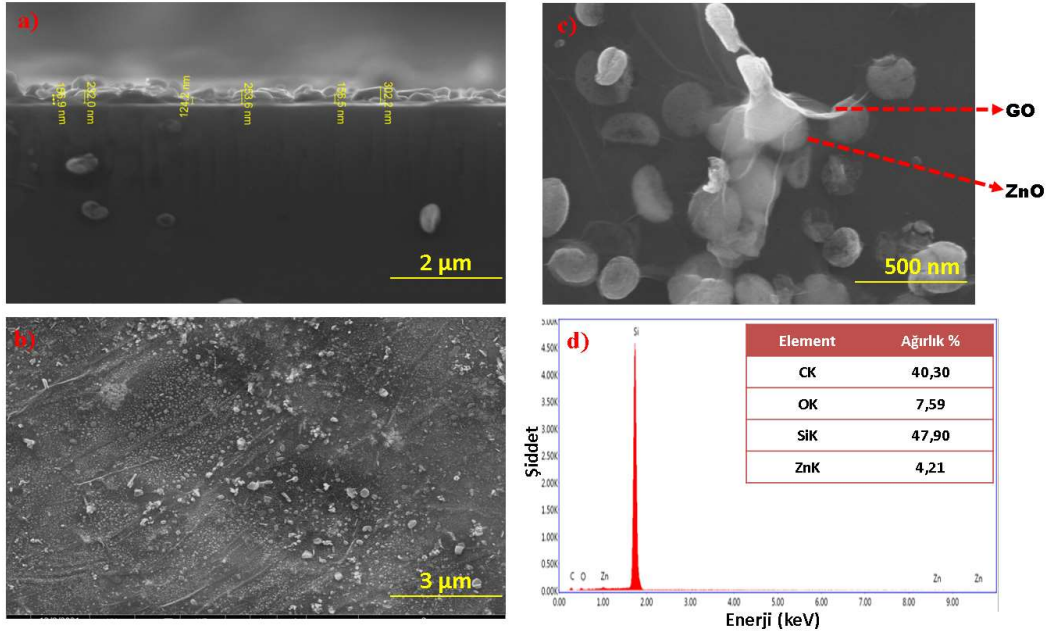
## 3.BULGULAR VE TARTIŞMA

Biyolojik yöntemle sentezlenen GO katkılı ZnO ince filmler Rigaku marka XRD cihazında  $2\theta = 20-80^\circ$  aralığında çekilmiş ve Şekil 3’te elde edilen analiz sonucu paylaşılmıştır. XRD analizindeki pikler;  $31.70^\circ$ ,  $34.38^\circ$ ,  $36.19^\circ$ ,  $47.62^\circ$ ,  $56.49^\circ$ ,  $62.88^\circ$ ,  $66.18^\circ$ ,  $67.92^\circ$ ,  $68.99^\circ$ ,  $73.64^\circ$  ve düzlemler 100, 002, 101, 102, 110, 102, 200, 112, 201, 004, 202 şeklindedir. Verilen XRD pikleri incelendiğinde yapının ZnO’nun üç formundan birisi olan hegzagonal wurtzite formuna ait olduğu gözlemlenmektedir. GO pikleri ise belirgin bir şekilde gözlemlenmemiştir. ZnO nano yapısının yüksek dereede kristalin olduğu ve katılan GO’in kristallığı bozmadığı gözlemlenmektedir[14]. Ayrıca yapıda empürite varlığı gözlemlenmemektedir.



Şekil 3. Biyolojik sentez yöntemiyle üretilen ZnO:GO ince filmlere ait XRD sonucu.

ZnO:GO kaplanan atıkların kesit ve yüzey görüntüleri ile elementel analizi (EDS) Şekil 4'te paylaşılmıştır. Elde edilen FESEM görüntüleri incelendiğinde silisyum yüzeyine GO katkılı ZnO ince film kaplamalar başarıyla gerçekleşmiştir.



Şekil 4. ZnO:GO diyetlerinin FESEM görüntüleri (a)Kesit (b)Yüzey (c)500 nm yüzey görüntüsü (d)EDS.

Şekil 4 a'da verilen kesit görüntüsü incelendiğinde ortalama kaplama kalınlığının 200 nm olduğu belirlenmiştir. Yüzeyde kaplamanın değişen kalınlığı ince film kaplamaların döndürme kaplama yöntemiyle yapılmasından kaynaklanmaktadır. Yöntemde oluşan merkezkaç kuvveti nedeniyle solüsyon altlıkların kenar bölgelerinde daha kolay kaplanarak büyümektedir. Şekil 4b'de verilen yüzey görüntüleri incelendiğinde silisyum altlıkların yüzeyine kaplamanın gerçekleştiği gözlemlenmektedir. Şekil 4 c'de verilen FESEM görüntüsü incelendiğinde yüzeyde beyaz olarak gözlemlenen küresel benzeri yapılar çinkooksittir. GO'nun ZnO tozlarının yüzeyinde büyüdüğü gözlemlenmektedir.

Küresel forma benzeyen ZnO nano tozlarının yüzeyi incecik bir GO tabakası ile kaplanmıştır. Bir küre formun farklı bir malzeme tarafından çevrelenmesi ile oluşan yumurta kabuk modeli vardır. ZnO partiküllerinin GO yapısı tarafından sarmalanması ile oluşan bu yapı, yumurta kabuk modeli olarak adlandırılabilir. Verilen EDS analizine ait tablodaki değerler grafen tabakasının bulunduğu yumurtanın kabuk olarak adlandırılan bölgelerinden alınmıştır. EDS analizi incelendiğinde ise altlıktan gelen Si piki, GO nedeniyle C piki ve ZnO'ya ait Zn piki tespit edilmiştir. Ayrıca hem ZnO hem de GO'dan kaynaklanan O piki de göze çarpmaktadır. Kaplama kalınlığının nano boyutta olması nedeniyle Si pikinin şiddeti yüksek çıktığı düşünülmüştür.

Elektriksel ölçümler için Al omik ve doğrultucu kontaklar PVD yöntemiyle 22 Å/s kaplama hızında yaklaşık 150 nm kalınlık olacak şekilde kaplanmış ve sonrasında Al kontaklar azot ortamında 200 °C'de yaklaşık 5 dakika boyunca tavlansmıştır.

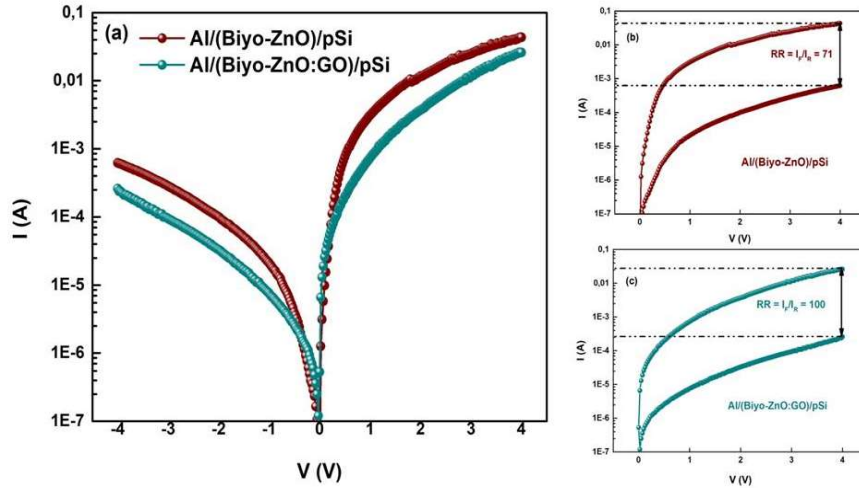
Hazırlanan foto-diyotların elektriksel karakterizasyonu için akım-voltaj (I-V) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ters doyum akımı ile pozitif bölge akımı arasındaki farkın daha iyi anlaşılması için standart diyot akım eğrisinin yerine mutlak değerde ve yarı-logaritmik ölçekte Şekil 5a'da gösterilmiştir. Termiyonik emisyon (TE) teorisine göre hesaplamalar yapılmıştır ve diyot denklemi denklem 1'de verilmiştir.

$$I = I_0 \cdot \left[ \exp\left(\frac{q \cdot V}{n \cdot k \cdot T}\right) - 1 \right] \quad (1)$$

Burada;  $I_0$  ters doyum akımı,  $q$  taşıyıcı elektron yükü,  $n$  idealite faktörü,  $V$  diyot üzerine düşen gerilim,  $k$  Boltzmann sabiti  $T$  mutlak sıcaklıktır [19]. İdeal bir Shottky diyotta yarıiletkenle kaplanan kontakın omik davranması beklenmektedir. Yani bu kısımda ters doyum akımının sıfıra yakın olması gerekmektedir [20]. Pozitif bölge akımı ile ters doyum akımı arasındaki farkın artması da diyotun doğrultma oranının artması ve ideale yaklaşması anlamına gelmektedir. Denklemden yer alan  $n$  değeri ise idealite faktörünü ifade etmektedir. İdealite faktörünün 1'e yakın olması ideal bir diyot için beklenen durumdur. İdealite faktörü ( $n$ ), diyodun ideal özelliklerden sapmasını gösteren boyutsuz bir parametredir [21]. TE teorisine göre aşağıda yer alan denklem 2'den idealite faktörü hesaplanabilir.

$$\frac{dV}{d \ln I} \cdot \frac{q}{k \cdot T} = n \quad (2)$$

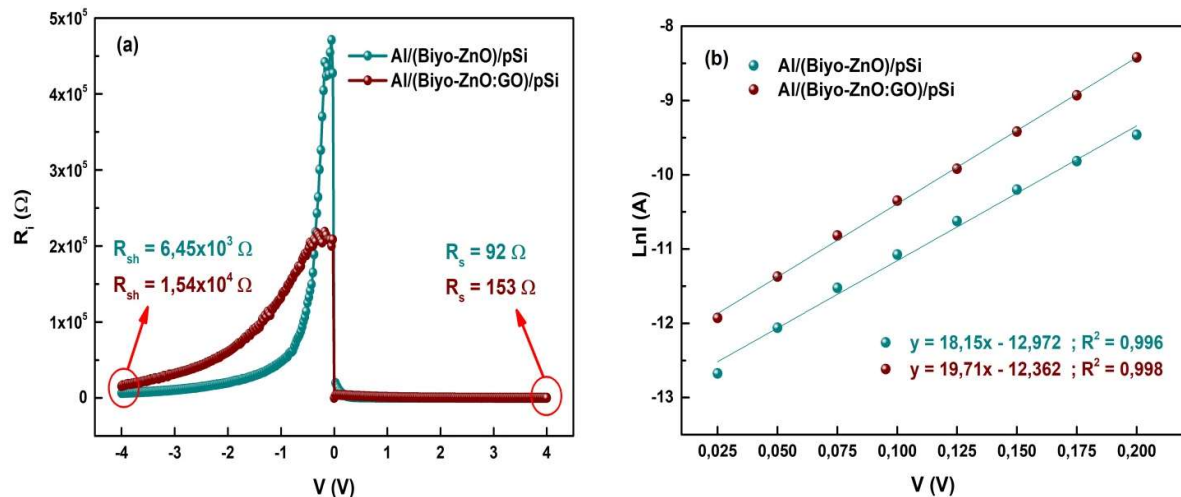
Şekil 5b ve 5c'de ise her iki numune için doğrultma oranları ( $RR = I_F / I_R$ ) daha yakından gösterilmiştir. Parantez içerisinde yer alan  $RR$  doğrultma oranı,  $I_F$  pozitif bölge akımı,  $I_R$  ters bölge akımını ifade etmektedir. Al/(Biyo-ZnO)/pSi numunesi için bu değer 71 olarak hesaplanırken, GO katkılı Al/(Biyo-ZnO:GO)/pSi numunesi için 100 olarak hesaplanmıştır. Buradan da görüleceği üzere GO katkısı ile doğrultma oranı olumlu etkilenmiştir.



**Şekil 5.** Numunelerin elektriksel performansı a) I-V eğrileri, b) Al/(Biyo-ZnO)/pSi doğrultma oranı, c) Al/(Biyo-ZnO:GO)/pSi doğrultma oranı.

Seri direnç ve şönt direncindeki değişim, I-V eğrilerinin  $\pm 4$  V gerilimdeki akım değerlerinden faydalanılarak Ohm Kanunu'na ( $V=I.R$ ) göre hesaplanmış ve Şekil 6'da  $R_i$ -V grafiği ile gösterilmiştir. Grafikten de görüleceği üzere Al/(Biyo-ZnO)/pSi numunesi için  $R_s$  değeri  $0,092$  k $\Omega$  ve  $R_{sh}$  değeri ise  $6,45$  k $\Omega$  olarak hesaplanırken, GO katkılı Al/(Biyo-ZnO:GO)/pSi numunesi için  $R_s$  değeri  $0,153$  k $\Omega$  ve  $R_{sh}$  değeri  $15,4$  k $\Omega$  olarak hesaplanmıştır. GO katkısıyla numunede şönt direncinin artışına bağlı olarak kaçak akımın azaldığı görülmektedir.

Şekil 6b'de ise I-V grafiğinin pozitif bölgesinin lineer kısmından yararlanılarak oluşturulan  $\ln I$ -V grafiği verilmiştir. Grafiğin eğimi denklem 2'den görüleceği üzere " $nkT/q$ " değerini vermektedir. Buradan hesaplanan idealite faktörleri Al/(Biyo-ZnO)/pSi numunesi için  $2,13$  ve GO katkılı Al/(Biyo-ZnO:GO)/pSi numunesi için  $1,96$  olarak hesaplanmıştır. GO katkısıyla numunelere ideal duruma daha fazla yaklaşmıştır. Tüketme bölgesindeki taşıyıcı rekombinasyonu ve tünelleme etkisi nedeniyle artan akım, idealite faktörünün yüksek olmasının diğer sebepleridir [22-25].



**Şekil 6.** a)  $R_s$  ve  $R_{sh}$ 'nin değişimi, b)  $\ln I$ -V grafiği

Diyotların I-V karakteristiği kaplamanın homojenliği, arayüzey kalitesi, arayüzeyin dielektrik geçirgenliği vb. durumlarından oldukça etkilenmektedir [26]. Bu kısma kadar elde edilen sonuçlardan

Al/(Biyo-ZnO:GO)/pSi diyotun elektriksel olarak daha iyi bir performans gösterdiği söylenebilir. Numunelere ait elde edilen temel diyot parametreleri ile sonuçlar Tablo 1’de verilmiştir.

**Tablo 1.** GO katkılı ve katkısız numenelere ait elde edilen bazı diyot parametrelerine ait sonuçlar.

Numune	İdealite Faktörü, n	Bariyer Yüksekliği, $\Phi_b$ (eV)	Seri Direnç, $R_s$ (k $\Omega$ )	Şönt Direnci, $R_{sh}$ (k $\Omega$ )
Al/(Biyo-ZnO)/pSi	2,13	0,61	0,092	6,45
Al/(Biyo-ZnO:GO)/pSi	1,96	0,58	0,153	15,4

Hem  $\Phi_b$  hem de  $R_s$  değerini belirlemek için uygulanan bir diğer yöntem ise Norde yöntemidir. Norde'a göre, I-V grafiği ara ön gerilim için belirgin bir doğrusal davranışa sahip olmadığında, bunların TE teorisinden elde edilen değerleri sorgulanabilir hale gelir. Bu nedenle ideal olmayan durumlar için değiştirilmiş Norde fonksiyonu (Denklem 3) aşağıdaki gibi tanımlanır [27];

$$F(V; \alpha) = \frac{V}{\alpha} - \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I(V)}{AA^*T^2}\right) \quad (3)$$

Denklem 3’te yer alan A kontak alanı,  $A^*$  Richardson sabiti,  $\alpha$  idealite faktöründen büyük bir tamsayıdır. Norde'a göre,  $F(V; \alpha)$  - V çizimi, I-V grafiği,  $R_s$  ve arayüzey katmanının etkileri nedeniyle doğrusallıktan sapmaya başladığında minimum verir. Bu durumda hem  $\Phi_b$  hem de  $R_s$  değeri, sırasıyla aşağıda verildiği gibi  $F_{min}$  minimum değeri ve bu minimum noktaya karşılık gelen voltaj ve akım kullanılarak hesaplanabilir:

$$\Phi_b = F_{min}(V; \alpha) + \left(\frac{\alpha-n}{n}\right)\left(\frac{V_{min}}{\alpha} - \frac{kT}{q}\right) \quad (4)$$

$$R_s = \frac{kT(\alpha-n)}{qI_{min}} \quad (5)$$

Şekil 7a'da açıkça görülebileceği gibi,  $F(V)$ -V eğrisinin minimum noktası karanlıkta iki tip Shottky diyot için farklı bir minimum noktaya sahiptir. Böylece,  $\Phi_b$  ve  $R_s$  değeri Denklem 4 ve 5 kullanılarak sırasıyla Al/(Biyo-ZnO)/pSi numunesi için 0,59 eV ve 0,560 k $\Omega$ , Al/(Biyo-ZnO:GO)/pSi numunesi için ise 0,62 eV ve 0,840 k $\Omega$  olarak hesaplanmıştır. Bu  $\Phi_b$  ve  $R_s$  değerleri de Tablo 1'de verilmiştir. Hesaplanan bu parametrelerde gözlenen bazı farklılıklar, TE teorisi ve Norde fonksiyonuna bağlı gerilimin ve yöntemin doğasının sonucudur.

Arayüzey durum yoğunluğu ( $N_{ss}$ ), iletim mekanizması hakkında bilgiler veren çok önemli bir diğer göstergedir. Arayüzeyde yer alan elektronların iletimini engelleyecek tuzakların yoğunluğu anlamına gelmektedir. Bu tuzaklar aracılığıyla daha yüksek n değerine ve tünellemeye yol açmaktadır. Çünkü bir rekombinasyon merkezi görevi görürler ve bu nedenle elektrik alan, ışık şiddeti ve sıcaklık etkileri altında herhangi bir elektronu yakalayıp serbest bırakabilirler [28-30].  $N_{ss}$  değerleri yeniden düzenlenmiş Denklem 6’dan hesaplanabilir [29]:

$$N_{ss} = \frac{1}{q} \left[ \frac{\epsilon_i}{\delta} (n(V) - 1) - \frac{\epsilon_s}{W_D} \right] \quad (6)$$

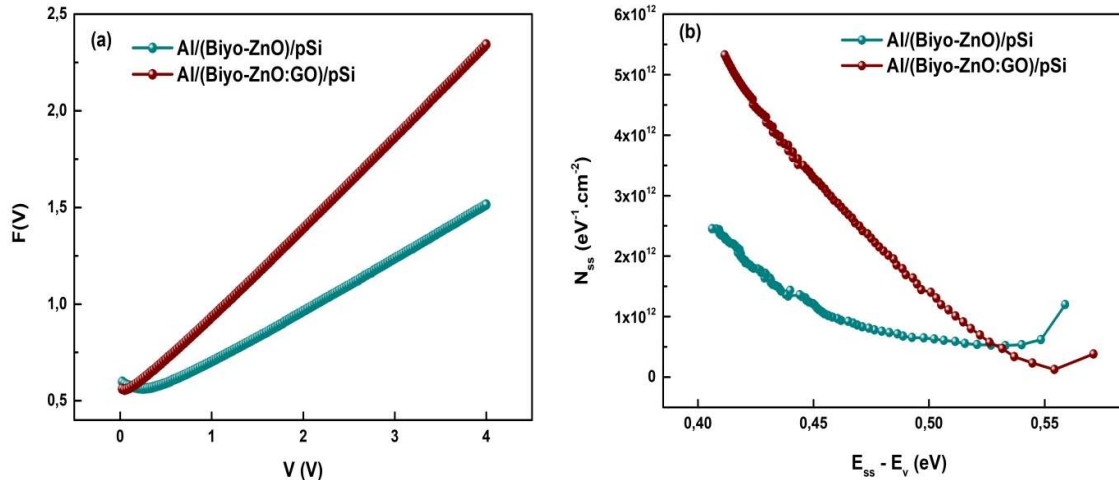
Denklemde;  $\epsilon_s$  iletkenin dielektrik geçirgenliği,  $\epsilon_i$  arayüzeyin dielektrik geçirgenliği,  $W_D$  depleyasyon bölgesinin derinliğini ve  $\delta$  ise arayüzey tabakasının kalınlığını ifade etmektedir.



P-tipi yarıiletkenlerde arayüzey durumlarının enerjisi ( $E_{ss}$ ) ve valans bant kenarının enerjisi ( $E_v$ ) arasındaki fark ise Card ve Rhoderick tarafından geliştirilen, Denklem 7 ile hesaplanmaktadır [29, 31]:

$$E_{ss} - E_v = q(\Phi_e - V) \quad (7)$$

Şekil 7b’de arayüzey durum yoğunluklarına ait ( $N_{ss} - (E_{ss}-E_v)$ ) grafik verilmiştir. Arayüzey durumları, Si'nin yasaklı bant aralığında arayüz tabakası ve yarı iletken arasında özel bir dağılımına bağlı olarak neredeyse U şekli davranışı göstermiştir. Genellikle Si'nin ortasından değerlik bandının altına doğru üstel olarak artmaktadır. GO katkısıyla grafiğin minimum noktasına kadar  $N_{ss}$  değerleri artarken minimum noktayı geçtikten sonra düşüş gözlemlenmektedir. Diğer bir deyişle, FESEM görüntülerinde gösterilen GO katkısıyla etkilenen tane dağılımı ve morfolojisi nedeniyle numuneler daha yüksek arayüz durumlarına sahipken arayüzey durum enerjisi ile valans bandı enerji seviyesi arasındaki fark GO katkısıyla düşmüştür [31, 32].



Şekil 7. a) Norde eğrileri, b)  $N_{ss} - (E_{ss}-E_v)$  grafiği.

Arayüzey durum yoğunluklarına ait maksimum ve minimum  $N_{ss}$  değerleri ile  $E_{ss}-E_v$  değerleri Tablo 2’de paylaşılmıştır.

Tablo 2. Üretilen Schottky diyotların arayüzey durum yoğunluklarının karşılaştırılması.

Numune	$N_{ss}$ ( $eV^{-1}.cm^{-2}$ ) Card-Roderick		$E_{ss} - E_v$ (eV)	
	Minimum	Maksimum	Minimum	Maksimum
Al/(Biyo-ZnO)/pSi	$5,22 \times 10^{11}$	$2,45 \times 10^{12}$	0,40	0,56
Al/(Biyo-ZnO:GO)/pSi	$1,25 \times 10^{11}$	$5,32 \times 10^{12}$	0,42	0,57

## IV. SONUÇ

Çalışmada, Al/ZnO/pSi (MOS) tipi Schottky diyotların üretiminde yeni bir yaklaşım olarak biyolojik yöntemle üretilen ZnO tozlarının bu tip yarıiletken cihazlarda kullanımı ve GO’nun elektriksel özelliklere etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Üretilen diyotlar kimyasal,

morfolojik ve elektriksel olarak ele alınmıştır. XRD analizi ile faz karakterizasyonu yapılmış baskın piklerin ZnO'ya ait hegzagonal wurtzite fazına ait pikler olduğu anlaşılmıştır. GO varlığı ise EDS analizinde C atomunun varlığıyla kanıtlanmıştır. FESEM analizinde hem yüzey hem kesit görüntüleri alınmıştır. Yan kesit görüntüleri incelendiğinde ortalama 200 nm kalınlığında bir kaplama elde edildiği gözlemlenmiştir. Döndürme kaplama yönteminde oluşan merkez-kaç kuvveti nedeniyle, kaplamaların homojenliğinin sağlanmasının zor olduğu görülmektedir. Yüzey kesit görüntüsü incelendiğinde GO tabakalarının ZnO tanelerinin yüzeyinde büyüdüğü gözlemlenmektedir. Numunelerin elektriksel karakterizasyonu için I-V analizleri yapılmış ve buna bağlı temel diyot parametreleri hesaplanmıştır. Al/(Biyo-ZnO)/pSi numunesinde  $R_R$ ,  $n$ ,  $\Phi_b$ ,  $R_s$  ve  $R_{sh}$  değerleri sırasıyla 71, 2,13, 0,61 eV, 0,092 k $\Omega$  ve 6,45 k $\Omega$ , GO katkılı Al/(Biyo-ZnO:GO)/pSi numunesinde ise 100, 1,96, 0,58 eV, 0,153 k $\Omega$  ve 15,4 k $\Omega$  olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar biyolojik sentez ile üretilen tozların yarıiletken cihazlarda kullanılabilirliğini ve GO'nun da elektriksel performansı olumlu etkilediğini göstermektedir. Ara yüzey durum yoğunlukları incelendiğinde ise Al/(Biyo-ZnO)/pSi numunesinde  $(0,52-2,45) \times 10^{12}$  eV<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup> iken, Al/(Biyo-ZnO:GO)/pSi numunesinde  $(0,125-5,32) \times 10^{12}$  eV<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup> olarak hesaplanmıştır. Grafiğin minimum noktası ve sonrasında GO katkısıyla arayüzey durum yoğunluğu azalmış ve arayüzey durumlarının enerji seviyesi ile valans bandındaki enerji seviyesi (minimum noktada) farkı daha azdır. Bu da iletimi olumlu etkilemekte ve  $\Phi_b$ 'i düşürmektedir. Sonuçlar, Al/ZnO/pSi (MOS) tipi Schottky diyotların üretiminde yeni bir yaklaşım olarak biyolojik yönteminin olumlu olduğunu ve GO katkısının performansı iyileştirdiğini göstermektedir. Elde edilen arayüzeyler ve uygulanan yöntem opto-elektronik cihazlarda kullanım için umut vadedicidir.

**TEŞEKKÜR:** Bu çalışma Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir (Proje no: 048-2021).

## **V. KAYNAKLAR**

- [1] T. Ling, J-G. Song, X-Y Chen, J. Yang, S-Z. Qiao, X-W. Du, " Comparison of ZnO and TiO 2 nanowires for photoanode of dye-sensitized solar cells" *J Alloy Comp*, vol. 546, pp. 307-313, 2013.
- [2] S. Akir, A. Barras, Y. Coffinier, M. Bououdina, R. Boukherroub, AD. Omrani, "Eco-friendly synthesis of ZnO nanoparticles with different morphologies and their visible light photocatalytic performance for the degradation of Rhodamine B." *Ceram International*, vol. 42, pp. 10259-10265, 2016.
- [3] L. Yan, W. Zhao, Z. Liu, "1D ZnO/BiVO4 heterojunction photoanode for efficient photoelectrochemical water splitting" *Dalton Transactions*, vol. 45, pp. 11346-11352, 2016.
- [4] C. Yang, Q. Li, L. Tang, A. Bai, H. Song, Y. Yu, "Monodispersed colloidal zinc oxide nanospheres with various size scales: synthesis, formation mechanism, and enhanced photocatalytic activity" *J Mater Sci*, vol. 51, pp. 5445-5559, 2016.
- [5] X. Zhan, F. Chen, Z. Salcic, CC. Wong, W. Gao, "Synthesis of ZnO submicron spheres by a two-stage solution method" *Appl Nanosci*, vol. 2, pp. 63-70, 2012.
- [6] A. Yousef, N.A. Barakat, T. Amna, A.R. Unnithan, S. S. Al- Deyab, & Kim, H. Y., "Influence of CdO-doping on the photoluminescence properties of ZnO nanofibers: Effective visible light photocatalyst for waste water treatment", *Journal of Luminescence*, vol.132, pp. 1668-1677, 2012.
- [7] Ni M, Leung MKH, Leung DYC, Sumathy K., "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO2 for hydrogen production", *Renew Sustain Energy Rev*, vol. 11, pp. 401-425, 2007.

- [8] B. Ajitha, Y.A.K. Reddy, P.S. Reddy, "Biosynthesis of silver nanoparticles using *Momordica charantia* leaf broth: Evaluation of their innate antimicrobial and catalytic activities" *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, vol. 146, pp. 1-9, 2014.
- [9] M. Harshiny, C.N. Iswarya, M. Matheswaran, "Biogenic synthesis of iron nanoparticles using *Amaranthus dubius* leaf extract as a reducing agent" *Powder Technology*, vol. 286, pp. 744-749, 2015.
- [10] S. Nagarajan, K.A. Kuppasamy, "Extracellular synthesis of zinc oxide nanoparticle using seaweeds of gulf of Mannar, India" *Journal of Nanobiotechnology*, vol. 11, pp. 39-49, 2013.
- [11] S.M. Pourmortazavi, M. Taghdiri, V. Makari, M. Rahimi-Nasrabadi, "Procedure optimization for green synthesis of silver nanoparticles by aqueous extract of *Eucalyptus oleosa*" *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 136, pp. 1249-1254, 2015.
- [12] M. Naseer, U. Aslam, B. Khalid, B. Chen, "Green route to synthesize Zinc Oxide Nanoparticles using leaf extracts of *Cassia fistula* and *Melia azadarach* and their antibacterial potential" *Nature*, 2020.
- [13] S. O.Ogunyemi, Y. Abdallaha, M. Zhanga, H. Fouad, X. Honga, E. Ibrahima, Md. M. I. Masuma, A. Hossaina, J. Moc and B. Lia "Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using different plant extracts and their antibacterial activity against *Xanthomonas oryzae* pv. *Oryza*" *Cells, Nanomedicine, And Biotechnology*, vol. 47, pp. 341-352, 2019.
- [14] R. Paul, R.N. Gayen, S. Biswas, S.V. Bhat, R. Bhunia, "Enhanced UV detection by transparent graphene oxide/ZnO composite thin films" *RSC Adv.* vol. 6, pp. 61661-61672, 2016.
- [15] R.N. Gayen, R. Paul, "Nanocrystalline Zn<sub>1-x</sub>MnxO thin film based transparent Schottky diodes" *Thin Solid*, vol. 605, pp. 248-256, 2016.
- [16] A.A. Dubale, W-N. Su, A.G. Tamirat, C-J. Pan, B.A. Aragaw, H-M. Chen, et al., "The synergetic effect of graphene on Cu<sub>2</sub>O nanowire arrays as a highly efficient hydrogen evolution hotocathode in water splitting" *J Mater Chem A*, vol. 2, pp. 18383-18397, 2014.
- [17] A. Hendi, "Electrical and photoresponse properties of graphene oxide:ZnO/Si photodiodes" *J Alloys and Compounds*, vol. 647, pp. 259-264, 2015.
- [18] V.S. Kindalkar, K.M. Sandeep, K. Kumara, S.M. Dharmaprasadh, "Sol-gel synthesized spin coated GO: ZnO composite thin films: optical, structural and electrical studies" *Materials Research Express*, vol. 6, pp. 096435, 2019.
- [19] M. Ghorbani, H. Abdizadeh, M. Taheri, M.R. Golobostanfard, "Enhanced photoelectrochemical water splitting in hierarchical porous ZnO/Reduced graphene oxide nanocomposite synthesized by sol-gel method", *Hydrogen Energy*, vol:43, pp. 7754-7763.
- [20] Demir Ersöz, G., "Investigation on UV Photoresponsivity of main electrical properties of Au/CuO-PVA/n-Si MPS type Schottky Barrier Diodes (SBDs)", *Physica B: Physics of Condensed Matter*, vol. 604, pp. 157-168, 2021.
- [21] N. Yıldırım, E. Durumlu, "Ag/Azure A /n-Si Schottky diyotun elektriksel ve fotovoltaik özelliklerinin araştırılması" *Tr. J. Nature Sci.*, vol. 6, s.1, 2017.

- [22] S. Mridha, M. Dutta, Durga Basak, “Photoresponse of n-ZnO/p-Si heterojunction towards ultraviolet/visible lights: thickness dependent behavior” *Mater Sci: Mater Electron*, vol. 20, pp. 376–379, 2009.
- [23] H. Sun, Qi-F. Zhang, Jin-Lei Wu, “Electroluminescence from ZnO nanorods with an n-ZnO/p-Si heterojunction structure” *Nanotechnology*, vol. 17, pp. 2271–2274, 2006.
- [24] N. Zebbar, Y. Kheireddine, K. Mokeddem, A. Hafdallah, M. Kechouane, M. S.Aida, “Structural, optical and electrical properties of n-ZnO/p-Si heterojunction prepared by ultrasonic spray” *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 14, pp. 229–234, 2011.
- [25] S. Sharma, C. Periasamy, “A study on the electrical characteristic of n-ZnO/p-Si heterojunction diode prepared by vacuum coating technique” *Superlattices and Microstructures*, vol. 73, pp.12-21, 2014.
- [26] G. Demir Ersöz, “Au/pSi, Au/PVA/pSi, Au/PVA:Gr/pSi Schottky bariyer diyotların üretimi ve temel elektriksel özelliklerinin incelenmesi”, *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, vol 11, pp. 157-168, 2021.
- [27] W. Chebil, A. Gokarna, A. Fouzri, N. Hamdaoui, K. Nomenyo, G. Lerondel, “Study of the growth time effect on the structural, morphological and electrical characteristics of ZnO/p-Si heterojunction diodes grown by sol-gel assisted chemical bath deposition method” *J Alloys and Compounds*, vol. 771, pp. 448-455, 2019.
- [28] H.C. Card, E.H. Rhoderick, “Studies of tunnel MOS diodes I. Interface effects in silicon Schottky diodes” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 4, pp. 1589–1601, 1971.
- [29] N. Soylu Koc, S.P. Altintas, M. Gokcen, M. Dogruer, C. Altug, A. Varilci, “Current-Voltage Characteristics of Nano Whisker ZnO/Si Heterojunction Under UV Exposition” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 342, pp. 113618, 2022.
- [30] D. Konios, M. Stylianakis, E. Stratakis, E. Kymakis, “Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 430, pp. 108-112, 2014.
- [31] J. Farazin, M. S. Asi, G. Pirgholi-Givi, S.A. Delbari, A.S. Namini, Ş. Altındal, Y. Azizi-Kalandaragh, “Effect of (Co-TeO<sub>2</sub> – doped polyvinylpyrrolidone) organic interlayer on the electrophysical characteristic of Al/p-Si (MS) structures” *Journal of Material Science: Material in Electronics*, vol. 32, pp. 21909-21922, 2021.
- [32] Ş. Altındal, A. Barkhordari, G. Pirgholi-Givi, M. Ulusoy, H. Mashayekhi, S. Ozcelik, Y. Azizi-Kalandaragh, “Comparison of the electrical and impedance properties of Au/(ZnOMn:PVP)/n-Si (MPS) type Schottky-diodes (SDs) before and after gamma-irradiation” *Physica Scripta*, vol. 96, pp. 125881,2021.