

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANA BİLİM DALI**



GZO İNCE FİLMLEİN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

SENEM KAYRAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Sibel GÖKDEN (Tez Danışmanı)
Prof. Dr. Ali TEKE
Prof. Dr. Orhan GÜRLER**

BALIKESİR, TEMMUZ - 2020

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “GZO İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı tezde;

- Tüm bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Kullanılan veriler ve sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Tüm bilgi ve sonuçları bilimsel araştırma ve etik ilkelere uygun şekilde sunduğumu,
- Yararlandığım eserlere atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,

beyan eder, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Senem KAYRAL

(imza)

ÖZET

GZO İNCE FİLMLEİN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
SENEM KAYRAL
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANA BİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. SİBEL GÖKDEN)
BALIKESİR, TEMMUZ - 2020

Bu çalışmada, üç farklı safır (Al_2O_3) a-(11 $\bar{2}$ 0), c-(0001) ve Dağıtılmış Bragg Reflektör (DBR) alt taşlar üzerine büyütülen Ga katkılı ZnO (GZO) ince filmlerin optik özellikleri incelenmiştir. Tüm örnekler Moleküler Demet Epitaksi (Molecular Beam Epitaxy-MBE) yöntemi kullanılarak büyütülmüştür. GZO yapıların optik özelliklerini incelemek için fotolüminesans (FL) tekniği kullanılmıştır. Her üç örneğin 10K ile 300K aralığında farklı sıcaklıklarda ve uyarma güç yoğunluklarında alınan fotolüminesans spektrumlarında eksitonik geçişlere ek olarak safsızlıklara ve yerel kusurlara bağlı optik geçişler de gözlenmiştir. Bu emisyon bantlarının ve merkezlerinin doğasını belirlemek için fotolüminesans spektrumlarına Gaussian uyarlama yapılarak literatür ile karşılaştırılmıştır. Gözlenen optik geçişlerin tepe enerjileri, şiddetleri ve çizgi genişlikleri sıcaklığın fonksiyonu olan ampirik uyarlama denklemleri ile detaylı olarak incelenmiştir. Elde edilen uyarlama parametreleri literatürde yüksek kabul görmüş çalışmalar ile karşılaştırılmıştır. Uyarma güç yoğunluğuna bağlı fotolüminesans ölçümleri, 10K sıcaklığında lazerin sürücü akımı değiştirilerek 2.6-330 mW/cm² aralığında yapılmıştır. Uyarma güç yoğunluğu arttıkça her üç örneğin FL spektrumlarındaki en belirgin değişim, eksiton-fonon etkileşmelerinin artmasına bağlı olarak çizgi genişliklerin artmasıdır. Sonuç olarak, incelenen her üç örneğin sıcaklığa ve uyarma güç yoğunluğuna bağlı fotolüminesans spektrumları benzer özellikler göstermiş olup, literatürde yapılan çalışmalar ile uyum içinde oldukları tespit edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELEER: Ga-katkılı ZnO (GZO), fotolüminesans (FL), eksitonik geçişler, optik özellikler.

Bilim Kodları : 20217, 20218, 20226

Sayfa Sayısı : 54

ABSTRACT

INVESTIGATION OF OPTIC PROPERTIES OF GZO THIN FILMS
MSC THESIS
SENEM KAYRAL
BALIKESIR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
PHYSICS
(SUPERVISOR: PROF. DR. SİBEL GÖKDEN)
BALIKESİR, JULY - 2020

In this study, the optical properties of GZO layers grown on three different sapphire (Al_2O_3) a-(11 $\bar{2}$ 0), c-(0001) and Distributed Bragg Reflector (DBR) substrates were investigated. All samples were grown using Molecular Beam Epitaxy (MBE). Photoluminescence technique was used to examine the optical properties of GZO structures. The photoluminescence (PL) spectra were taken at different temperatures in the range of 10K to 300K and different excitation power densities for all three samples. The PL spectra were dominated by excitonic transitions as well as transitions related to impurities and local defects. To identify the origin of the emission bands observed at low temperature PL spectra, Gaussian fit were applied to the experimental data in the temperature range of interest. The temperature variation of peak energies, intensities, and line widths of the observed transitions were studied in detail with empirical fit equations. The fit parameters were compared with highly quoted parameters in the literature. Photoluminescence measurements depending on the excitation power density were performed at the temperature of 10K in the range of 2.6-330 mW/cm² by changing the drive current of the laser. As the excitation power density increases, it is concluded that the most obvious change in PL spectra in all three samples is due to the gradual expansion of line widths due to increased exciton-phonon interactions. As a result, the photoluminescence spectra depending on the temperature and excitation power densities of all three samples showed similar characteristics and they were found to be in agreement with the studies reported in the literature.

KEYWORDS: Ga-doped ZnO (GZO), photoluminescence (PL), excitonic transitions, optical properties.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

| | |
|--|-------------|
| ÖZET | i |
| ABSTRACT | ii |
| İÇİNDEKİLER | iii |
| ŞEKİL LİSTESİ | iv |
| TABLO LİSTESİ | vi |
| SEMBOL VE KISALTMA LİSTESİ | vii |
| ÖNSÖZ | viii |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. TEORİK BİLGİLER | 6 |
| 2.1 ZnO'nun Kristal Yapısı..... | 6 |
| 2.2 ZnO'nun Örgü Parametreleri | 9 |
| 2.3 Büyütmede Kullanılan Alt Taşlar | 10 |
| 2.4 Optik Özellikler | 13 |
| 2.4.1 İçsel Lüminesans | 14 |
| 2.4.1.1 Banttan Banda Geçişler | 14 |
| 2.4.1.2 Çapraz Geçişler | 15 |
| 2.4.1.3 Eksitonik Geçişler | 15 |
| 2.4.2 Dışsal Lüminesans | 16 |
| 2.4.2.1 Safsızlık ve Kusur Geçişleri | 17 |
| 2.4.2.2 Verici-Alıcı Çiftleri Geçişleri..... | 18 |
| 2.5 Boyuna (LO) Fononlar..... | 19 |
| 3. DENEYSEL YÖNTEMLER | 20 |
| 3.1 Moleküler Demet Epitaksi (MBE) Tekniği | 20 |
| 3.2 Örneklerin Yapısı ve Büyütme Parametreleri | 22 |
| 3.3 Fotolüminesans (FL) Tekniği | 23 |
| 4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR | 26 |
| 4.1 Fotolüminesans Ölçümleri | 26 |
| 4.2 Sıcaklığa Bağlı Fotolüminesans Ölçümleri ve Analizleri..... | 32 |
| 4.2.1 Enerji Pik Pozisyonlarının Sıcaklığa Bağlı Değişimleri | 32 |
| 4.2.2 Tepe Şiddetlerinin Sıcaklığa Bağlı Değişimleri..... | 36 |
| 4.2.3 Eksitonik Geçişlerin Yarı Genişlik Değerlerinin Sıcaklığa Bağlı Değişimleri..... | 39 |
| 4.3 Uyarma Güç Yoğunluğuna Bağlı Fotolüminesans Ölçümleri | 41 |
| 5. SONUÇ VE TARTIŞMA | 45 |
| 6. KAYNAKLAR | 48 |
| ÖZGEÇMİŞ | 54 |

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

- Şekil 2.1:** ZnO'nun kristal fazları ve bunların üstten görünüşleri: (a) Kübik kaya tuzu, (b) Kübik çinko sülfür ve (c) Hekzagonal (altıgen) wurtzite yapı [6]..... 6
- Şekil 2.2:** Taban düzleminde a ve taban doğrultusunda c örgü sabitlerine sahip wurtzite yapıdaki bir ZnO kristalinin yakın komşuluk bağ uzunlukları ile birlikte şematik gösterimi [34]. 7
- Şekil 2.3:** Sıkı paketli altıgen (hcp) ZnO'nun kristal yapısı [9]..... 8
- Şekil 2.4:** Hekzagonal bir birim hücrede düzlemler ve doğrultular [6]. 9
- Şekil 2.5:** Bir yarıiletkende bir fotonun soğurulmasını takiben gözlenebilecek mümkün tekrar-birleşme süreçleri: (a) banttan-banda geçiş, (b) serbest eksitonik geçiş, (c) verici-bağlı eksitonik geçiş, (d) alıcı-bağlı eksitonik geçiş, (e) verici-valans bandı geçiş, (f) alıcı-iletim bandı geçiş, (g) verici-alıcı çifti geçiş, (h) derin seviye geçiş, (i) ana geçişlerin LO-fonon kopyaları, (j) bir ara durumda ışımsal olmayan tekrar-birleşme, (k) Banttan-banda Auger tekrar-birleşme. Düz dikey çizgiler ışımsal, kesikli çizgiler ise ışımsal olmayan süreçlerini temsil etmektedir. 14
- Şekil 2.6:** Wurtzite yapıda ZnO'nun enerji bant yapısının şematik gösterimi. Γ_5 ve Γ_1 sırasıyla uyarma kaynağının elektrik alan bileşenin optik c-eksenine dik $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ ve paralel $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ polarizasyon geometrilerinde izinli geçişler iken, Γ_6 ve Γ_2 izinli değildir. Parantez içindeki semboller kısmen izinli geçişleri göstermektedir. 15
- Şekil 2.7:** ZnO kristali için hesaplanan kusur merkezleri ve enerji seviyeleri [44]. 18
- Şekil 3.1:** (a) Tipik bir MBE sisteminin şematik gösterimi (b) Örneklerin büyütüldüğü MBE sisteminin fotoğrafı. 21
- Şekil 3.2:** Ga-katkılı ZnO (GZO) örneklerinin şematik gösterimi (a) a-safir - (1120) düzleminde büyütülen GZO (b) c-safir (0001) düzleminde büyütülen GZO (c) DBR alt taş üzerine büyütülen GZO 23
- Şekil 3.3:** (a) Balıkesir Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesinde bulunan fotoluminesans ölçüm sisteminin fotoğrafı ve (b) bu ölçüm sistemin şematik gösterimi 25
- Şekil 4.1:** 10K-300K arasında farklı sıcaklıklarda alınan (a) 651, (b) 753 ve (c) 652 örneklerine ait FL spektrumları, (d) her üç örneğin 10K'daki FL spektrumlarının karşılaştırması. Grafiklerin içinde verilen ilaveler eksitonik bölgelerin büyütülmüş halleridir..... 26
- Şekil 4.2:** (a) 651, (b) 753 ve (c) 652 kodlu örnekler için 10K'da alınan FL spektrumlarına (siyah düz çizgiler) uygulanan toplam 11 tepeli Gaussian uyarlama grafikleri (mor düz çizgiler). Yeşil düz çizgi kümülatif uyarlama grafiklerini göstermektedir. Grafiklerin içinde verilen ilaveler eksitonik bölgelerin büyütülmüş halleridir. 29
- Şekil 4.3:** Farklı sıcaklıklarda alınan FL spektrumlarından Gaussian uyarlama ile (a) 651, (b) 753 ve (c) 652 örnekler için elde edilen eksitonik geçişlere ait tepe enerji değerlerinin sıcaklıkla değişimi. Düz kırmızı çizgi Varshni denklemi kullanılarak yapılan uyarlamayı göstermektedir. 34
- Şekil 4.4:** (a) 651, (b) 753 ve (c) 652 kodlu örneklerin FL spektrumlarında gözlenen mavi, yeşil, sarı ve kırmızı lüminesans tepe enerjilerinin sıcaklığa bağlı değişimleri. 36

| | |
|---|----|
| Şekil 4.5: Örneklerin FL pik şiddetinin sıcaklığın tersi ile değişimleri. | 38 |
| Şekil 4.6: (a) 651, (b) 753 ve (c) 652 örnekleri için eksitonik geçişlere ait FWHM değerlerinin sıcaklıkla değişimi. | 40 |
| Şekil 4.7: (a) 651, (b) 753 ve (c) 652 kodlu örneklerin 10K'de 2.6-330 mW/cm ² uyarma güç yoğunluğu aralığında alınmış olan FL spektrumları. Kesikli dik çizgiler, en yüksek tepe enerji pozisyonlarındaki değişimi izlemek için en düşük uyarma güç yoğunluğundaki en yüksek tepe enerji pozisyonuna konulan dikmelerdir. (d) Her üç örneğin en yüksek uyarma güç yoğunluğunda alınan FL spektrumlarının karşılaştırması. | 42 |
| Şekil 4.8: 10K sıcaklığında farklı uyarma güç yoğunluklarında alınan spektrumların (a) altında kalan alanın hesabından elde edilen toplam FL şiddetinin uyarma güç yoğunluğuna göre değişimi, (b) eksitonik bölgedeki en yüksek geçiş tepe şiddetinin derin seviye kusur geçiş (sarı lüminesans) tepe şiddetine oranının uyarma güç yoğunluğuna göre değişimi. | 44 |

TABLO LİSTESİ

Sayfa

| | |
|--|----|
| Tablo 2.1: Wurtzite yapılarında kristalize olan ZnO için ölçülen ve hesaplanan örgü parametreleri a, c ve u parametrelerinin karşılaştırılması [34]. | 9 |
| Tablo 2.2: ZnO büyütmelerinde kullanılan bazı alt taşlara ait örgü parametreleri ve termal genleşme katsayıları [34]. | 11 |
| Tablo 2.3: ZnO'nun bazı fiziksel özelliklerinin daha ön plana çıkarılması açısından teknolojik uygulama alanları bakımından kesişen diğer bileşik yarıiletken materyaller ile karşılaştırılması [34]. | 12 |
| Tablo 3.1: GZO örneklerine ait büyütme ortamı ve parametreleri | 22 |
| Tablo 4.1: Toplam 11 tepeli Gaussian uyarlama sonucunda elde edilen tepe enerji değerleri ile birlikte literatürde son derece yüksek kabul gören ve atıf alan değerler ile karşılaştırılması | 30 |
| Tablo 4.2: Uyarlama Parametreleri | 35 |
| Tablo 4.3: Uyarlama Parametreleri | 41 |

SEMBOL VE KISALTMA LİSTESİ

| | |
|-----------------------------------|---|
| ABE | : Alıcıya bağlı eksitonik geçiş |
| A₁ | : Işınsal olmayan geçiş merkezlerine geçiş süreç hızı |
| BE | : Bağlı (bound) eksiton geçişleri |
| C_B | : İletim bandı |
| DBR | : Dağıtılmış Bragg reflektörü |
| DBE | : Vericiye bağlı eksitonik geçiş |
| D⁰A⁰ | : Verici (donor)-alıcı (acceptor) geçişleri |
| D⁰d | : Nötr verici (donor) – deşik geçişleri |
| DL | : Derin seviye emisyonu |
| DSCC | : Boya duyarlı güneş pilleri |
| eA⁰ | : Elektron - nötr alıcı (acceptor) geçişleri |
| EA | : Alıcı bağlanma enerjisi |
| e-d | : Banttan banda geçişler |
| E_D | : Verici bağlanma enerjisi |
| E_g | : Yasak enerji bant aralığı |
| E_{a1} | : Işınsal olmayan geçiş aktivasyon enerjisi |
| E_x | : Bağlanma Enerjisi |
| FE | : Serbest (free) eksiton geçişleri |
| FL | : Fotolüminesans |
| FX | : Serbest eksiton |
| FWHM | : Tam genişlik yarı maksimum |
| Ga | : Galyum |
| GZO | : Galyum katkılı çinko oksit |
| hcp | : Hekzagonal sıkı paketli yapı |
| I₀ | : Mutlak sıfır sıcaklıktaki pik şiddeti |
| K | : Kelvin |
| LA | : Boyuna akustik fonon |
| LED | : Işık yayan diyot |
| LO | : Boyuna optik fonon |
| MBE | : Moleküler demet epitaksi |
| NBE | : Yakın bant kenarı emisyonu |
| PLD | : Darbeli lazer biriktirme |
| RHEED | : Yüksek enerjili elektron kırınımı |
| T | : Sıcaklık |
| UV | : Morötesi |
| UHV | : Ultra yüksek vakum |
| V_B | : Valans bandı |
| Zn | : Çinko |
| ZnO | : Çinko oksit |
| ħ | : İndirgenmiş Plank sabiti |
| k_B | : Boltzman sabiti |
| ε | : Dielektrik sabiti |
| ΔE | : Enerji |

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca çalışmamın hazırlanma sürecinin her aşamasında bilgilerini, tecrübelerini ve değerli zamanlarını esirgemeyerek bana her fırsatta yardımcı olan değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Sibel GÖKDEN'e en içten teşekkür eder sevgi ve saygılarımı sunarım

Tez çalışmam sırasında kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici ve destek olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ali TEKE'ye sonsuz teşekkür eder sevgi ve saygılarımı sunarım.

Bu çalışmayı hazırlarken geçirdiğim süreçte destek ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Remziye TÜLEK'e teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmam sırasında kullanmış olduğum örneklerin üretimini gerçekleştiren Virginia Commonwealth Üniversitesi Elektrik ve Bilgisayar Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Ümit ÖZGÜR'e teşekkür ederim.

Tez çalışmamda bana destek ve yardımcı olan değerli arkadaşlarım; Elif SUBAŞI ve Hilal KORKUT'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans süresince daima yanımda olan ve her zaman maddi, manevi desteklerini benden esirgemeyen canım aileme sonsuz teşekkür ederim.

Balıkesir, 2020

SENEM KAYRAL

1. GİRİŞ

Çinko oksit (ZnO), periyodik tabloda IIB –VIA grubunda yer alan Çinko (Zn) ve Oksijen (O) atomlarının birleşiminden oluşan wurtzite altıgen yapıya sahip ve genellikle n-tipi iletkenlik gösteren bileşik bir yarıiletkenidir. ZnO, sahip olduğu farklı fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı bilim insanları ve araştırmacılar tarafından oldukça ilgi çeken bir malzemedir. ZnO ve nano boyutlu kuzenlerinin sıradışı özellikleri onu elektronik ve fotonik uygulamalar için son derece umut verici adaylardan birisi haline getirmektedir. ZnO'nun birçok özelliği Galyum nitrid (GaN) ile benzerlik göstermiş olsa da GaN ile karşılaştırıldığında birçok üstün özelliklere sahip olduğu görülmektedir [1]. Bunlardan en önemlisi ZnO'nun yüksek kalitede ve büyük boyutlarda tek kristal külçe üretiminin yapılabilir olmasıdır. Bu durum ZnO tabanlı homoeklem yapıların örgü sabiti ve ısısal genleşme uyumsuzluğu gibi problemlere maruz kalmadan yüksek kalitede üretilebilmesine ve aygıt uygulamalarına imkan sağlamaktadır [2]. Ayrıca, ZnO sahip olduğu yaklaşık 60 meV gibi yüksek eksitonik bağlanma enerjisi ile yüksek sıcaklıklarda dahi eksitonik geçişleri garanti ederek UV bölgede eksiton ve polariton lazerlerin geliştirilmesine imkan sağlayabilir [1,2,3]. ZnO'nun diğer sıradışı özellikleri arasında sahip olduğu 3.37 eV veya 375 nm doğrudan geniş bant aralığı, toksik olmaması, hidrojen plazmasında yüksek kararlılığa sahip olması, düşük sıcaklıklarda büyütülebilmesi, doğada bol miktarda bulunması, yüksek kimyasal ve termal kararlılığının olması gösterilebilir [1,2,3,4,5]. Ayrıca ZnO'nun neredeyse bütün alkaliler ve asit içerisinde kolaylıkla dağılabiliyor (aşındırılabilir) olması sayesinde ZnO tabanlı aygıtların standart optik litografi teknikleri ile fabrikasyonlarının yapılabilirliği mümkün olabilmektedir [2]. Benzer şekilde ZnO'nun hem piezoelektrik hem de yarıiletkenlik gibi çift fiziksel özelliğe sahip bir malzeme olması ZnO tabanlı çok fonksiyonlu yarıiletken ve nanotel aygıtların tek bir yonga üzerinde entegrasyonunun daha verimli ve kolay bir şekilde yapılabilmesine de imkan sağlamaktadır [2]. ZnO'nun sahip olduğu bu üstün özellikleri, onu yüksek verimli güneş pillerinin tasarımı ve üretimi, piezoelektrik dönüştürücüler, kablosuz haberleşmede kullanılan yüzey akustik dalga klavuzları, ısı aynaları, kimyasal gaz sensörleri, verimli yeşil, mavi ve mor ötesi (UV) bölgede ışınım yapan ışık yayan diyot ve eksitonik lazerlerin üretimi gibi birçok teknolojik ürünün geliştirilmesinde en güçlü adaylardan biri yapmaktadır [1,5].

ZnO'nun temel fiziksel özelliklerinin keşfedilmesi ile birlikte uygulamaya aktarılma çalışmaları 1935 ve daha öncesi yıllara dayanmaktadır. 1935 yılında Bunn [10] tarafından

örgü parametreleri ölçülmüş, 1965 yılında Damen ve arkadaşları tarafından ZnO'nun dinamik titreşim özellikleri Raman Saçılması yöntemi ile araştırılmıştır [11]. Optik özellikleri ise Mollwo [12] tarafından 1954 yılında araştırılmaya başlanmış ve 1970'li yıllarda ZnO tabanlı Schottky engelleri, ışık yayan diyotlar, metal-yalıtkan-yarıiletken yapılar, çok aktif elektronik ve optoelektronik aygıt tasarımları gerçekleştirilmiştir. Günümüze kadar yapılan bu yoğun çalışmalara rağmen ZnO tabanlı homoeklem elektronik ve fotonik aygıtların geliştirilmesinde karşılaşılan en önemli problemlerden birisi düşük öz dirençli p-tipi ZnO'nun elde edilmesindeki teknolojik ve bilimsel zorluklardır [13,14]. Çünkü katkısız ZnO filmler genellikle n-tipi iletkenlik gösterir ve tipik taşıyıcı yoğunluğu $10^{17}/\text{cm}^3$ mertebesindedir. ZnO malzemelerde sürekli gözlenen bu n- tipi iletkenliğin sebebi halen araştırılmaktadır [22,23]. Bazı araştırmacılar bu n-tipi iletkenliğin sebebi olarak oksijen boşluklarını (V_O) ve/veya araya giren Zn atomları gibi içsel kusurları gösterirken, bazıları da büyütme sırasında kontrolsüz nitrojen safsızlıklarının kristal örgüye bağlanmasını göstermişlerdir [24,25,26]. Yüksek yoğunlukta ve düşük dirençli p-tipi ZnO eldesi için katkı atomu olarak sodyum (Na), potasyum (K), bakır (Cu), gümüş (Ag), azot (N), fosfor (P), arsenik (As) ve antimon (Sb) gibi elementler yaygın olarak kullanılmaktadır [15, 16, 17]. Bu tek atomlu katkılama işlemlerinin yanısıra N-Ga, N-Al, N-In gibi eşzamanlı ikili (codoping) katkılamalar da alternatif bir yöntem olarak rapor edilmiştir [18,19].

ZnO'nun özellikle güneş pili uygulamalarında termal kararlı şeffaf elektrot olarak kullanılabilirliğini arttırmak amacıyla örgüdeki Zn^{2+} iyonlarını, III. gruptan Ga^{3+} , Al^{3+} ve In^{3+} gibi daha yüksek değerlikli iyonlarla ve VII. gruptan Cl ve I ile değiştirerek katkılama yapılmaktadır. Bunlardan Ga ve In, Al' a göre daha az reaktiftir ve oksidasyona karşı daha dirençlidir. Ga^{3+} iyonun Zn^{2+} 'ye (0.72\AA) göre daha küçük iyon boyutuna (Ga^{3+} : 0.62\AA ve Zn^{2+} : 0.72\AA) sahip olmasından dolayı Ga-O bağ uzunluğu (1.92\AA) Zn-O bağ uzunluğuna (1.97\AA) yakındır. Bu nedenle Ga^{3+} iyonları Zn^{2+} örgü noktalarına diğer metal katkılamalara kıyasla daha geniş bir katkılama aralığında kaydedeğer bir örgü uyumsuzluğu ve deformasyon olmaksızın yerleşebilir [7,8,21]. Bunun yanı sıra, Ga katkılı ZnO, oda sıcaklığında ve büyüme sırasında Ga kaynağının daha düşük oksidasyon hızında bile güçlü yakın bant kenarı (NBE) emisyonu göstermiştir [7,8]. Bu avantajlar Ga katkılı ZnO (GZO) filmlerin büyütülmesi yönünde araştırmacıları cesaretlendirmiş ve yüksek taşıyıcı yoğunluğu ve elektriksel iletkenliği nedeniyle çeşitli optoelektronik uygulamalar için ümit verici bir malzeme haline gelmiştir [5].

Ga katkılı ZnO yapıların güneş pili uygulamalarında şeffaf elektrot olarak kullanılabilme özelliğine sahip olmasından dolayı literatürde birçok farklı alt taş üzerine farklı büyütme teknikleri kullanarak büyütülmüş GZO'ların yapısal, elektrik ve optik özelliklerinin araştırılmasına yönelik çalışmalar mevcuttur [27, 28, 29, 30, 31, 32].

Chen ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, saydam GZO iletken filmler MOCVD tekniği ile cam alt taş üzerine büyütülmüştür. Yapısal ve elektriksel karakterizasyonu yapılan GZO filmlerin boya-duyarlı güneş pili yapısında (DSCC) foto-elektrot katman olarak kullanılmasının umut verici olduğu gösterilmiştir [27].

Gupta ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada ise, Ga katkılı ZnO'nun kusur kaynaklı fotoluminesans özellikleri, iyon ışınlanmasına ve Ga katkılama oranına bağlı olarak araştırılmıştır. Sol-jel yöntemi ile sentezlenip Si alt taş üzerine kaplanarak elde edilen GZO ince filmlerin FL spektrumlarında, mor, mavi, yeşil ve sarı emisyon bantları ile birlikte yakın bant kenarı (NBE) eksitonik geçişler gözlenmiştir. Bu emisyon bantlarının şiddetleri, Ga katkı yoğunluğu ve iyon ışınlanmasına büyük ölçüde bağlı olduğu bulunmuştur. Ga yoğunluğunun artmasıyla mavi-mor emisyonunda artış olduğu gözlenmiştir. FL spektrumlarının yüksek enerji bölgesinde (mor ve ötesi) gözlenen yakın bant kenarı geçişleri, serbest eksitonlar (FX), verici-bağlı eksitonlar (DX), alıcı-bağlı eksitonlar (AX) ve bunların fonon kopyalarını içermektedir. Spektrumun görünür bölge bandında gözlenen geçişler ise, araya girme, boşluk, yerdeğiştirme gibi doğal nokta kusurları ve bunların kompleksleri ile birlikte bilinçli katkılama ile üretilen kusur merkezlerinden kaynaklanmaktadır. Katkı ve katkısız ZnO yapılarda gözlenen bu derin seviye kusur geçişlerinin kaynağı ile ilgili literatürde birçok farklı alternatifler ve mekanizmalar önerilmiştir. Bazı derin seviye geçişlerin mekanizmaları ve kaynağı konusunda halen tam olarak bir uzlaşma sağlanamamış olup belirsizlik devam etmektedir [28].

Jana S ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada Ga katkılı nanoyapılar saf silika cam alt taş üzerinde kaplanmıştır. Ga katkısı 0'dan %6'ya kadar değiştirilerek elde edilen nanoyapıların fotokatalitik, optik ve mikroyapıları üzerine etkileri araştırılmıştır. İncelenen örneklerin oda sıcaklığında alınan fotoluminesans spektrumlarında yaklaşık 385 nm'de (~ 3.22 eV) gözlenen karakteristik bant kenarı emisyonun varlığı ile birlikte çeşitli iç ve dış (intrinsic ve extrinsic) kaynaklı kusur merkezlerine ait ışınal geçişlerin olduğunu göstermiştir [29].

Jun Chul ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, 0 ila %2 mol aralığında Al ve Ga ile katkılanan ZnO ince filmlerinden (AZO ve GZO) elde edilen şeffaf iletken oksit malzemelerin yapısal, elektrik ve optik özelliklerini araştırmışlardır. Sol-gel yöntemi ile sentezlenen Al- ve Ga katkılı ZnO ince filmler spin-kaplama tekniği ile cam alt taşlar üzerine kaplanmıştır. Tüm filmlerin görünür bölgede %85'ten fazla optik geçirgenliğe sahip oldukları gözlenmiştir. Ayrıca, AZO ve GZO ince filmlerinin optik bant aralığının, Burstein-Moss etkisi nedeniyle artan Al veya Ga katkılama konsantrasyonu ile genişlediği rapor edilmiştir. AZO ve GZO ince filmlerinin yapısal, morfolojik, elektriksel ve optik özelliklerine Ga katkılamanın Al katkılamaadan daha etkili olduğu gösterilmiştir [30].

Zou ve arkadaşları tarafından yapılan bir başka çalışmada ise, GZO ince filmler darbeli lazer biriktirme (PLD) yöntemi ile Si (100) alt taşlar üzerine büyütülmüş ve Ga katkısının fotoluminesans sonuçlarına etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada GZO ince filmlerin NBE emisyonu sergilediğini gösterilirken, %2'nin üzerinde Ga katkı oranına sahip GZO filmlerde derin seviye (DL) emisyonu gözlenmiştir. GZO filmlerin FL spektrumlarındaki NBE/DL emisyon şiddet oranının Ga katkı oranına büyük ölçüde bağlı olduğu sonucuna varılmıştır [31].

Sandeep ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, sol-jel spin kaplama yöntemi ile elde edilen galyum katkılı çinko oksit (GZO) ince filmlerin doğrusal olmayan optik özellikleri araştırılmış ve GZO filmlerin gözlemlenen doğrusal olmayan özelliklerinde yer alan kusur mekanizmasının açıklanmasına ışık tutmuştur [32].

Bu tez çalışmasında, Moleküler Demet Epitaksi (MBE) tekniği ile safirin (Al_2O_3) c-(0001) ve a-(11 $\bar{2}$ 0) düzlemleri ile c-safir/ZnO/GaN tabakalarından oluşan Dağıtılmış Bragg Reflektör (DBR) üzerine büyütülen Ga-katkılı ZnO (GZO) epitaksiyel ince filmlerin optik özellikleri incelenmiştir. Sıcaklığa ve uyarma güç yoğunluğuna bağlı fotoluminesans (FL) ölçümleri Balıkesir Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan deney düzeneği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Uyarma kaynağı olarak örneklerin yerleştirildiği hücrede uyarma güç yoğunluğu 2.6-330 mW/cm² aralığında değiştirilebilen 349 nm dalgaboylu bir pulse (atma) lazer kullanılmıştır. Sıcaklığa bağlı ölçümler ise 10K-300K aralığında farklı sıcaklıklarda alınmıştır. Farklı sıcaklık ve uyarma güç yoğunluklarında alınan FL spektrumlarında gözlenen geçişlerin tepe enerjileri, şiddetleri ve

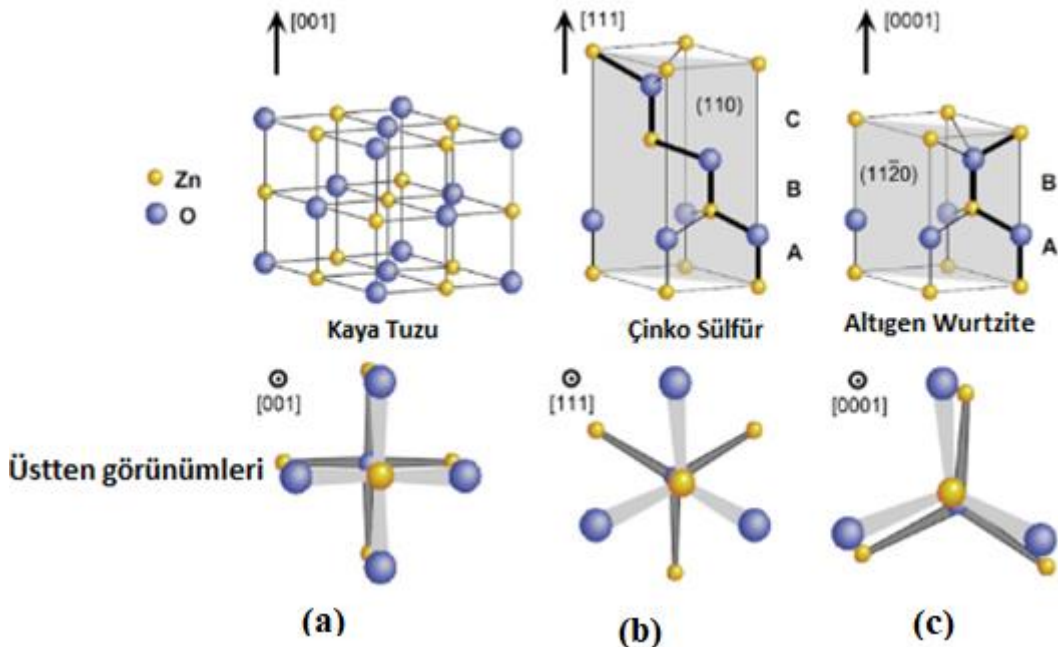
tam genişlik yarı maksimum (FWHM) analizleri elde edilen FL spektrumlarına Gaussian uyarılama yapılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürle karşılaştırılarak yorumlanmıştır. MBE ile farklı alt taşlar üzerine büyütülen GZO örneklerimizin fotoluminesans ölçümlerinin farklı alt taşla bağılı özellikleri detaylı olarak incelenip literatüre katkı sağlanmaya çalışılmıştır.

Tez şu şekilde organize edilmiştir. Giriş olarak verilen 1. Bölümde genel olarak ZnO ve özellikle GZO'ların sıradışı ve üstün malzeme özelliklerinden bahsederek temel bilimsel ve elektrik/fotonik alanındaki potansiyel teknolojik uygulamaları açısından literatürdeki yeri ve önemi ortaya konulmuştur. 2. Bölümde Teorik Bilgiler başlığı altında ZnO'nun temel özellikleri ZnO ve GZO'nun temel fiziksel özellikleri verilmiş ve optik geçişlere ait temel bilgiler verilmiştir. 3. Bölümde incelenen örneklerin yapısı, büyütme parametreleri ve kullanılan fotoluminesans ölçüm deney düzeneği detaylıca açıklanmıştır. 4. Bölümde deneysel sonuçlar ve detaylı analizlerine yer verilmiştir. Son olarak 5. Bölümde ise bu tez çalışmasında elde edilen önemli sonuçların altı çizilerek literatüre yapılan katkı ile birlikte gelecekte yapılabilecek muhtemel çalışmalar ve öneriler sunulmuştur.

2. TEORİK BİLGİLER

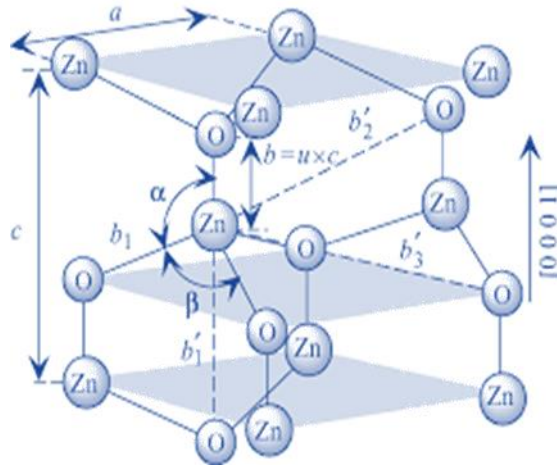
2.1 ZnO'nun Kristal Yapısı

ZnO, IIB-VIA grubu bileşik bir yarıiletken olup kübik çinko sülfür (ZnS), kaya tuzu (NaCl) ve hekzagonal wurtzite gibi üç farklı fazda kristalleşmektedir. Normal koşullar altında termodinamik dengedeki kararlı fazı wurtzite altıgen yapıdır. Bu yapı yüksek basınç altında kaya tuzu fazına dönüştürülebilir. Kübik çinko sülfür fazı ise ZnO kübik bir alt taş üzerine büyütüldüğünde oluşur. ZnO'nun bu kristal fazlarının şematik gösterimi Şekil 2.1'de verilmektedir. Termodinamik denge koşullarında kararlı olan fazın wurtzite yapıda olması ve bizim çalışmamızdaki örneklerimiz de bu fazda büyütülmüş olmasından dolayı, burada bu yapının özelliklerinden bahsedilecektir. Hekzagonal wurtzite yapı, bir tetrahedronun köşelerinde bulunan her bir anyonun (ZnO kristalinde 2p orbitalindeki oksijen atomları), dört katyon (ZnO kristalinde 3d orbitalindeki çinko) ile çevrili olduğu (veya tam tersi her bir katyonun dört anyon tarafından çevrildiği) bir yapıdır. Bu tetrahedral koordinasyon tipik bir sp^3 kovalent bağı göstermekle birlikte belirli ölçüde iyonik karaktere de sahiptir. Bu yüzden ZnO'nun iyonikliği sınırdaki olup kovalent ve iyonik yarıiletkenler arasında olduğu değerlendirilir.



Şekil 2.1: ZnO'nun kristal fazları ve bunların üstten görünümü: (a) Kübik kaya tuzu, (b) Kübik çinko sülfür ve (c) Hekzagonal (altıgen) wurtzite yapı [6].

Wurtzite yapılar örgü parametreleri a ve c olmak üzere hekzagonal birim hücreye sahiptir. Bu iki örgü parametresi arasında $c/a = (8/3)^{1/2} = 1.633$ oranı vardır. C_{6V}^4 veya $P6_3mc$ uzay grubuna aittir. Şekil 2.2’de ZnO’nun wurtzite kristal yapısının örgü parametreleri, birinci ve ikinci en yakın komşulukları ve bunların bağ uzunlukları şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.2: Taban düzleminde a ve taban doğrultusunda c örgü sabitlerine sahip wurtzite yapıdaki bir ZnO kristalinin yakın komşuluk bağ uzunlukları ile birlikte şematik gösterimi [34].

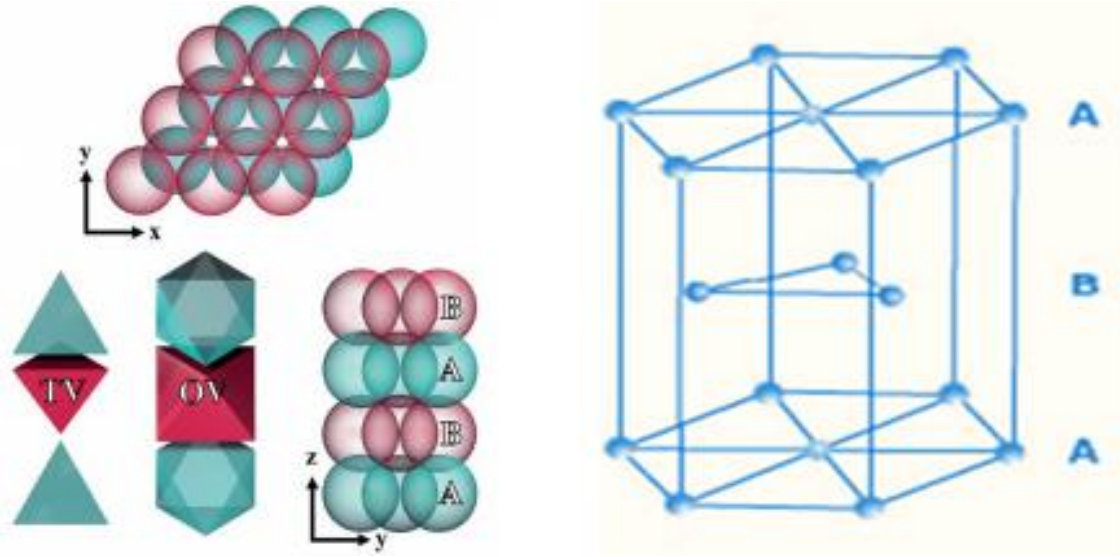
Şekilde görüldüğü gibi wurtzite yapı iç içe geçmiş iki hekzagonal sıkı paketli (hcp) örgü yapısındadır. Her bir alt örgü birim hücrede 4 atom içerir ve yukarıda belirtildiği üzere tetrahedral koordinasyonda karşılıklı olarak birbirlerini çevrelerler. Şekilde gösterilen u parametresi b ile gösterilen bağ uzunluğunun c örgü sabitine oranı olarak tanımlanmaktadır. α ve β ise bağ açıları olup ideal bir kristalde her ikisinin de değeri 109.47° dir. Gerçek bir ZnO kristalinde c/a oranının veya u parametresinin değişmesiyle wurtzite yapı ideal düzenine göre sapmalar gösterir. Örneğin c/a oranı azaldıkça u parametresi artar. Bunun nedeni olarak da uzun-mesafeli polar etkileşmelerden dolayı tetrahedral açılarının bozularak tetrahedral uzunluklarının hemen hemen sabit kaldığı gösterilebilir [2,34].

Birbirlerine göre çok küçük farklılıklara sahip bu iki bağ uzunlukları ancak aşağıdaki ilişki sağlandığında eşit olacaktır.

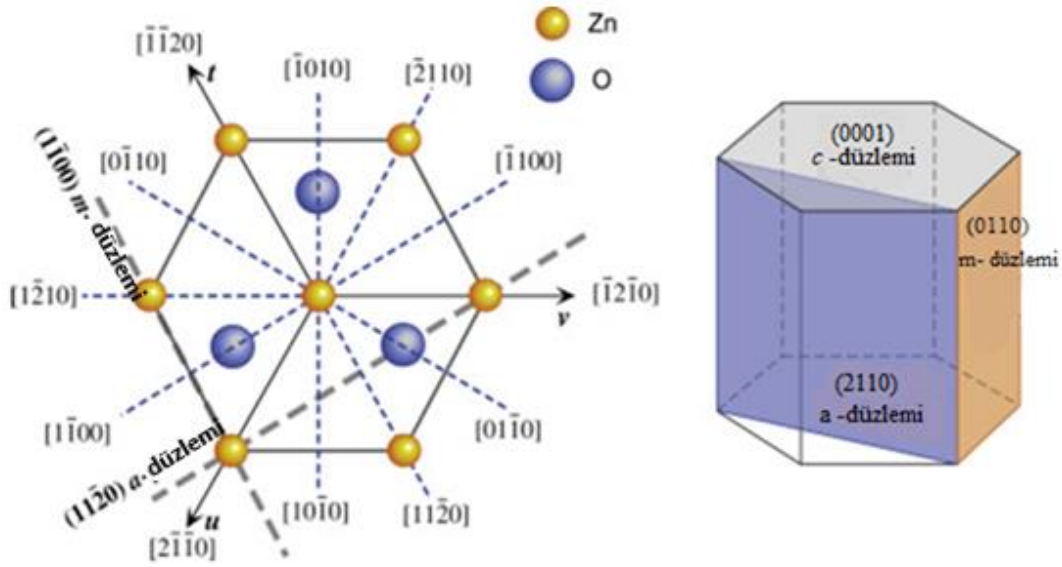
$$u = \left[\left(\frac{1}{3} \right) \left(\frac{a^2}{c^2} \right) \right] + 1/4 \quad (2.1)$$

Ayrıca c/a oranı, bileşiği oluşturan iki bileşenin elektronegatifliklerinin farkı ile ilişkili olmasından dolayı iki bileşen arasındaki elektronegatiflik farkı ne kadar büyük ise ideal c/a oranı da o kadar sapmalara neden olur. Wurtzite yapı, üçgensel olarak düzenlenmiş ardışık Zn ve O çiftleri gibi çift atomlu sıkı paketlenmiş (0001) düzlemler içermektedir [2]. (0001)

düzleminin paketlenme sırası (0001) doğrultusunda Şekil 2.3’de görüldüğü gibi katmanlar halinde AaBbAaBb şeklindedir. Wurtzite yapıda kristalleşen ZnO yapılar terslenme simetrisine sahip olmadıklarından kristal, bağların doğrultusunu gösteren kristaliografik bir kutuplanma göstermektedir. Örneğin wurtzite kristal ZnO yapıda (0001) düzlemi (000 $\bar{1}$) düzleminden farklıdır. c-doğrultusu boyunca bağların katyondan (yani Zn) anyona doğru (yani O) olduğu zaman, bu kristalin kutuplanması Zn Polar olarak isimlendirilir. Benzer bir düzenlemeden yola çıkarak O Polar bir yapıda c-doğrultusu boyunca bağların anyondan (yani O) katyona (yani Zn) doğru olması sonucunda ortaya çıkar. Dolayısıyla, örneğin büyütme, aşındırma, kusur üretimi, plastiklik, kendiliğinden kutuplanma ve piezoelektrik gibi birçok fiziksel özellikleri kristal yapının kutuplanmasına bağlıdır. Wurtzite ZnO kristal yapılarda büyütme için en sık kullanılan (0001) kutuplanma düzlemi ve ona eşlik eden <0001> doğrultusunun yanısıra Şekil 2.4’de görüldüğü gibi diğer birçok ikincil düzlemler ve doğrultular da mevcuttur. Bu ikincil düzlemler ve doğrultular bazen büyütme düzlemi ve doğrultusu olarak da seçilmektedir [2,34,33].



Şekil 2.3: Sıkı paketli altıgen (hcp) ZnO'nun kristal yapısı [9].



Şekil 2.4: Hekzagonal bir birim hücrede düzlemler ve doğrultular [6].

2.2 ZnO'nun Örgü Parametreleri

Genellikle bir yarıiletkenin örgü parametreleri dört ana faktöre bağlıdır. Birinci faktör, elektronların işgal ettiği iletim bandının potansiyelini etkileyen serbest elektron yoğunluğudur. İkinci faktör, safsızlıkların (yabancı atomların) ve doğal kusurların yoğunluğu ve ev sahibi matris iyonlarına göre iyonik yarıçaplarındaki farktır. Üçüncü faktör dış alt taş tarafından indüklenen zorlamalar ya da dışarıdan uygulanan hidrostatik basınç gibi unsurlardır. Son faktör ise örgü sıcaklığıdır. Kristallerin örgü parametreleri genellikle yüksek çözünürlüklü X-ışını kırınımı (HRXRD – High Resolution X-Ray Diffraction) yöntemi kullanılarak belirlenir [2]. Tablo 2.1'de wurtzite ZnO'nun ölçülen ve hesaplanan örgü parametreleri a , c ve u parametreleri verilmiştir.

Tablo 2.1: Wurtzite yapılarında kristalize olan ZnO için ölçülen ve hesaplanan örgü parametreleri a , c ve u parametrelerinin karşılaştırılması [34].

| Wurtzite ZnO | | | | Kullanılan Yöntem |
|--------------|---------|--------|--------|-------------------|
| a (Å) | c (Å) | c/a | u | |
| | | 1.633 | 0.375 | İdeal |
| 3.2496 | 5.2042 | 1.6018 | 0.3819 | XRD |
| 3.2501 | 5.2071 | 1.6021 | 0.3817 | XRD |

Tablo 2.1 (devam)

| | | | | |
|--------|--------|--------|--------|---|
| 3.2458 | 5.2066 | 1.6021 | | Hartree – Fock Hamiltonian bazlı <i>ab</i> initio periyodik LCAO metodu |
| 3.2475 | 5.2075 | 1.6035 | | XRD |
| 3.2497 | 5.2060 | 1.602 | | XRD |
| | | 1.593 | 0.3856 | İlk prensipler periyodik Hartree – Fock LCOAO programı |

Tablo 2.1’de görüldüğü gibi, wurtzite yapıda kristalleşen ZnO için, oda sıcaklığında yapılan çeşitli deneysel ölçümlerden elde edilen ve teorik hesaplamalar sonucu belirlenen değerlerin iyi bir uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Ölçülen örgü sabitleri *a* parametresi için 3.2458 Å - 3.2501 Å ve *c* parametresi için 5.2042 Å -5.2075 Å arasında değişmektedir. *c/a* oranı ve *u* parametresi ise biraz daha geniş bir aralıkta, sırasıyla 1.593-1.6035 ve 0.3817-0.3856 arasında değerler almaktadır Literatürde *c/a* oranı ile *u* parametresinde ideale göre gözlenen bu sapmaların nedeni olarak örgü kararsızlığı ve iyonikliği gösterilmektedir. Örgünün genişlemedeki en önemli faktör olarak da serbest elektron yoğunluğu gösterilmektedir. Zn zıt örgü yerleşmeleri ve O boşluğu gibi noktasal kusurlar ile birlikte tehdit edici dislokasyonlar gibi çizgisel kusurlar da örgü sabitinin büyümesine bir diğer neden olarak gösterilmektedir [2,33].

2.3 Büyütmede Kullanılan Alt Taşlar

ZnO epitaksiyel ince filmlerin büyütülmesinde karşılaşılan temel zorluklar, örgü ve ısı uyumlu alt taşların eksikliğidir. Film büyütmede kullanılan alt taş epitaksiyel filmlerin kutuplanmasını, kristal yönelimini, yüzey gerilme (strain) morfolojisini ve kusur yoğunluğunu belirler. ZnO heteroepitaksiyel büyütme için genellikle safir (Al_2O_3) alt taşlar kullanılır. Bu epitaksiyel filmler alt taşların çeşitli yönelimleri üzerine büyütülmüşlerdir. Bu yönelimlerden en sık tercih edilenler (0001) düzlemi olan safirin *c*-düzlemi ve (11 $\bar{2}$ 0) *a*-düzlemidir. Buna ilave olarak da ZnO, Si [35], SiC [36], GaAs [37], CaF_2 [38], $ScAlMg_4$ [39] alt taşlar üzerine büyütülür. Tablo 2.2’de ZnO ve en çok kullanılan alt taşlara ait bazı parametreler karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Tabloda görüleceği üzere %1.8 ile en küçük örgü uyuşmazlığı ZnO ile GaN arasındadır. Ancak, büyük boyutlarda GaN alt taş üretimi çok zor ve pahalı olduğundan ZnO büyütmeleri çoğunlukla safir alt taş üzerine

yapılmaktadır. GaN ve ZnO arasındaki bu örgü ve istiflenme uyumluluğu, safir alt taş üzerine ZnO tabanlı bazı aygıt tasarımlarında elzem olan p-tipi yarıiletken olarak GaN'ın kullanılmasına imkan sağlamaktadır. Safirin (0001)-düzlemi üzerine ZnO büyütülmesi, ikisi arasındaki büyük örgü uyumsuzluğunun etkilerini azaltmak için ZnO'nun (0001)-düzlemi safire göre 30 derece döndürülerek gerçekleştirilir. Safir üzerine yapılan büyütmelerde aktif katmanlardaki kusur ve dislokasyon yoğunluklarını azaltmak ve/veya kırılmayı/çatlamayı önlemek için düşük sıcaklık ZnO ve/veya GaN/ZnO periyodik yapılardan oluşan dağıtılmış Bragg yansıtıcıları (DBR) tampon tabaka olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, a-(2110) veya m-(0110) gibi safirin polar olmayan farklı düzlemleri üzerine de ZnO büyütmeleri ve aygıt tasarımları yapılmaktadır.

Tablo 2.2: ZnO büyütmelerinde kullanılan bazı alt taşlara ait örgü parametreleri ve termal genişleme katsayıları [34].

| Meteryal | Kristal Yapısı | Örgü Parametreleri (Å) | Örgü Uyumsuzluğu (%) | Termal Genişleme Katsayısı α ($\times 10^{-6} K^{-1}$) |
|--|----------------|----------------------------|----------------------|---|
| ZnO | Hekzagonal | a : 3.252 c : 5.213 | | α_a : 2.90 α_c : 4.75 |
| GaN | Hekzagonal | a : 3.189 c : 5.185 | 1.80 | α_a : 5.17 α_c : 4.55 |
| AlN | Hekzagonal | a : 3.112 c : 4.980 | 4.50 | α_a : 5.30 α_c : 4.20 |
| α -Al ₂ O ₃ | Hekzagonal | a : 4.757 c : 12.98 | 18.4 | α_a : 7.30 α_c : 8.10 |
| 6H-SiC | Hekzagonal | a : 3.080 c : 15.12 | 3.50 | α_a : 4.20 α_c : 4.68 |
| Si | Kübik | 5.430 | 40.1 | 4.20 |
| GaAs | Kübik | 5.652 | 42.4 | 6.00 |

ZnO ile uygulama alanları bakımından örtüşen diğer bileşik yarıiletkenlerin bazı fiziksel özellikleri karşılaştırmalı olarak Tablo 2.3'de verilmiştir. ZnO'nun tabloda verilen bu

özellikleri dikkate alındığında ve diğer yarıiletkenler ile karşılaştırıldığında bazı önemli avantajlara sahip olduğu görülmektedir. İlk olarak ZnO'nun hem geniş bant aralığına hem de nispeten daha büyük kohezyon enerjisine ve eksiton kararlılığına aynı anda sahip olması, onu optoelektronik ve elektronik uygulamalar için alternatif bir yarıiletken olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir. Ayrıca, ZnO'nun 60 meV gibi diğer yarıiletkenlerden çok daha büyük bağlanma enerjisine sahip olması, oda sıcaklığında yüksek verimli daha kararlı LED ve lazer uygulamalarında ona avantaj sağlayan başlıca özelliklerindedir. Benzer şekilde ZnO'nun sürüklenme hızının GaN'a kıyasla daha yüksek elektrik alanlarda doyuma gitmesi ve daha büyük değerde olması, yüksek frekanslı aygıtlar için onu son derece ilgi çekici hale getirmektedir. Ayrıca II-IV bileşik yarıiletkenler arasında en yüksek dielektrik sertlik değerine sahip olması, kusur oluşumundan dolayı ortaya çıkabilecek bozulmalardan daha az etkilenmesine imkan sağlayacaktır. En ilgi çekici özelliklerinden birisi de ZnO'nun bütün yarıiletken gruplar arasında en yüksek piezoelektrik etkiye sahip olması gösterilebilir.

Tablo 2.3: ZnO'nun bazı fiziksel özelliklerinin daha ön plana çıkarılması açısından teknolojik uygulama alanları bakımından kesişen diğer bileşik yarıiletken materyaller ile karşılaştırılması [34].

| Materyal | Kristal yapısı | Bant aralığı enerjisi (eV) | Kohezyon enerjisi (eV) | Erime sıcaklığı (K) | Eksiton bağlanma enerjisi (meV) | Dielektrik sabiti |
|----------|----------------|----------------------------|------------------------|---------------------|---------------------------------|--|
| ZnO | Wurtzite | 3.37 | 1.89 | 2248 | 60 | ϵ_s : 8.75 ϵ_{opt} : 3.75 |
| ZnS | Wurtzite | 3.80 | 1.59 | 2103 | 30 | ϵ_s : 9.60 ϵ_{opt} : 5.70 |
| ZnSe | Çinko sülfür | 2.70 | 1.29 | 1793 | 20 | ϵ_s : 9.10 ϵ_{opt} : 6.30 |
| GaN | Wurtzite | 3.39 | 2.24 | 1973 | 21 | ϵ_s : 8.90 ϵ_{opt} : 5.35 |
| 6H-SiC | Wurtzite | 2.86 | 3.17 | >2100 | | ϵ_s : 9.66 ϵ_{opt} : 6.52 |

2.4 Optik Özellikler

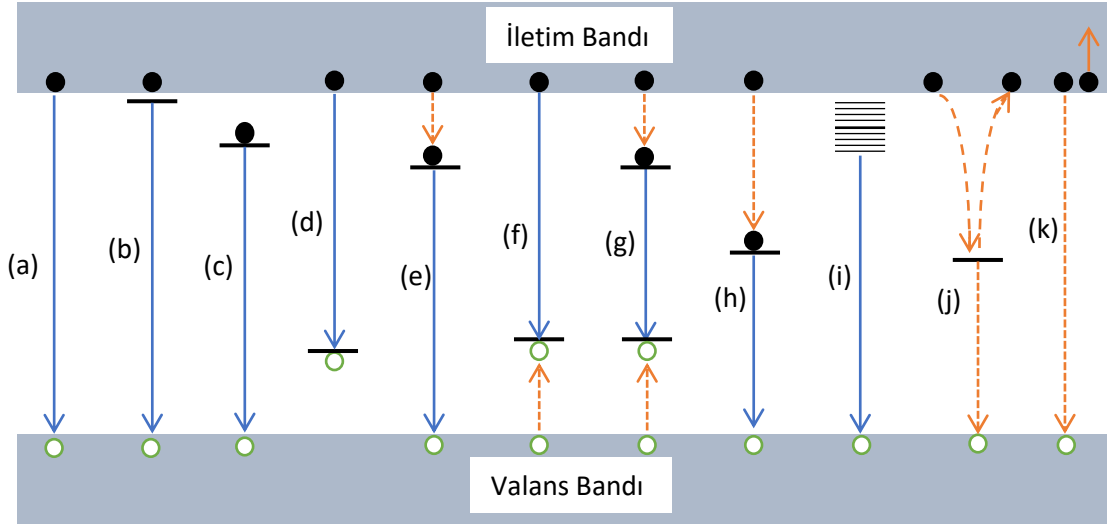
LED, lazer, fotodetektör ve güneş pilleri gibi fotonik aygıtların üretimi ve geliştirilmesinde kullanılan yarıiletkenlerin optik özelliklerinin ayrıntılı olarak belirlenmesi son derece önemlidir. Yarıiletkenlerin enerji bant aralığı ve niteliği, ışınsal ve ışınsal olmayan geçiş mekanizmaları, safsızlık ve kusurların türü, yoğunluğu, orijinleri ve enerji seviyeleri gibi birçok parametrenin bilinmesi hedeflenen optoelektronik aygıtların tasarımında ve geliştirilmelerinde son derece önemli bir yere sahiptir. Yarıiletkenlerin optik özelliklerinin belirlenmesinde amacına göre birçok farklı deneysel teknik kullanılmaktadır. Bunlardan en başlıcaları olarak, optik soğurma, foto yansıma, spektroskopik elipsometri, fotolüminesans, katodolüminesans, termolüminesans gibi teknikler sayılabilir. Bu çalışma kapsamında incelenen örneklerin optik özellikleri sadece fotolüminesans tekniği kullanılarak araştırılmıştır. Bu yüzden bu kısımda sadece fotolüminesans tekniği üzerinde ayrıntılı olarak durulacaktır. Bu teknikte ortam yüzeyinden gelen ışığın bir kısmı yüzeyden geri yansır ve geriye kalan ise ortama iletilir. Ortama giren ışınımın bir kısmı bu ortam içinde soğrulabilir ya da saçılabilirken kalan kısmı ortam içinden geçer. Soğrulan fotonların bir kısmı ısı olarak açığa çıkar ya da farklı bir frekansta foton olarak tekrar yayımlanabilir. Bu tekrar yayımlanma süreci fotolüminesans olarak adlandırılır. Bu olayın gerçekleşebilmesi için uyarma ortamı, uyaran fotonların enerjisinin incelenen örneğin enerji bant aralığından daha yüksek olması ve bu ortamda yeteri kadar soğrulması gerekir. Bu teknik, yarıiletken malzemelerin optik özelliklerini belirlemek ve yapısında görülen doğal kusurlar ve safsızlıklar hakkında bilgi edinmemizi sağlar. Bu teknik yarıiletkenler için kullanılan çok duyarlı ve yararlı bir deneysel tekniktir. Yarıiletken malzemeye ait fotolüminesans spektrumunda görülen ışınsal geçişler, malzemenin kalitesine, büyütme şartlarına ve safsızlık yoğunluğu gibi parametrelere bağlıdır. Fotolüminesans süreci üç ana adımda incelenebilir. Bunlar;

Uyarılma: İlk olarak incelenen malzeme dışarıdan bir enerji kaynağı tarafından uyarılır. Fotolüminesans tekniğinde dışarıdan uyarıcı olarak kullanılan optik kaynak genellikle tek dalga boylu bir lazerdir. Uyarma enerjisi, $\hbar\omega$, yarıiletkenin bant aralığından, E_g , büyük ($\hbar\omega \geq E_g$) olduğunda fotonlar elektronları valans bandından iletim bandına çıkarırlar ve geride deşik bırakarak elektron-deşik (e-d) çiftleri oluşur.

Termalizasyon: $\hbar\omega \gg E_g$ için üretilen e-d çiftleri ilk anda çok yüksek kinetik enerjiye sahiptirler. Üretilen elektron-deşik çiftleri bu fazla enerjilerini akustik ve optik fonon

yayınımı yoluyla hızlı bir şekilde (0.2-100 ps gibi bir zaman içerisinde) boşaltarak bant kenarına doğru termal denge dağılımlarına ulaşacak şekilde geçiş yaparlar.

Tekrar birleşme: Termalize olmuş bu denge dışı elektron-deşik çiftleri Şekil 2.5’de görülen geçiş mekanizmaları yoluyla ışınsal veya ışınsal olmayan yolla tekrar birleşirler.



Şekil 2.5: Bir yarıiletkende bir fotonun soğurulmasını takiben gözlenebilecek mümkün tekrar-birleşme süreçleri: (a) banttandır-banda geçiş, (b) serbest eksitonik geçiş, (c) verici-bağlı eksitonik geçiş, (d) alıcı-bağlı eksitonik geçiş, (e) verici-valans bandı geçiş, (f) alıcı-iletim bandı geçiş, (g) verici-alıcı çifti geçiş, (h) derin seviye geçiş, (i) ana geçişlerin LO-fonon kopyaları, (j) bir ara durumda ışınsal olmayan tekrar-birleşme, (k) Banttandır-banda Auger tekrar-birleşme. Düz dikey çizgiler ışınsal, kesikli çizgiler ise ışınsal olmayan süreçlerini temsil etmektedir.

Şekil 2.5’de şematik olarak gösterilen optik geçişler, içsel (intrinsic) ve dışsal (extrinsic) lüminesans olarak sınıflandırılabilir [45]. Aşağıda bu geçişler üzerinde durulmuştur.

2.4.1 İçsel Lüminesans

2.4.1.1 Banttandır Banda Geçişler

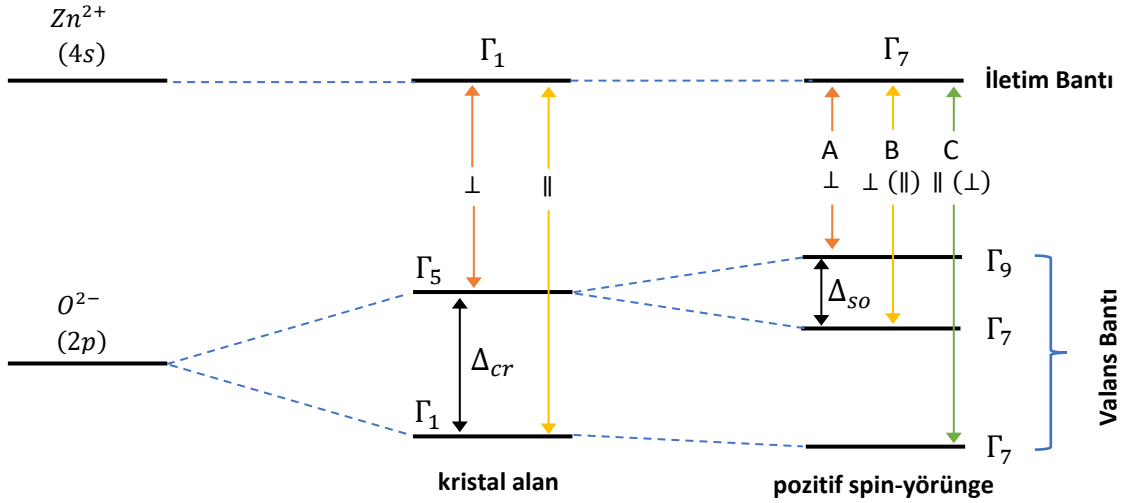
Bu geçişler iletim bandı serbest elektronları ile valans bandı serbest deşikleri arasında meydana gelen ışımsal geçişleri içermektedir. Bu tip lüminesans süreçleri nispeten yüksek sıcaklıkta veya uyarım yoğunluklarında çok saf malzemelerde gözlenir. Düşük sıcaklıklarda eksitonik lüminesansa döner. Belirli bir sıcaklık değerlerinde banttandır banda geçiş enerjisi $h\nu = E_g + 1/2 k_B T$ ile verilir [42]. Bu tip geçişler eksiton bağlanma enerjileri düşük olan Si, Ge ve GaAs gibi yarıiletkenlerde gözlenebilirken, ZnO gibi eksiton bağlanma enerjilerinin yüksek olduğu malzemelerde oda sıcaklığında dahi gözlenmezler.

2.4.1.2 Çapraz Geçişler

Çapraz geçişler, değerlik bandı bant kenarında bir elektron ile en dış kabuk bandında oluşturulan bir deşik birleştiğinde meydana gelir. Bu tür lüminesans tipik olarak alkali ve alkalın toprak halidlerde ve çift halidlerde görülür.

2.4.1.3 Eksitonik Geçişler

Fotolüminesans analizlerinde özellikle son derece saf ve optik kalitesi yüksek yarıiletkenlerde ve düşük sıcaklıklarda genel olarak eksitonik geçişler olarak adlandırılan daha karmaşık lüminesans gözlenmektedir. Bir eksiton, uyarılmış bir elektronun bir deşikle Coulomb etkileşmesi yoluyla küçük bir bağlanma enerjisi (E_x) ile birbirine bağlı elektron-deşik (e-d) çiftidir. Oluşan eksiton kristalin içinden geçerken bir miktar enerji taşır ve ışımsal tekrar birleşme çıkar. Coulomb etkileşimi ile birbirine bağlı olan e-d çiftleri başka hiçbir merkezle etkileşmiyorsa bunlara *serbest eksiton* denir ve bağlanma enerjileri hidrojen atomuna benzetilerek hesaplanabilir. FL spektrumunda serbest eksitona ait tepe enerji değeri $E = E_g - E_x$ olacaktır ve genelde literatürde (FE) ya da (FX) olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.6: Wurtzite yapıda ZnO'nun enerji bant yapısının şematik gösterimi. Γ_5 ve Γ_1 sırasıyla uyarılma kaynağının elektrik alan bileşenin optik c-eksenine dik ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$) ve paralel ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$) polarizasyon geometrilerinde izinli geçişler iken, Γ_6 ve Γ_2 izinli değildir. Parantez içindeki semboller kısmen izinli geçişleri göstermektedir.

Şekil 2.6' da şematik olarak gösterildiği üzere wurtzite yapıda kristallenen ZnO'nun iletim bandı Γ_7^c simetrisine sahip genelde s-durumlarından oluşmakta iken valans bandı p-durumlarından oluşmaktadır. Kristal alanı ve pozitif spin yörünge etkileşmesinden dolayı valans bantı FX_A , FX_B ve FX_C eksitonları olarak adlandırılan en üst (Γ_9^v), üst (Γ_7^v) ve alt (Γ_7^v)

gibi üç farklı banda yarılmaktadır. Grup teorisi argümanları ve bant simetrilerinin grup simetrilerinin doğrudan çıktısı olarak;

$$\Gamma_9^v \text{ simetri durumu için: } \Gamma_7^c \otimes \Gamma_9^v \rightarrow \Gamma_5 \oplus \Gamma_6$$

ve

$$\Gamma_7^v \text{ simetri durumu için: } \Gamma_7^c \otimes \Gamma_7^v \rightarrow \Gamma_5 \oplus \Gamma_1 \oplus \Gamma_2$$

içsel eksiton taban durum simetrilerini verecektir. Burada, Γ_5 ve Γ_6 eksiton taban durumlarının her ikisi de iki kat dejenere iken, Γ_1 ve Γ_2 'ler katlı değildir. Bu eksitonların doğalarından dolayı farklı dipol kutuplanma yönelimleri vardır. Bu yüzden Γ_5 ve Γ_1 -eksiton simetrisi dipol-izinli olup parlak eksitonlar, Γ_6 ve Γ_2 -eksiton simetrisi optik olarak aktif olmayıp karanlık eksitonlar olarak adlandırılır. Γ_1 -eksitonu ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$) polarize ve Γ_5 -eksitonu ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$) polarizedir. Ancak, Γ_1 -eksitonun osilatör şiddeti, Γ_5 -eksitondan çok çok küçük olduğundan standart polarize yansıma, absorpsiyon ve fotoluminesans ölçümleri gibi doğrusal spektroskopi tekniklerle gözlenebilmesi son derece zordur [1,2,37].

Bağlı eksitonlar ise nötr veya iyonize olmuş sığ safsızlık merkezleri, derin safsızlık merkezleri ya da yarıiletken örgüsündeki diğer kusurlar gibi çekici merkezlerine bağlıdırlar. Bir eksiton nötr bir verici (donor) atoma bağlanırsa bu geçiş literatürde (D^0X) sembolü ile gösterilir. Benzer şekilde bir eksiton nötr bir alıcı (acceptor) atoma bağlanırsa bu geçiş (A^0X) olarak gösterilir. Bağlı eksitonların enerjisi eksitonun bağlı olduğu merkez tarafından düşürüldüğünden serbest elektronun enerjisinden daha düşüktür ($E_{BE} < E_{FE}$). Bağlı eksitonlar bir kusur ya da safsızlık merkezine bağlı olduklarından herhangi bir kinetik enerjiye sahip değildirler. Çizgi genişliği doğal çizgi genişliğidir ve $\Delta E = \hbar/\tau$ belirsizlik ilkesi ile belirlenir. Burada τ ; eksitonun doğal yaşam süresidir. Fakat pratikte düzensizlik ve sıcaklıktan dolayı çizgi genişlikleri malzemenin kalitesine göre daha büyük değerler göstermektedir. ZnO'nun n-tipi iletkenliğinden dolayı, ZnO'daki alıcıya (acceptor) bağlı eksitonların (AXs) varlığı henüz deneysel çalışmalar ile kanıtlanmamıştır. Bu nedenle BX'ler üzerindeki tüm çalışmalar vericiye (donor) bağlı eksitonlara (DX'ler) odaklanmıştır [44].

2.4.2 Dışsal Lüminesans

Dışsal lüminesans, safsızlıkların veya kusurların yarıiletkenlere kasıtlı olarak dahil edilmesinden kaynaklanan lüminesans anlamına gelir, yerelleşmiş veya yerelleşmemiş olabilir. İletim bandındaki serbest elektronlar ve değerlik bandındaki serbest deşikler de lüminesans emisyonlarına katıldığında yerelleşme olmaz. Diğer taraftan, yerelleşmiş tip,

lümİnesansın uyarma ve emisyon işlemleri yerleşmiş bir lümİnesans merkez içinde kısıtlandığında meydana gelir.

2.4.2.1 Safsızlık ve Kusur Geçişleri

Yarıiletkenin yapısında doğal olarak bulunan ya da istenmeden oluşmuş veya kasıtlı olarak katılanan verici-alıcı seviyelerinin sebep olduğu geçişlerdir. Bu geçişler, nötr verici (donor)-deşik (D^0) ve elektron-nötr alıcı (acceptor) (eA^0) geçişleridir. Bazı durumlarda, iyonize olmuş verici ve iyonize olmuş alıcı enerji seviyelerinde de geçişler görülmektedir. Bu geçişler nötr geçişlere benzemekte olup tepe enerji değerleri daha büyüktür. Genelde bu geçişler literatürde (D^+h) ve (eA^-) terimleri ile de gösterilirler. Belirli bir sıcaklık değerlerinde bu geçişlerin enerjileri;

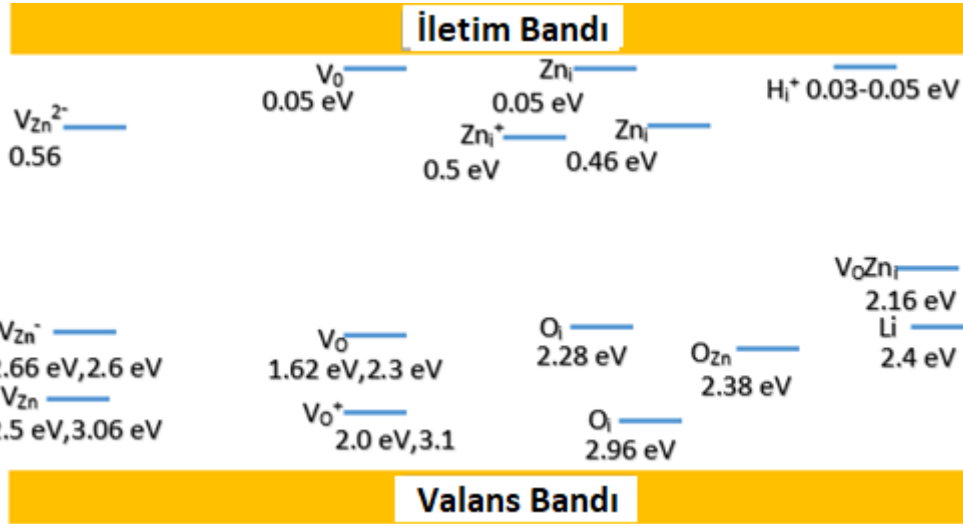
$$hv_{(D^0d)} = E_g - E_D + \frac{1}{2} k_B T \quad (2.2)$$

$$hv_{(eA^0)} = E_g - E_A + \frac{1}{2} k_B T \quad (2.3)$$

ile verilir. Burada E_D ve E_A sırasıyla sığ verici ve alıcı bağlanma enerjileridir.

Yarıiletken kristallerde büyütme sistemine bağlı ve ondan bağımsız kendiliğinden oluşan noktasal kusurlar bulunabilir. Örgüdeki atom eksikliğinden kaynaklanan kusurlar (boşluklar), kristali oluşturan bir atomun kendi örgü noktasında değil de diğer atomun yerinde bulunmasından kaynaklanan kusurlar (substitutional) ya da örgüde fazlalık bir atomun söz konusu olduğu kusurlar (interstitial) ve bunların çeşitli kombinasyonlarından oluşan kompleks kusurlar bunlardandır. Bu kusurlar kristal içerisinde verici ya da alıcı atomu gibi davranabilirler. Noktasal kusurlar kristal içinde bölgesel bir dağılım göstermektedir. Eğer dağılım, kristal potansiyelinden bir ya da birkaç birim hücreyi kapsayan dar bir çerçevede bir potansiyel değişimi oluşturuyorsa derin seviye, daha fazla birim hücreyi kapsayan uzun bir bölgede potansiyel değişimi oluşturuyorsa sığ seviye kusur merkezleri olarak adlandırılır. ZnO da bu kusurlardan muaf değildir. Bu yüzden ZnO için de bu safsızlık ve kusur merkezlerinin kaynaklarının ve enerji seviyelerinin belirlenmesi hem deneysel yöntemlerde hem de teorik hesaplamalarla belirlemek için literatürde birçok çalışma bulunmaktadır. Şekil 2.7, ZnO için hesaplanan tipik kusur merkezlerinin orijinleri ve enerji seviyelerini göstermektedir. ZnO'nun fotolümİnesans spektrumu incelendiğinde, örneklerin kalitesine bağlı olarak farklı şiddetlerde ve çizgi genişliklerinde spektrumun UV, mavi, yeşil, sarı ve

kırmızı bölgelerine düşen geçişleri tipik olarak gözlenmektedir. UV emisyon bölgesi serbest ve sığ seviye bağlı eksiton geçişleri ile domine edilmektedir. Düşük enerjili diğer spektral bölgelerde ise örneklerin büyütüldüğü sisteme ve kalitesine bağlı olarak Şekil 2.7’de gösterilen Zn boşluğu (V_{Zn}), O boşluğu (V_O), Zn arayerleri (Zn_i), O arayerleri (O_i) gibi doğal veya yabancı katkı atomlarından kaynaklı derin seviye kusurlarına ait geçişler sıkça gözlenmektedir [44,66].



Şekil 2.7: ZnO kristali için hesaplanan kusur merkezleri ve enerji seviyeleri [44].

2.4.2.2 Verici-Alıcı Çiftleri Geçişleri

Bu geçişler, yarıiletkenlere hiçbir katkı yapılmısa dahi yarıiletkenlerde bulunan doğal safsızlıklar arasında gözlenen geçişlerdir. Verici - alıcı çiftleri arasındaki geçişlerin enerjisi;

$$(D^0A^0): E = E_g - E_A - E_D + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.4)$$

ile ifade edilir. Buradaki $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ terimi Coulomb etkileşim terimini, r ise verici ve alıcı arasındaki uzaysal mesafeyi göstermektedir. Formüldeki Coulomb kuvvetinin anlamı, nötral durumdaki (D^0A^0)’nın iyonize olmasıyla oluşan (D^+A^-) çiftinin sahip olduğu elektrostatik enerjisi ifade etmektedir. Bu nedenle FL spektrumunda ayırık çizgiler grubu (D^0A^0) geçişleri gözlenebilir. Eğer r yeterince büyükse, (D^0A^0) arasındaki enerji dağılımı azalır ve böyle durumlarda ayırık çizgiler gözlenmez. Verici – alıcı geçişleri, sadece (D^0A^0) çiftini oluşturan elemanlar arasındaki mesafe kritik yarıçap, r_c değerinden daha büyük olduğunda meydana gelir. Eğer çiftler arasındaki etkileşim enerjisi elektron ve deşik tarafından perdelenirse,

çiftler arasındaki elektrostatik etkileşim enerjisi sıfır olur ve $E_D + E_A$ enerjisi örgüye aktarılır. Bu nedenle perdeleme süreci sadece $E_D + E_A \geq \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ olduğunda meydana gelebilir.

2.5 Boyuna (LO) Fononlar

Yarıiletkenlerdeki eksiton-fonon etkileşimlerinin en önemli sonucu, lüminesans spektrumlarında fonon destekli serbest ve bağlı eksiton emisyonlarının ortaya çıkmasıdır. Çoğu II-VI grup yarıiletkenlerde ve bazı iyonik kristallerde fotolüminesans (FL) spektrumlarında fonon kopyaları (replikaları) gözlenmiştir. Emisyon yoğunluklarının ana tepe noktası ve fonon replikaları arasındaki dağılımın eksiton-fonon bağlanma gücüne bağlı olduğu bulunmuştur. Eksitonların LO fononlar ile etkileşimi Fröhlich etkileşimi olarak tanımlanır. Bununla birlikte, serbest eksiton ve bağlı eksitonlar arasında bir fark vardır, serbest eksiton kristal içinde hareket edebilir. Kinetik enerjiye ve dolayısıyla bir kütle merkezi dalga vektörüne (K) sahiptir. $K \neq 0$ olan eksitonların momentum korunum yasası nedeniyle radyal olarak yeniden birleşmesine izin verilmez. LO fonon ile etkileşim, momentumu fonona aktarır ve eksitonun yeniden birleşmesini sağlar. Daha yüksek sıcaklıklarda, LO fononlarının bu momentum transferinin gerçekleşmesi daha olasıdır.

LO fonon kopyalarının tepe şekli asimetriktir. Tepe enerjisi sıcaklığa bağlıdır. (örneğin, 1-LO fonon kopyası için tepe enerjisi $\Delta = (3/2)kT$ ve 2-LO fonon kopyası için $\Delta = (1/2)kT$). Tepe çizgi genişliği de sıcaklıkla doğrusal olarak artar (1-LO fonon kopyası için $3kT$ ve 2-LO için $2kT$ gibi). 1-LO kopyasının toplam şiddetinin 2-LO kopyasına oranı (yani I_{1LO}/I_{2LO}) da sıcaklığa doğrusal olarak bağlıdır. Bu tahminler örgü sıcaklığının LO fonon kopyaları ve sıfır fonon geçişi arasındaki lüminesans dağılımına büyük bir etkisi olduğunu göstermektedir [40,41].

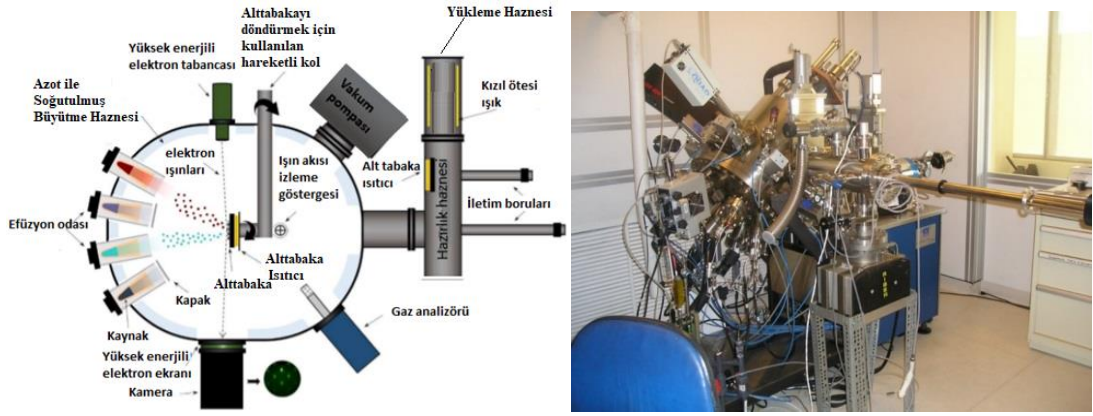
ZnO gibi bir materyalde, Fröhlich etkileşimi, boyuna optik (LO) fononlar tarafından indüklenen en belirgin taşıyıcı veya eksiton - fonon saçılma mekanizmasıdır. Eksitonların ve boyuna optik fononlarının güçlü etkileşimleri, fotolüminesans spektrumlarında kendini eksitonik, sığ veya derin seviye safsızlık ve kusur merkezli emisyonların fonon kopyaları ile gösterir. ZnO'da LO fonon enerjisi literatürde 70-73 meV arasındadır. Dolayısıyla, ZnO'nun fotolüminesans spektrumunda serbest ve bağlı eksiton geçişleri ile birlikte DAP geçişlerinden LO kopyaları sıkça gözlenmektedir [44].

3. DENEYSEL YÖNTEMLER

Bu tez çalışmasında, farklı biriktirme tabakası ve alt taşlar üzerine büyütülen üç adet Galyum katkılı ZnO (GZO) ince film incelenmiştir. Tüm örnekler Moleküler Demet Epitaksi (MBE) yöntemi kullanılarak büyütülmüştür. Bu bölümde ilk olarak MBE tekniği hakkında kısa bir bilgiden sonra büyütülen örneklerin yapısı ve büyütme parametreleri verilecektir. Daha sonra örneklerin ışına özelliklerinin araştırılmasında kullanılan Fotoluminesans (FL) tekniğini hakkında bilgi verilecektir.

3.1 Moleküler Demet Epitaksi (MBE) Tekniği

Bir MBE sisteminin temel amacı yüksek kaliteli malzemeler büyütmeektir. Tipik bir MBE sisteminin büyütme odasının ve temel elemanlarının şematik gösterimi ve bu çalışmada incelenen örneklerin büyütüldüğü MBE sisteminin fotoğrafı Şekil 3.1’de gösterilmektedir. Yüksek kalitede malzemeler elde edebilmek için kaynak element mümkün olduğunca saf olmalıdır. MBE, ultra yüksek vakum (UHV $\sim 10^{-11}$ Torr basınç) koşullarında bir kristalin alt taş üzerinde atomlarının homo-epitaksiyal (epitaksiyel tabaka ve alt taş materyali aynı materyal) veya hetero-epitaksiyal (epitaksiyel tabaka ve alt taş materyali farklı materyal) tabakalar halinde büyütülmesiyle gerçekleşen epitaksiyal bir kristal büyütme tekniğidir. Moleküler demet, kaynak elementin buharlaşacak düzeye kadar ısıtılması ile elde edilir. Bu teknik ile atomik mertebede kalınlık kontrolü sağlanması, üretilen malzemenin saflık derecesinin yüksek olması, büyütme sırasında katkılama kontrolünün yapılabilmesinden dolayı, lazer, detektör, modülatör gibi heteroyapılar için ideal bir üretim tekniğidir. Dolayısıyla bu teknik, nanoteknolojinin ilerlemesine katkıda kaçınılmaz bir rol oynamaktadır. MBE sistemi genel olarak üç vakum odasından oluşmaktadır bunlar; i) yükleme odası: numunelerin vakum odasına getirilmesinde ve vakum odasından çıkarılmasında kullanılır, ii) hazırlık odası: numunenin hazırlanması ve saklanması için kullanılır, iii) büyütme odası: numunelerin büyütüldüğü odadır.



Şekil 3.1: (a) Tipik bir MBE sisteminin şematik gösterimi (b) Örneklerin büyütüldüğü MBE sisteminin fotoğrafı.

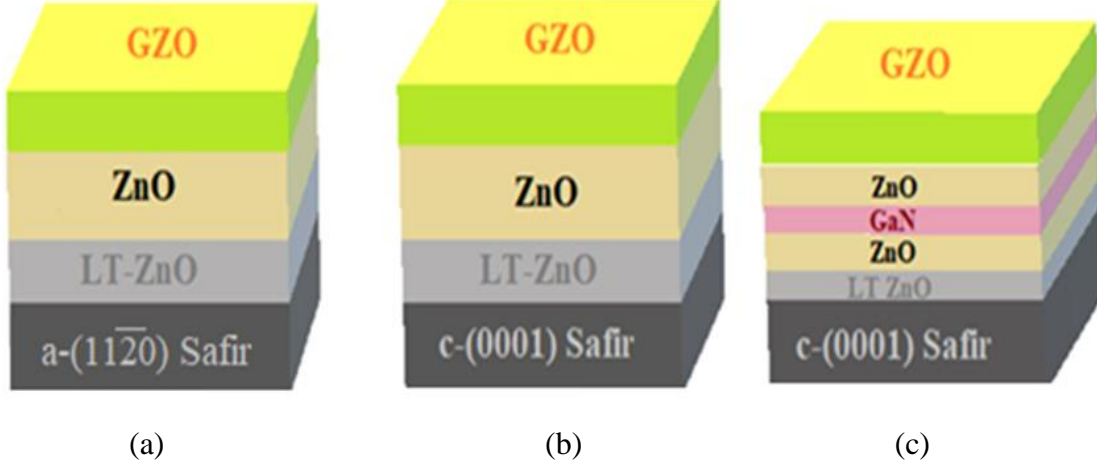
Büyütme haznesinin ortamını temiz tutmak ve büyütme işlemi sırasında kirliliği en aza indirmek için iyon pompaları ve/veya soğuk hava pompaları kullanılır. Ayrıca, sıvı nitrojen dolgulı örtü ile büyüme odasının kendisi vakum seviyesinin arttırılmasına katkıda bulunur. Artık gazlar, büyüme odasının kontrolüne yardımcı olmak için artık gaz analizörü (RGA) tarafından izlenir. Ultra yüksek saflıkta malzemeler, panjurlarla donatılmış efüzyon haznesinin içindeki potalara (crucible) yüklenir ve potaların ısıtılmasıyla pota deliğine süblime edilir veya buharlaştırılır. Işın akısı, çalışma süresinin $\sim 0.1s$ olduğu panjurlarla kontrol edilir. Bu nedenle, düşük büyüme hızları ve hassas bileşim kontrolü rahatlıkla elde edilebilir. Akı oranları ve büyüme hızları, alt tabaka ısıtıcı konumunda bulunan ışın akısı izleme (BFM) göstergeleri ile belirlenir. Büyüme işleminden önce, efüzyon hücre sıcaklığına bağlı olarak kaynak malzemenin ışın akısı BFM ölçer ile ölçülür. Ardından, alt tabaka ısıtıcısına yüklenen alt tabaka, uygun bir sıcaklığa kadar ısıtılır. Sıcaklık ve efüzyon hücrelerinin kapaklarını açar, atomlar veya moleküller yüzeye çarpar ve uygun büyüme koşullarında (arka plan vakum seviyesi, ışın akısı oranı ve alt tabaka sıcaklığı) kristalleşme sürecine öncülük eden yüzeydeki fiziksel ve kimyasal reaksiyonlara geçerler. Büyüme sürecinde, alt taşın sıcaklığı alt taş ısıtıcısının ısı çift (thermocouple) ve temassız sıcaklık sensörleri (Pirometre veya bant kenarı termometresi) tarafından izlenir. Büyüme sırasında alt tabaka sürekli döndürülerek homojen bir büyütme işleminin gerçekleşmesi sağlanır. MBE'nin diğer vakum kaplama tekniklerinden farkı, demet akışının kontrol edilebilir olması büyüme sürecini gerçek zamanlı olarak izlemek için yansıma yüksek enerjili elektron kırınımı (Reflection High-Energy Electron Diffraction, RHEED) kullanılmasıdır. RHEED ile yüzey kristal bilgilerini atomik seviyelerde, büyüme modlarında tespit etmeyi ve ayrıca büyüme oranlarını ölçmeyi sağlar [43].

3.2 Örneklerin Yapısı ve Büyütme Parametreleri

Tezimizde kullanılan örnekler Virginia Commonwealth Üniversitesi, Elektrik ve Bilgisayar Mühendisliği Bölümünde üretilmiştir. Örneklerimiz düşük ve yüksek alt taş ve ZnO sıcaklığında katmanlar halinde üretilmiştir. Ga katkılı ZnO örneklerinin üretim parametreleri Tablo 3.1’de verilmiştir. Şekil 3.2’de ise örneklerin şematik gösterimleri verilmiştir. Tüm örnekler MBE tekniği ile üretilmiştir.

Tablo 3.1: GZO örneklerine ait büyütme ortamı ve parametreleri

| Örneğin Adı | | 651 | 753 | 652 |
|--------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Büyütülen Alt Taş | | a-safir | c-safir | DBR |
| Toplam Kalınlık (nm) | | 300 | 210 | 280 |
| Düşük Alt Taş Sıcaklığı | Altaş sıcaklığı (K) | 200 | 200 | 200 |
| | ZnO Sıcaklığı (K) | 570 | 640 | 570 |
| | Basınç (Torr) | 9.1×10^{-6} | 8×10^{-6} | 9.6×10^{-6} |
| Yüksek Alt Taş Sıcaklığı | Alt taş sıcaklığı (K) | 611 | 550 | 550 |
| | ZnO Sıcaklığı (K) | 590 | 590 | 590 |
| | Basınç (Torr) | 9×10^{-6} | 6.2×10^{-6} | 8×10^{-6} |
| Büyüme Süresi (dak.) | | 250 | 120 | 213 |



Şekil 3.2: Ga-katkılı ZnO (GZO) örneklerinin şematik gösterimi (a) a-safir - $(11\bar{2}0)$ düzleminde büyütülen GZO (b) c-safir (0001) düzleminde büyütülen GZO (c) DBR alt taş üzerine büyütülen GZO

3.3 Fotolüminesans (FL) Tekniği

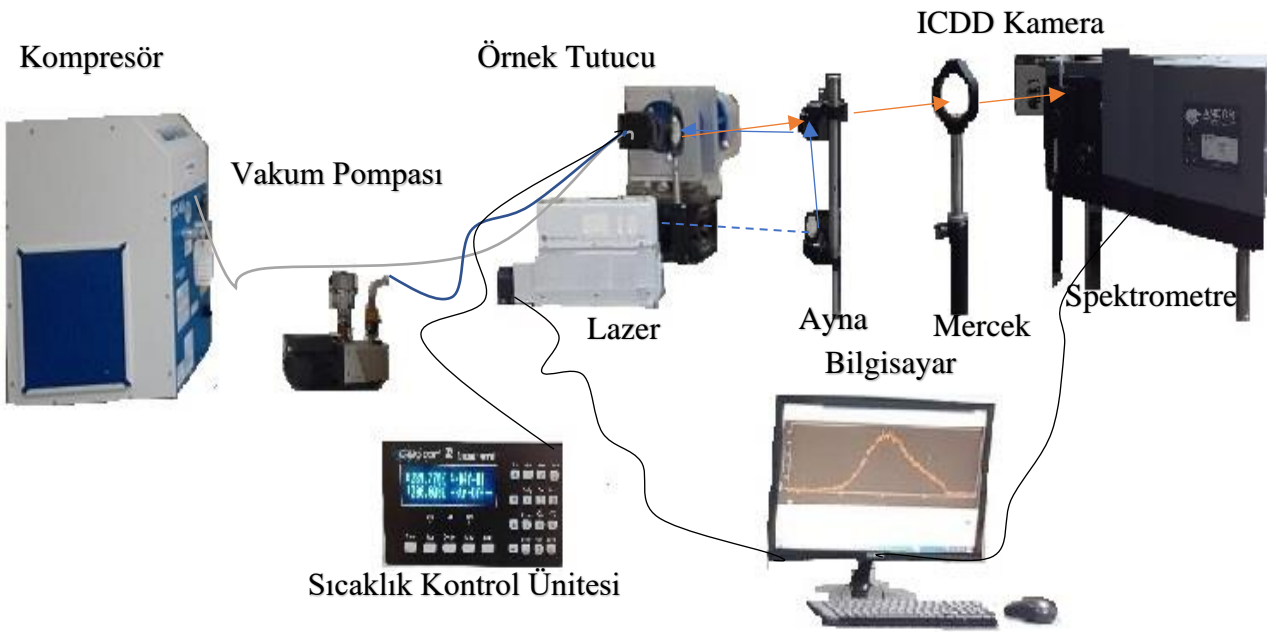
Bir malzeme dışarıdan bir kaynak tarafından uyarıldığı zaman malzemeye ait atomlar malzemenin kristal yapısındaki atom, iyon veya molekül, uyarılmış seviyeye çıkarılıp elektronların ışımali geçişler yoluyla düşük enerji seviyelerine düşmesi sonucunda iki enerji seviyesi arasında meydana gelen fark kadar bir dalga boyuna sahip foton (ışık) yayarlar. Bu ışımali emisyon süreçlerine lüminesans adı verilir. Lüminesans farklı uyarma kaynakları yolu ile gerçekleşebilir. Fotolüminesans (FL) tekniği, optik uyarma yoluyla geniş bant aralıklı malzemelerin optik özelliklerinin incelenmesinde yaygın olarak kullanılan ve örneğe zarar vermeyen optik analiz yöntemlerinden biridir.

MBE ile büyütülen ve yukarıda yapıları verilen örneklerin fotolüminesans ölçümleri, Balıkesir Üniversitesi, Bilim Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesinde bulunan ve Şekil 3.3 a ve b'de sırasıyla fotoğrafı ve şematik gösterimi verilen sistemde alınmıştır. Şekilde görüldüğü gibi örnekler ilk olarak kapalı-devirli soğutucuya (HC-4A) bağlı bulunan optik örnek tutucuya yerleştirilir. Örneklerin bulunduğu ortam $<10^{-3}$ Torr basınca düşene kadar bir difüzyon pompası ile pompalanır. Tüm örneklerin FL spektrumları 10K ile 300K arasında farklı sıcaklıklarda alınmıştır. Sıcaklıklar, örneklerin yerleştirildiği tutturucuya monte edilmiş bir sıcaklık sensörü ile birlikte mK hassaslığına sahip sıcaklık kontrolörü (Cryo.con 32) ile sağlanmıştır. Ayrıca, 10K sıcaklığında 2.6-330 mW/cm² aralığında uyarma güç yoğunluğuna bağlı FL ölçümleri de yapılmıştır. Bu sistemde uyarma kaynağı olarak 1 kHz frekansında maksimum 120 μ J ortalama enerjiye sahip 349 nm çıkış

dalga boylu frekans üçleyicili Nd: YLFQ kitlemeli atma (pulse) lazer (Spectra-Physics) kullanılmıştır. Bu lazerin foton enerjisi incelenen örneklerin uyarılması için uygundur. Örneklerden gelen ışınlar sisteme uygun olarak belirlenen mercekler yardımı ile yarık genişliği 0-3mm arasında değiştirilebilen ve 600/1200/2400 çizgi/mm sahip üçlü dağıtıcının (grating) monte edildiği spektrometrenin (Andor Shamrock 500İ) girişine odaklanmıştır. Örnek yüzeyinden saçılan lazerin spektrometreye girmesini engellemek için spektrometrenin giriş yarığının önüne 355 nm'in altını geçirmeyen bir düşük-bant filtresi kullanılmıştır. FL ölçümlerinde yeterli düzeyde verimlilik ve çözünürlük sağladığı için spektral dağıtıcı olarak 1200 çizgi/mm'lik dağıtıcı kullanılmıştır. Spektrometre tarafından dağıtılan optik sinyal 256x1024 piksel boyutlarında ICCD detektör dizisinin (Andor iStar 320T) üzerine düşürülerek elektrik sinyallerine dönüştürülür. Spektrometre ve ICDD bir yazılım aracılığı ile sisteme bağlı bilgisayar tarafından kontrol edilmiştir.



(a)



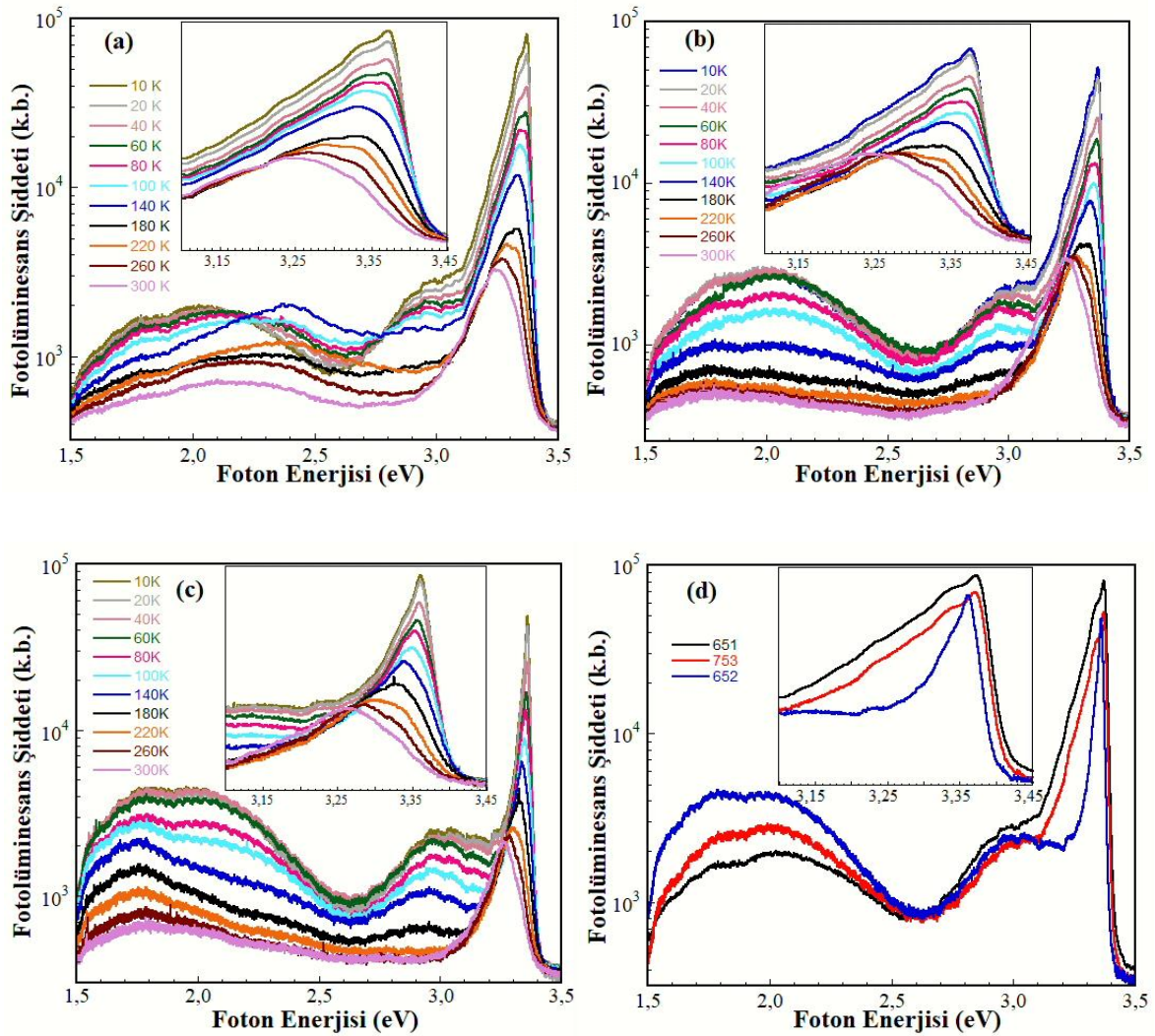
(b)

Şekil 3.3: (a) Balıkesir Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesinde bulunan fotoluminesans ölçüm sisteminin fotoğrafı ve (b) bu ölçüm sistemin şematik gösterimi

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

4.1 Fotolüminesans Ölçümleri

Tezin bu bölümünde, safirin a-(11 $\bar{2}$ 0) ve c-(0001) düzlemleri ile Dağıtılmış Bragg Yansıtıcı (DBR) alt taş üzerinde büyütülen sırasıyla 651, 753 ve 652 kodlu üç farklı örneğin sıcaklığa ve uyarma güç yoğunluğuna bağlı fotolüminesans ölçüm sonuçları verilecektir. Her üç örneğinde FL ölçümleri 10K-300K sıcaklık ve 2.6-330 mW/cm² uyarma güç yoğunluğu aralığında alınmıştır. FL spektrumlarına OriginPro 8 grafik programı kullanılarak Gaussian uyarlama (fitting) uygulanarak spektrumların tepe enerjileri, şiddetleri ve yarı yükseklik tam genişlikleri (FWHM) belirlenmiştir. Sonuçlar literatür ile karşılaştırılmalı olarak detaylıca analiz edilmiştir. Her üç örneğin 10K ile 300K sıcaklık aralığında alınan FL spektrumları ile birlikte 10K'deki spektrumları karşılaştırılmalı olarak Şekil 4.1'de verilmektedir.

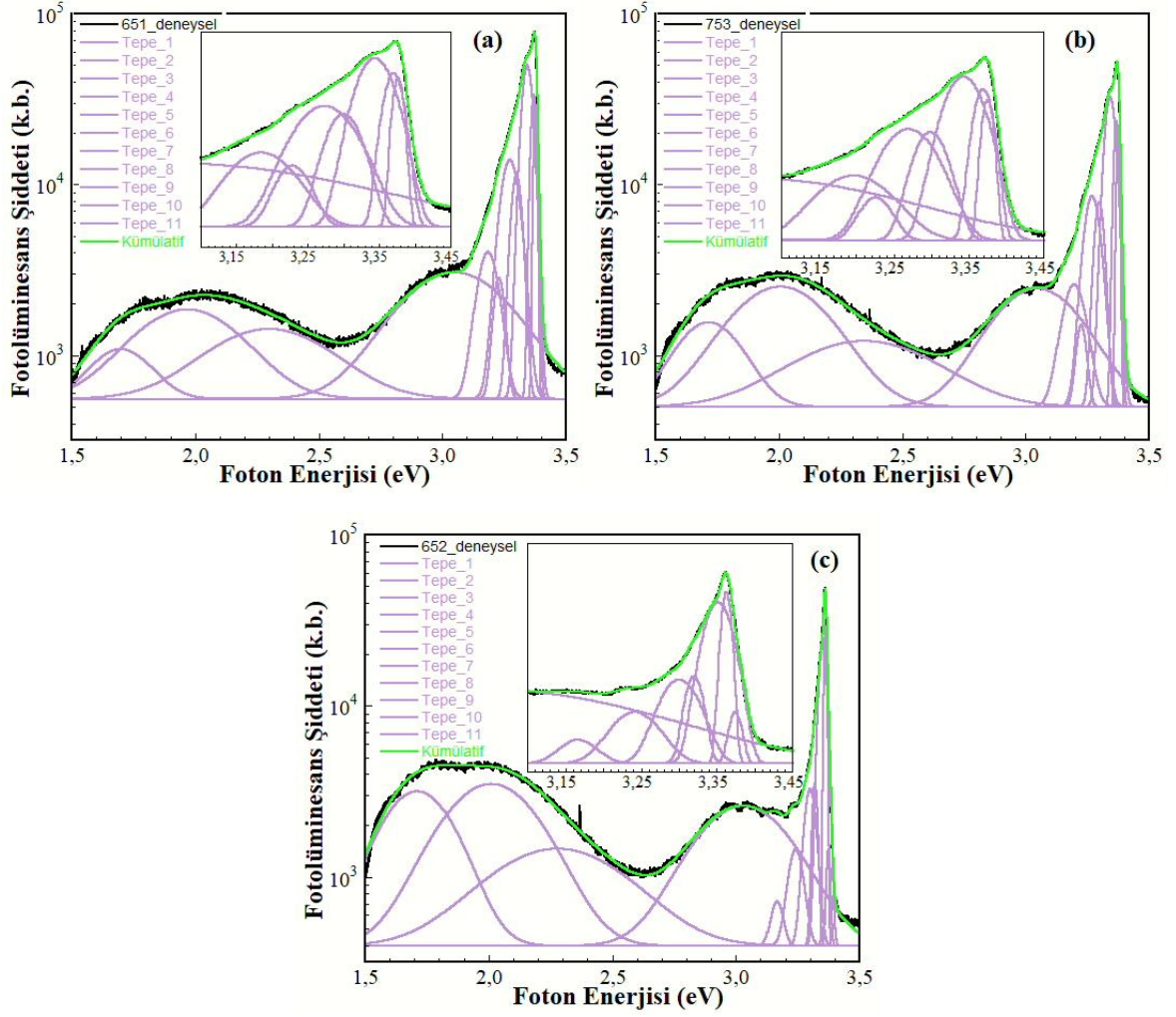


Şekil 4.1: 10K-300K arasında farklı sıcaklıklarda alınan (a) 651, (b) 753 ve (c) 652 örneklerine ait FL spektrumları, (d) her üç örneğin 10K'deki FL spektrumlarının karşılaştırması. Grafiklerin içinde verilen ilaveler eksitonik bölgelerin büyütülmüş halleridir.

Üç örneğin de sıcaklığa bağlı FL spektrumlarının benzer karaktere sahip oldukları görülmektedir. Bu spektrumların sıcaklık davranışları, 3.6-3.1 eV (morötesi_eksitonik), 3.1-2.7 eV(mavi_kusur) ve 2.7-1.5 eV (yeşil/sarı/kırmızı_derin kusur) şeklinde üç bölgede yer alan geçişler incelenerek yapılacaktır. Literatürde yüksek kalite katkısız tek kristal ve ince film ZnO yapıların düşük sıcaklık FL spektrumlarında, sahip oldukları bant simetrilerinden dolayı eksitonik bölgede A, B, ve C olarak adlandırılan serbest eksitonlara, bunların uyarılmış enerji durumlarına ve fonon kopyalarına, eksiton-foton etkileşmeleri ile oluşan polaritonlara ait geçişler ile birlikte bu eksitonlara bağlı birçok sıg nötr ve/veya iyonize verici ve alıcı atomlardan kaynaklı geçişlerin gözleendiği rapor edilmiştir. Bu geçişlerin orijinleri ve değerdirmeleri ilgili detaylı bilgiye [46, 47, 48, 49] referanslarından ulaşılabilir. Bu çalışmada incelediğimiz ZnO ince filmler bilinçli olarak Ga ile katkılandığından serbest eksitonik geçişlerin nispeten daha zayıf olması beklenir [46,47]. 652 kodlu örneğin FL spektrumunun yarı yükseklik tam genişliği (FWHM) diğeri iki örneğe göre nispeten daha dar olsa da her üç örneğin FL spektrumlarının FWHM'ları eksitonik bölgedeki geçişlerin net olarak gözlenmesine ve belirlenmesine imkan vermemektedir. 10K sıcaklıkta alınan spektrumların eksitonik bölgeleri, sağında (yüksek enerji tarafı) nispeten zayıf, solunda (düşük enerji tarafı) ise daha belirgin omuzları olan yaklaşık 3.371 eV (651 ve 753 için) ve 3.361 eV (652 için) tepe enerji değerdlerinde baskın ışınal geçişlere sahiptir. Sıcaklığa bağlı FL spektrumları genel olarak incelendiğinde sıcaklık arttıkça eksitonik bölgedeki geçişlerin çizgi genişliklerinin büyümesi, tepe enerji değerdlerinin kırmızıya kaydığı ve tepe şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. Eksitonik geçişlerin çizgi genişliklerinin büyümesi sıcaklık arttıkça eksiton-fonon etkileşme şiddetinin artmasına bağlıdır. Sıcaklık arttıkça örgü noktasında titreşen atomların harmonik olmayan etkileri, atomların birbirilerinden uzaklaşmasına, dolayısıyla elektronların gördüğü potansiyelin azalmasına ve sonuç olarak da enerji bant aralığının daralmasına sebep olur [55]. Bu durum serbest ve sıg bağlı kusur geçişlerinin tepe enerjilerinin sıcaklık arttıkça azalmasının en temel sebebidir. Ayrıca, sıcaklık arttıkça ışınal olmayan tekrar birleşme mekanizmalarının artması veya sıcaklıkla verici/alıcı atomların eksiton bağlarının kırılmasının bir sonucu olarak da tepe şiddetleri azalma eğilimindedir. Eksiton tepe enerjilerinin, şiddetlerinin ve çizgi genişliklerinin sıcaklığa bağlı değışimleri daha sonraki bölümde detaylı olarak incelenecektir.

Her üç örneğin FL spektrumlarının mavi lüminesans bölgesinde yaklaşık 3 eV civarında tepe enerji değerdinde gözlenen kusur merkezli geçişin şiddeti sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Benzer şekilde spektrumların yeşil/sarı/kırmızı bölgelerinde gözlenen derin kusur merkez

kaynaklı geniş FWHM değerlerine sahip geçişlerin şiddetleri de farklı hızlarda sıcaklık arttıkça azalmaktadır. 651 kodlu örneğin bu bölgedeki tepelerin sıcaklıkla değişimi diğer iki örneğe göre biraz farklılık göstermektedir. Düşük sıcaklıkta yaklaşık 1.7 ve 2.0 eV (kırmızı ve sarı lüminesans) tepe enerji değerine sahip derin kusur merkezli geçişlerinin, 2.3-2.4 eV (yeşil lüminesans) civarındaki nispeten daha sığ kusur merkezli geçişe göre baskın olduğu gözlenmektedir. Sıcaklık 100K'nin üzerine çıktığında ise yeşil lüminesans tepe geçişinin FL şiddetinin diğer iki tepeye göre daha fazla olduğu ve sıcaklık arttıkça azaldığı görülmektedir. 753 ve 652 kodlu örneklerin bu bölgedeki geçişlerin sıcaklık davranışları birbirine benzemektedir. Düşük sıcaklıklarda hem kırmızı hem de sarı lüminesans tepe şiddetlerinin yaklaşık aynı değerlerde olduğu ve sıcaklık arttıkça 651 kodlu örnekten farklı olarak kırmızı lüminesans tepe geçişinin nispeten daha yüksek şiddete sahip olduğu görülmektedir. Örneklerin FL spektrumlarının oldukça geniş olmasından dolayı çözilemeyen bu geçişlerin tepe enerjileri ve şiddetleri ile birlikte FWHM değerlerini daha net olarak belirlemek ve detaylıca incelemek için tüm sıcaklıklarda alınan FL spektrumlarına OriginPro 8 programı kullanarak Gaussian uyarlama yapılmıştır. Şekil 4.2'de her üç örnek için 10K'de alınan FL spektrumlarına uygulanan toplam 11 tepeli Gaussian uyarlama sonuçlarını gösterilmektedir.



Şekil 4.2: (a) 651, (b) 753 ve (c) 652 kodlu örnekler için 10K’da alınan FL spektrumlarına (siyah düz çizgiler) uygulanan toplam 11 tepeli Gaussian uyarlama grafikleri (mor düz çizgiler). Yeşil düz çizgi kümülatif uyarlama grafiklerini göstermektedir. Grafiklerin içinde verilen ilaveler eksitonik bölgelerin büyütülmüş halleridir.

Şekil 4.2’de görüldüğü gibi her üç örnek içinde toplam 11 tepeli Gaussian uyarlama yapıldığında elde edilen kümülatif uyarlama sonuçları deneysel FL spektrumları ile mükemmel uyum sağlamıştır. Gerek eksitonik bölgede gerekse kusur geçişlerinde gözlenen ana tepeler, dalgalanmalar ve omuzlar birbirlerinin içine girdiklerinden bunların pozisyonlarını ancak Gaussian uyarlama ile tespit etmemiz mümkün olmuştur. Şimdi bu tepe geçişlerinin literatür ile karşılaştırmalı olarak orijinleri hakkında bilgi verilecektir. Tablo 4.1’de toplam 11 tepeli bu uyarlama sonucunda çözümlenebilen tepe enerji değerleri literatür ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 4.1: Toplam 11 tepeli Gaussian uyarlama sonucunda elde edilen tepe enerji değerleri ile birlikte literatürde son derece yüksek kabul gören ve atıf alan değerler ile karşılaştırılması

| Örnekler Geçişler | Tepe Enerjisi (eV) | | | |
|-----------------------|--------------------|-------|--------|---|
| | 651 | 753 | 652 | Literatür |
| FXA | 3.375 | 3.374 | 3.374 | 3.376 ^[33] ; 3.376 ^[48] ; 3.378 ^[56,57,58] |
| DBE | 3.369 | 3.368 | 3.362 | 3.359; 3.360; 3.363; 3.361; 3.362; 3.365 ^[59] 3.3600; 3.361; 3.362; 3.363; 3.365 3.366; 3.364 ^[33] |
| ABE | 3.343 | 3.342 | 3.351 | 3.356 ^[59] ; 3.358 ^[60] ; 3.357 ^[61] 3.348, 3.353; 3.356 ^[33] |
| 1-LO (FXA+DBE) | 3.299 | 3.298 | 3.319* | 3.306 ^[33] 3.320 ^[53] |
| 1-LO (ABE) | 3.273 | 3.269 | 3.300* | 3.290 ^[33] 3.295 ^[33] |
| 2-LO (FXA+DBE) | 3.228 | 3.225 | 3.241* | 3.218 ^[33] 3.223 ^[33] |
| 2-LO (ABE) | 3.184 | 3.196 | 3.166* | 3.182 ^[33] |
| Mavi Lüminesans | 3.05 | 3.05 | 3.03 | 3.06 (V _{Zn}) ^[63,67,69,70,74] 2.94 (Ga _{Zn}) ^[46] 2.80 (Zn _i) ^[62,65,69,70] |
| Yeşil Lüminesans | 2.30 | 2.35 | 2.28 | 2.50 (V _O) ^[64,30,69,71,72,74] 2.32 (O _{Zn}) ^[64,65,67,38,69,73] |
| Sarı Lüminesans | 1.97 | 2.00 | 2.01 | 2.14 (V _O) ^[64,30,69,71,72,74] 1.97 (Zn _i /O _i) ^[73,75] |
| Kırmızı Lüminesans | 1.70 | 1.72 | 1.71 | 1.80 (O _i) ^[63,30,68,71,74] 1.64 (V _{Zn} /O _i) ^[71,72] |

* Bu enerji pozisyonları ile ilgili metinde açıklamalar yapılmıştır.

FL spektrumlarında ana tepenin yüksek enerji tarafında bir omuz olarak gözlenen (652 kodlu örnekte diğer iki örneğe göre çok daha zayıf olmak üzere) ve Gaussian uyarlama ile elde edilen tepe enerji pozisyonları 3.374 (652 ve 753 için) 3.375 (651) eV’da tespit edilen ve FXA ile gösterilen bu geçişler ZnO’nun A serbest eksitonuna karşılık gelmektedir. Bu sonuçlar, literatürde yüksek kalite ZnO örnekler için rapor edilen 3.376-3.378 eV değerleri ile son derece uyumludur. Gaussian uyarlamasından elde edilen 3.369 eV (651 için), 3.368 eV (753 için) ve 3.362 eV (652 için) tepe enerji değerlerinde gözlenen ve DBE olarak

sembolize edilen bu geçişler A eksitonuna bağlı sıg nötr verici atomlarından kaynaklanmaktadır. Bu DBE tepe pozisyonları FXA'dan ortalama 10 meV aralığında daha düşük enerjili olup verici bağlanma enerjilerini temsil edebilir. Genel olarak yarıiletkenlerde kendiliğinden veya katkılanarak oluşan kusurlar, bunların formasyon enerjileri ile birlikte yapılarına (düşük boyutlu veya bulk) ve büyütme sistemlerine bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Örneklerin optik kalitesine bağlı olarak literatürde bu sıg kusur merkezlerinden kaynaklı eksitonik geçişlerin tepe enerjileri ve görelî şiddetleri de farklılık gösterebilmektedir.

FL spektrumlarına uygulanan Gaussian uyarlamalardan 3.343 eV (651 için), 3.342 eV (753 için) ve 3.351 eV (652 için) tepe enerji değerlerinde elde edilen ve ABE olarak sembolize edilen bu geçişler A eksitonuna bağlı sıg nötr alıcı atomlarından kaynaklanmaktadır. Bu ABE tepe pozisyonları FXA'dan 30 meV daha düşük enerjili olup alıcı bağlanma enerjilerini temsil edebilir.

ZnO gibi polar ve geniş bant aralığına sahip malzemelerde Fröhlich etkileşimi, boyuna optik fononlar (LO) tarafından indüklenen en belirgin eksiton - fonon saçılma mekanizmasıdır [44]. Bu güçlü etkileşimler FL spektrumlarında da kendini ana eksitonik ve/veya kusur merkezli geçişlerin fonon kopyası şeklinde göstermektedir. ZnO'nun LO enerjisi 71-73 meV civarındadır [34]. Buna göre 651 kodlu örneğin 10K FL spektrumuna uygulanan Gaussian uyarlamalardan 3.299 ve 3.228 eV tepe enerji değerlerinde gözlenen geçişler FXA+DBE geçişlerinin sırasıyla 1-LO ve 2-LO fonon kopyalarıdır. İncelenen örneklerin optik kaliteleleri çok yüksek olmadığından FXA ve DBE geçişlerinin LO kopyaları ayrı ayrı çözümlenememiştir. Bu yüzden bu tepe enerjileri FXA ve DBE geçişlerinin bir kombinasyonunun fonon kopyalarını temsil etmektedir. Benzer şekilde 753 kodlu örneğin 10K FL spektrumuna uygulanan Gaussian uyarlamalardan FXA+DBE geçiş kombinasyonunun 1-LO ve 2-LO fonon kopyaları sırasıyla 3.298 ve 3.225 eV tepe enerji değerlerinde olup enerji kaymaları LO fonon enerji değerleriyle tutarlıdır. Ancak, 652 kodlu örneğin 10K FL spektrumuna uygulanan en iyi Gaussian uyarlama sonucunda elde edilen tepe enerjileri, ana geçiş LO fonon kopyaları için beklenen pozisyonlardan 20-30 meV arasında kaymaktadır. 652 kodlu örneğin kümülatif spektral genişliği diğer iki örnekten çok daha dardır. Bu bölgelerde farklı alıcı bağlı eksiton ve/veya verici-alıcı çift geçişi (DAP) gibi geçişlerin de etkileri bulunabilir. Dolayısıyla spektral olarak çözülemeyen bu bölgedeki omuzlar ve çıkıntılar eksitonik geçişlerin fonon kopyaları ile birlikte DAP ve onun fonon kopyalarının kombinasyonunu gösteriyor olabilir.

Son olarak, her üç örneğin 10K FL spektrumlarının düşük enerji bölgelerinde gözlemlenen ve mavi lüminesans olarak adlandırılan yaklaşık 3.05 eV’de ki tepe geçişi çinko boşluğuna (V_{Zn}) ait kusur merkezlerine, yeşil lüminesans olarak adlandırılan yaklaşık 2.30 eV civarında gözlenen tepe geçişi çinko yerine oksijen yerleşmesine (O_{Zn}) ait kusur merkezlerine, sarı lüminesans olarak adlandırılan yaklaşık 2.0 eV tepe değerinde gözlenen geçiş çinko ve oksijen araya girme kompleksine (Z_{ni}/O_i) ait kusur merkezlerine, kırmızı lüminesans bölgesinde bulunan yaklaşık 1.7 eV tepe değerinde gözlenen tepe ise oksijen araya girme kompleksine (O_i) ait kusur merkezlerine atfedilmektedir.

4.2 Sıcaklığa Bağlı Fotolüminesans Ölçümleri ve Analizleri

Bu bölümde üç farklı alt taş üzerinde büyütülen GZO ince filmlerin FL spektrumunda gözlenen geçişlerin tepe enerjilerinin, şiddetlerinin ve FWHM değerlerinin sıcaklıkla değişimi detaylı olarak incelenmiştir.

4.2.1 Enerji Pik Pozisyonlarının Sıcaklığa Bağlı Değişimleri

Yarıiletkenlerin bant aralığı enerjisi, artan sıcaklıkla azalma eğilimindedir. Sıcaklık arttığında atomik titreşimlerin genliği artar ve atomlar arası boşluklar artar. Örgü fononları ile serbest elektronlar ve deşikler arasındaki etkileşimler de bant aralığını az da olsa etkiler. Sıcaklığın enerji bant aralığı daralması üzerindeki etkisi, birçok ampirik veya yarı-ampirik ilişkiler yoluyla uyarlanabilir. Ampirik ilişkiler arasında, Varshni denklemi genellikle doğrusal olmayan sıcaklığa bağlı bant aralığı kaymasını değerlendirmek için sıkça kullanılır. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak enerji bant aralığı değişimi,

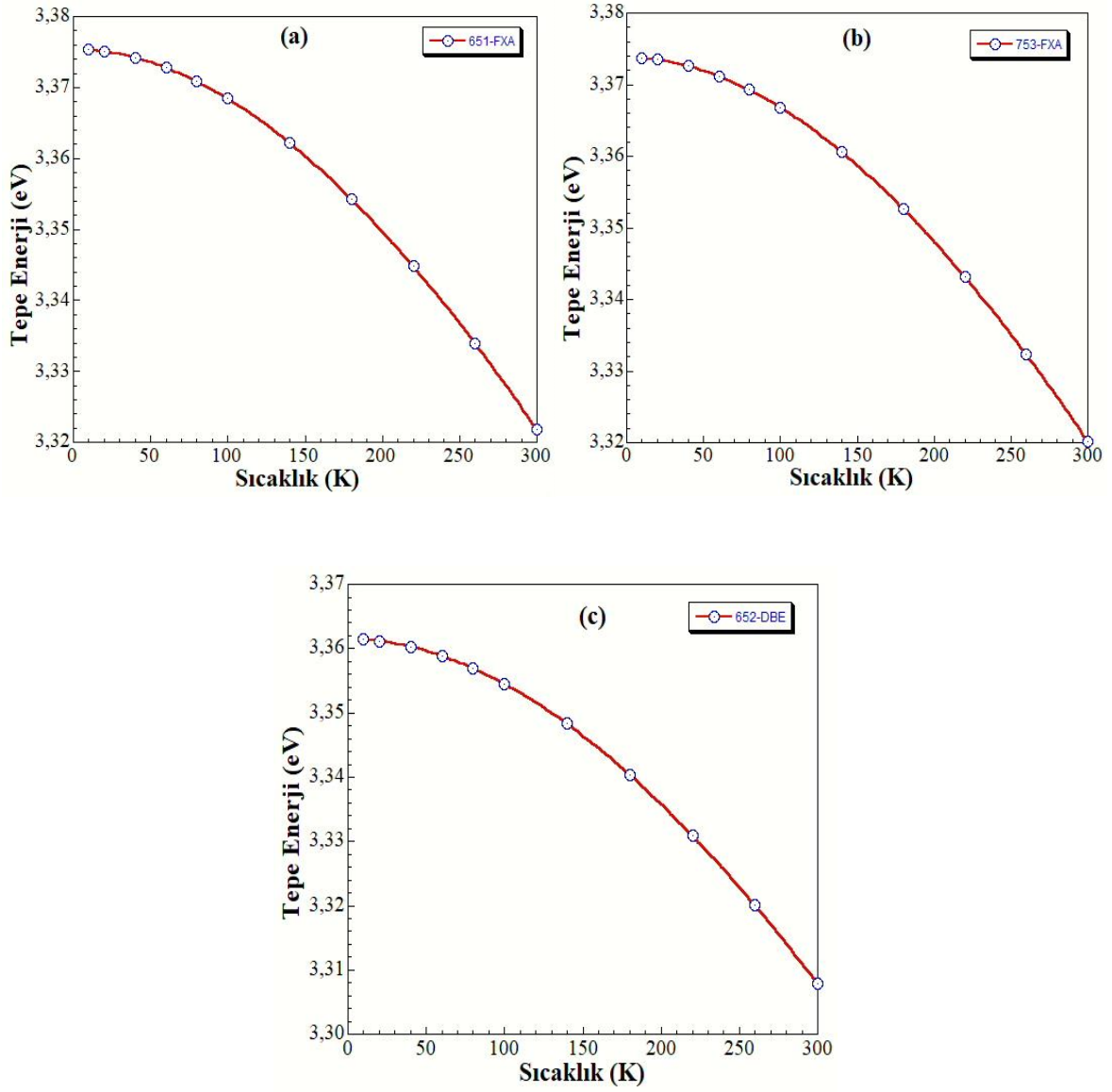
$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (4.1)$$

şeklindeki Varshni denklemi [20,50,52, 53,55] ile karakterize edilebilir. Burada, $E_g(0)$, $T = 0K$ ’daki bant aralığı enerjisidir. α ve β ise ampirik uyarlama parametreleri olup belirgin bir fiziksel anlamı yoktur. α parametresi $\alpha \equiv [eV/K^2]$ boyutunda olup bant aralığı enerjisinin sıcaklığa bağlı değişim hızı ile, benzer şekilde β parametresi $\beta \equiv [K]$ boyutunda olup Debye sıcaklığı ile ilişkilendirilir. Fotolüminesans spektrumlarında gözlenen serbest eksiton ve sıg verici/alıcı bağlı eksiton geçişlerinin sıcaklığa bağlı değişiminden, yarıiletken enerji bant aralığının sıcaklıkla daralmasını takip etmesini bekleriz. Dolayısıyla, bu tez çalışmasında incelediğimiz örneklerin sıcaklığa bağlı FL ölçümlerinde gözlenen tepe enerjilerinin

sıcaklıkla değişimini Varshni denklemi ile test edebiliriz. 651 ve 753 kodlu örneklerin serbest eksiton geçişleri (FXA) Gaussian uyarlama yapılarak oda sıcaklığına kadar takip edilerek tepe enerji değerleri elde edilmiştir. Ancak, 652 kodlu örneğin düşük sıcaklık serbest eksiton geçişi çok zayıf olduğundan, bu örnek için verici bağlı eksiton (DBE) oda sıcaklığına kadar takip edilerek tepe enerji değerleri elde edilmiştir. Gaussian uyarlamada kullanılan program, uyarlama işlemini tepe pozisyonu ve genişliği ile eğri altında kalan alan şeklinde üç serbest parametre üzerinden yaptığı tekrarlamalarla (iterasyon) gerçekleştirmektedir. Program en iyi uyarlamayı elde etmek için bu parametreleri bazen anlamsızca ve beklenmedik şekilde rastgele atamaktadır. Bu yüzden incelediğimiz örneklerin FL spektrumlarında gözlenen FXA, DBE ve ABE tepe geçişlerin sıcaklığa bağlı değişimlerini doğru bir şekilde takip edebilmek için düşük sıcaklık spektrumlardaki diğer geçişlerin tepe enerjileri ve genişlikleri el ile kontrol edilmiştir.

10K-300K sıcaklık aralığında yukarıdaki Gaussian uyarlama yöntemi ile takip edilen FXA (651 ve 753 için) ve DBE (652 için) tepe enerjisinin sıcaklığa bağlı değişimleri (mavi daireler) Şekil 4.3’de verilmektedir. Varshni denklemi kullanılarak yapılan uyarlamalar da aynı grafikte kırmızı çizgi ile gösterilmektedir. Tablo 4.2’de ise α ve β uyarlama parametreleri literatür ile karşılaştırılmalı olarak verilmektedir. Aynı tabloda çalışılan sıcaklık aralığında oluşan toplam kızıla kayma miktarları verilmiştir.

Sıcaklık arttıkça elektronların hareketliliği de artar. Malzemeler genleşme katsayılarına bağlı olarak genleşir. Harmonik olmayan etkiler atomların birbirlerinden uzaklaşmalarına ve elektronların gördüğü potansiyelin azalmasına neden olur. Sıcaklığın artması ile oluşan örgü genişlemesinden ve elektron-fonon etkileşmelerinden dolayı bant aralığında meydana gelen azalma sonucunda eksitonik geçişlerin tepe enerji değerlerinde sıcaklık arttıkça bir kızıla kayma gözlenir. İncelenen üç örneğimizden elde edilen FL spektrumları, eksitonik geçiş tepe enerjilerinin sıcaklık arttıkça yarıiletkenin enerji bant aralığında meydana gelen azalmayı aynı şekilde takip ettiğini net olarak göstermektedir. Bu durum Varshni denklemi ile yapılan mükemmel uyarlama ile ortaya konulmuştur. Ayrıca, α ve β uyarlama parametrelerinin literatür ile uyumlu oldukları görülmektedir. Ancak, literatürde bu parametrelerin daha geniş bir değer aralığında bulunduğu da bilinmektedir. Bu uyarlama parametreleri ölçüm ve büyütme yöntemlerinin yanı sıra örnekten örneğe farklılık gösterebilir. Ayrıca, yerel zorlamalar, kusurlar, dislokasyonlar da eksitonik geçiş enerjilerini ve dolayısıyla uyarlama parametrelerinin belirlenmesinde önemli rol oynar.

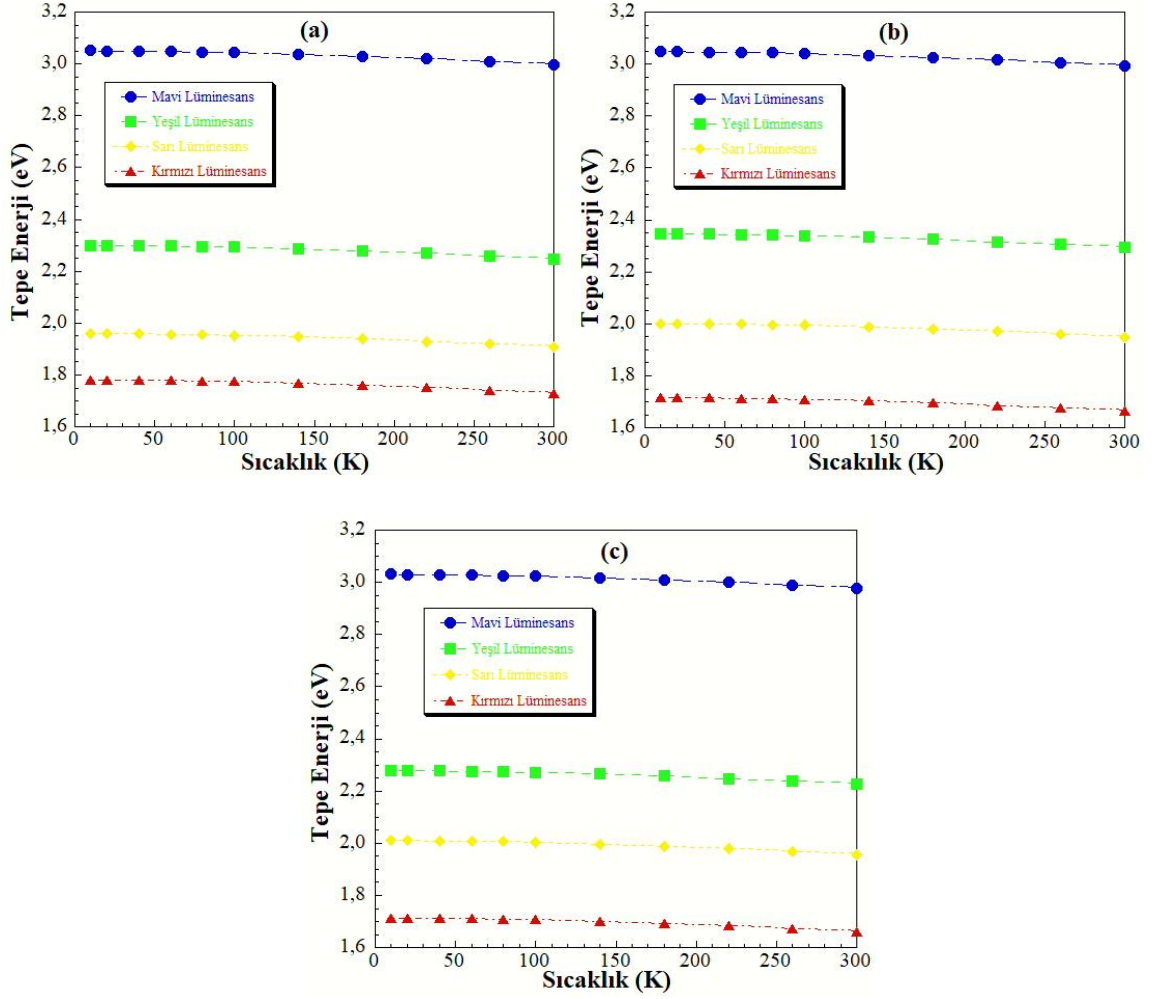


Şekil 4.3: Farklı sıcaklıklarda alınan FL spektrumlarından Gaussian uyarlama ile (a) 651, (b) 753 ve (c) 652 örnekler için elde edilen eksitonik geçişlere ait tepe enerji değerlerinin sıcaklıkla değişimi. Düz kırmızı çizgi Varshni denklemini kullanarak yapılan uyarlamayı göstermektedir.

Tablo 4.2: Uyarlama Parametreleri

| | α (<i>meV/K</i>) | β (<i>meV</i>) | ΔE (<i>meV</i>) |
|------------------|---|--|------------------------------|
| 651 | 0.82 | 1077 | 53.0 |
| 753 | 0.86 | 1077 | 53.5 |
| 652 | 0.82 | 1070 | 53.5 |
| Literatür | 0.82 ^[53] 0.86 ^[50] 0.67 ^[52] | 1077 ^[53,20] 800 ^[50] 920 ^[52] | |

Diğer taraftan, mavi, yeşil, sarı ve kırmızı lüminesans gibi derin kusur merkezli geniş FWHM'a sahip geçişlerin sıcaklığın artmasıyla eksitonik geçişlerdeki gibi pik pozisyonunda büyük değerlerde azalmalar gözlenmez. Kusurlara bağlı bu pikler derin seviye geçişleri oldukları için tepe enerjilerinin yarıiletkenin bant aralığı daralmasını takip etmediği ve hemen hemen sıcaklıktan bağımsız olduğu görülmektedir. Bu durum literatür ile de uyumlu olup, Şekil 4.4'de 651, 753 ve 652 kodlu örneklerde gözlenen mavi, yeşil, sarı ve kırmızı lüminesans geçişlerinin tepe enerji değerlerinin sıcaklıkla değişimini veren grafiklerde de net olarak görülmektedir.



Şekil 4.4: (a) 651, (b) 753 ve (c) 652 kodlu örneklerin FL spektrumlarında gözlenen mavi, yeşil, sarı ve kırmızı lüminesans tepe enerjilerinin sıcaklığa bağlı değişimleri.

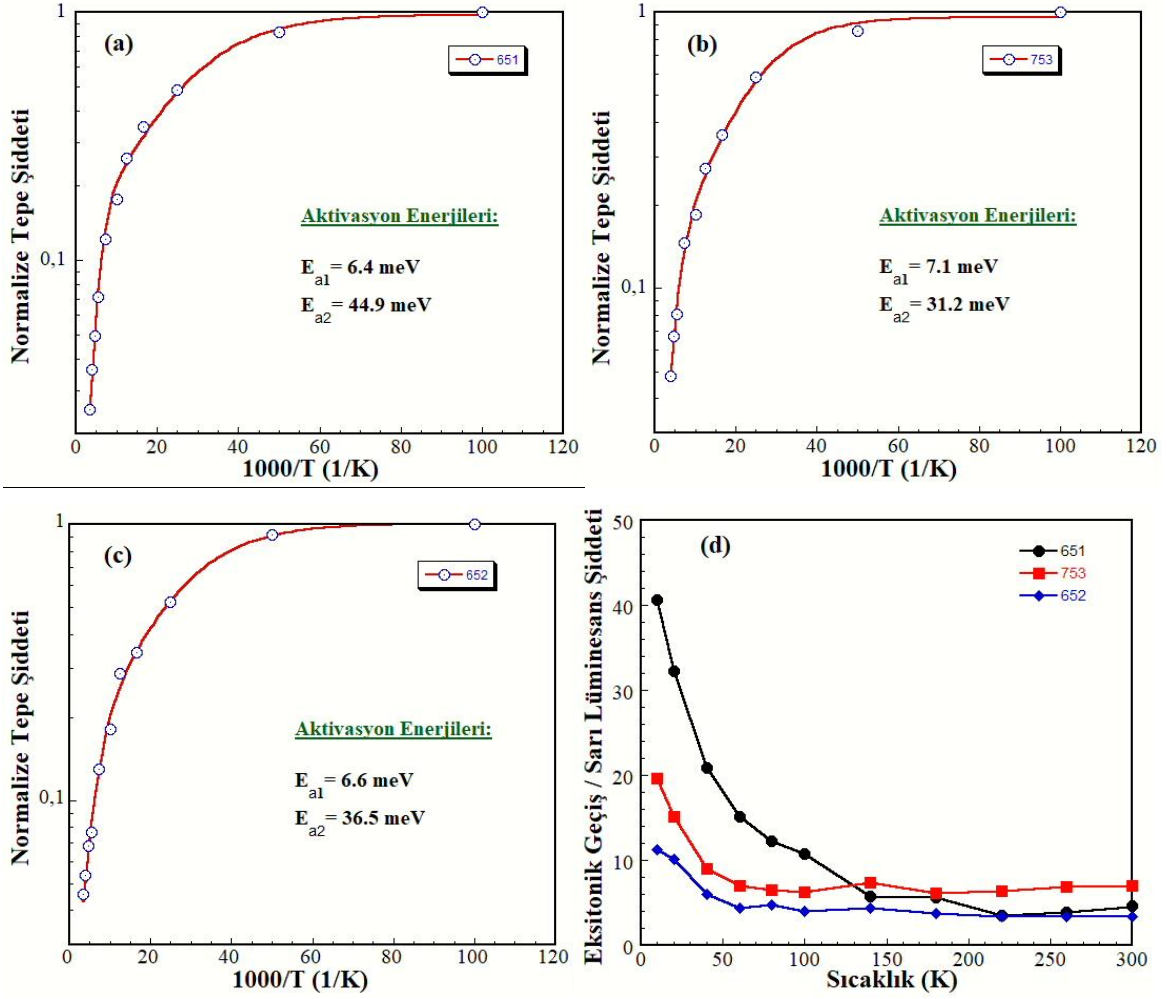
4.2.2 Tepe Şiddetlerinin Sıcaklığa Bağlı Değişimleri

Işınsal olmayan merkezlerin termal aktivasyonu veya emisyon işleminde yer alan taşıyıcıların termal yolla kaçması nedeniyle FL tepe veya toplam şiddetin sıcaklık arttıkça kademeli bir şekilde azalması yarıiletkenlerin ortak bir özelliğidir. Sıcaklığa bağlı FL şiddeti genelde tek bir termal aktivasyona sahip Arrhenius grafiği kullanılarak yeterince iyi uyarlanamaz. FL tepe veya toplam şiddetlerin sıcaklıkla değişimi, farklı sıcaklık aralıklarında farklı hızlarda olabilir. FL tepe şiddetinin düşük sıcaklıklarda genellikle yavaş, yüksek sıcaklıklarda ise daha hızlı azalış göstermesi, birden fazla farklı ışınsal olmayan mekanizmaların etkili olduğunu göstermektedir. Bu yüzden, iki veya daha fazla termal aktivasyon mekanizmalarının etkin olduğu uyarılma yaklaşımlarının deneysel gözlemlerle yeterince uyumlu sonuçlar verdiği görülmektedir. İncelenen örneklerimizin FL tepe

şiddetlerinin sıcaklık ile değişiminin analizinde iki termal aktivasyon mekanizmasını içeren ve aşağıda verilen üstel bir ampirik uyarlama denklemi kullanılmıştır.

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + A_1 \exp\left(-\frac{E_{a1}}{k_B T}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{E_{a2}}{k_B T}\right)} \quad (4.2)$$

Burada, E_{a1} ve E_{a2} iki farklı ışınal olmayan geçiş merkezlerini temsil eden aktivasyon enerjilerini, A_1 ve A_2 parametreleri bu merkezlere geçiş süreç hızını, dolayısıyla yeniden yakalama ile ışınasız tekrar birleşme arasındaki rekabeti yansıtmaktadır. I_0 mutlak sıfır sıcaklıktaki tepe şiddeti, k_B ise Boltzmann sabitidir. İncelenen örneklerimizin her biri kendi içerisinde olacak şekilde 10K tepe şiddetlerine göre normalize edilmiş FL tepe şiddetlerinin sıcaklığa bağlı değişimleri ve (4.2) denklemi kullanarak yapılan uyarlamalar Şekil 4.5’de verilmektedir. Burada mavi daireler her bir sıcaklık için elde edilen spektrumun normalize edilmiş en yüksek tepe şiddetlerini, kırmızı çizgiler ise uyarlama eğrisini göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi ve beklenildiği üzere FL tepe şiddetleri sıcaklık arttıkça farklı oranlarda azalmaktadır. 651, 753 ve 652 kodlu örneklerin 10K ile 300K arasında FL şiddetlerinde gözlenen azalma sırasıyla yaklaşık 40, 25 ve 20 kat kadardır. Şekilde görüldüğü gibi iki termal aktivasyonlu ampirik denklemin deneysel sonuçlarla son derece uyumlu olduğu görülmektedir. Bu uyarlamadan elde edilen düşük (E_{a1}) ve yüksek (E_{a2}) sıcaklık aktivasyon enerjileri şekillerin içinde verilmiştir. Yaklaşık 6-7 meV aralığındaki düşük sıcaklık aktivasyon enerjileri tekrar birleşme merkezlerindeki taşıyıcıların sıcaklığa bağlı yakalanma kesitine atfedilebilirken, 30-45 meV aralığındaki yüksek sıcaklık aktivasyon enerjileri ise elektronların uyarılmış durumdan temel duruma ışınal olmayan tekrar birleşmeleri için gerekli termal ayrışma enerjisine karşılık gelebilir. Literatürde incelenen örneklerin yapılarına ve boyutlarına, büyütme sistemlerine, katılama durumlarına bağlı farklı aktivasyon enerji aralıklarında sonuçlar rapor edilmiştir. Bizim sonuçlarımız bunların bazıları [76] ile son derece uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 4.5: Örneklerin FL pik şiddetinin sıcaklığın tersi ile değişimleri.

Şekil 4.5 (d) ana eksitonik tepe şiddetinin sarı lüminesans şiddetine oranının sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Bu oran örneklerin optik kalitesinin bir göstergesi olarak değerlendirilebilir. Şekilde görüldüğü gibi her üç örnekte de bu oran sıcaklık arttıkça farklı hızlarda azalmaktadır. Bu oran özellikle 10K-100K sıcaklık aralığında 100K dan daha büyük sıcaklık bölgesine göre çok daha hızlı bir şekilde düşmektedir. 651 kodlu örnek için 10K’da bu oran yaklaşık 41 iken hızlı bir düşüşle 100K’da 11’e ve nispeten daha yavaş bir düşüşle 300K’da 5’e düşmektedir. 10K ile 300K sıcaklık aralığında eksitonik geçişin tepe şiddetinin sarı lüminesans tepe şiddetine oranında yaklaşık 8 katlık bir değişim olmuştur. 753 ve 652 kodlu örneklerin 10K FL spektrumlarında belirlenen bu oran sırasıyla yaklaşık 20 ve 11 iken 651 kodlu örneğe göre nispeten daha yavaş hızla (yaklaşık 3 kat) azalarak 300K’da 7 ve 3.5’e düşmüşlerdir.

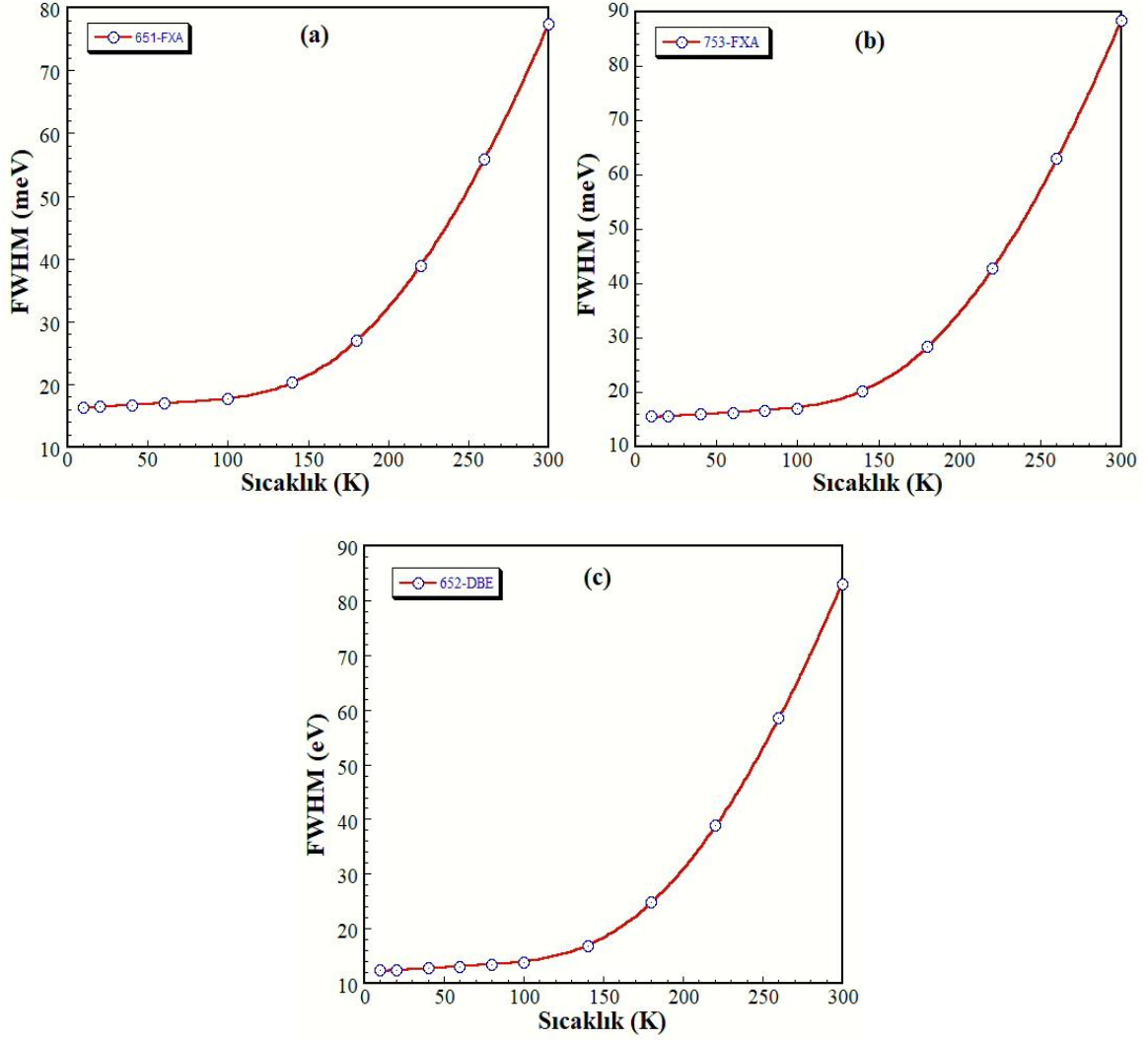
4.2.3 Eksitonik Geçişlerin Yarı Genişlik Değerlerinin Sıcaklığa Bağlı Değişimleri

Optik geçişlere ait yarı genişlik değerlerinin sıcaklıkla değişimini karakterize etmek için.

$$\Gamma(T) = \Gamma(0) + \gamma_{LA} T + \frac{\Gamma_{LO}}{\left[\exp\left(\frac{E_{LO}}{k_B T}\right) - 1 \right]} \quad (4.3)$$

denklemleri kullanılmaktadır. $\Gamma(0)$, dislokasyon, safsızlık, yüzey saçılmaları, elektron-elektron etkileşimleri gibi sıcaklıktan bağımsız mekanizmaların neden olduğu genişlemeyi ifade etmektedir. 4.3 eşitliğinin sağ taraftaki $\gamma_{LA} T$ ve $\frac{\Gamma_{LO}}{\left[\exp\left(\frac{E_{LO}}{k_B T}\right) - 1 \right]}$ terimleri sırasıyla akustik ve optik fonon saçılmalarından kaynaklı homojen genişlemeyi temsil etmektedirler. Çok düşük sıcaklıklarda fononlar daha az sayıda olacağından eksiton-fonon etkileşimleri de zayıf olacaktır. Bu nedenle FL spektrumlarının çizgi genişliğine katkı ağırlıklı olarak homojen olmayan genişlemeden gelecektir. Dolayısıyla, düşük sıcaklık çizgi genişlikleri örneklerin optik kalitesi hakkında bir öngörü sağlayabilir. Spektral genişlemeye özellikle boyuna akustik (LA) fononlardan dolayı olan katkı sıcaklıkla lineer olarak artmaktadır. Burada $\gamma_{LA} T$ eksiton-akustik fonon örtüşme gücüdür. Spektral genişlemeye boyuna optik (LO) fononlarının katkısı sıcaklıkla üstel olarak artmaktadır. Bu terimdeki E_{LO} , ZnO'da boyuna optik fonon enerjisidir. Γ_{LO} ise eksiton-LO fonon örtüşme gücünü gösterir [55]. Dolayısıyla, düşük sıcaklıklarda optik fonon üretim hızı düşük olacağından FL spektrumlarının spektral genişliği eksiton-akustik fonon etkileşim ile birlikte homojen olmayan saçılmalar tarafından belirlenecektir. Sıcaklık arttıkça optik fonon üretimi üstel olarak artar böylece eksiton-LO fonon etkileşimleri daha güçlü ve etkin olacaktır. Bunun sonucunda spektral genişlikte üstel olarak büyüyecektir. Yukarıda belirtildiği üzere Gaussian uyarılma yapılarak oda sıcaklığına kadar takip edilen FXA (651 ve 753 için) ve DBE (652 için: FXA'nın zayıf olmasından dolayı) geçişlerin FWHM değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimleri ile birlikte Denklem 4.3 kullanılarak elde edilen uyarılma sonuçları Şekil 4.6'da verilmektedir. Her üç örneğinde eksitonik geçişlerinin FWHM değerleri yaklaşık 100K sıcaklığına kadar eksiton-LA fonon etkileşmelerinin daha etkin olduğunun göstergesi olarak lineer bir artış sergilemektedir. Sıcaklık arttıkça eksiton-LO fonon saçılmalarının daha baskın hale geldiği FWHM değerlerinin üstel olarak hızlı artışından görülmektedir. 10K-300K arasında FWHM değerlerindeki toplam genişleme 651, 753 ve 652 kodlu örnekleri için sırasıyla yaklaşık 61, 73 ve 71 meV olarak gözlenmiştir. Denklem 4.3 kullanılarak yapılan uyarılmaların deneysel sonuçlar ile mükemmel uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Bu uyarılmalarından elde

edilen uyarlama parametreleri Tablo 4.3’de verilmektedir. Bu uyarlama parametreleri literatür ile de oldukça uyumludur.



Şekil 4.6: (a) 651, (b) 753 ve (c) 652 örnekleri için eksitonik geçişlere ait FWHM değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

İçi noktalı mavi daireler deneysel sonuçları, düz kırmızı çizgiler ise Denklem 4.3 kullanılarak yapılan en iyi uyarlama sonuçlarını göstermektedir.

Tablo 4.3: Uyarlama Parametreleri

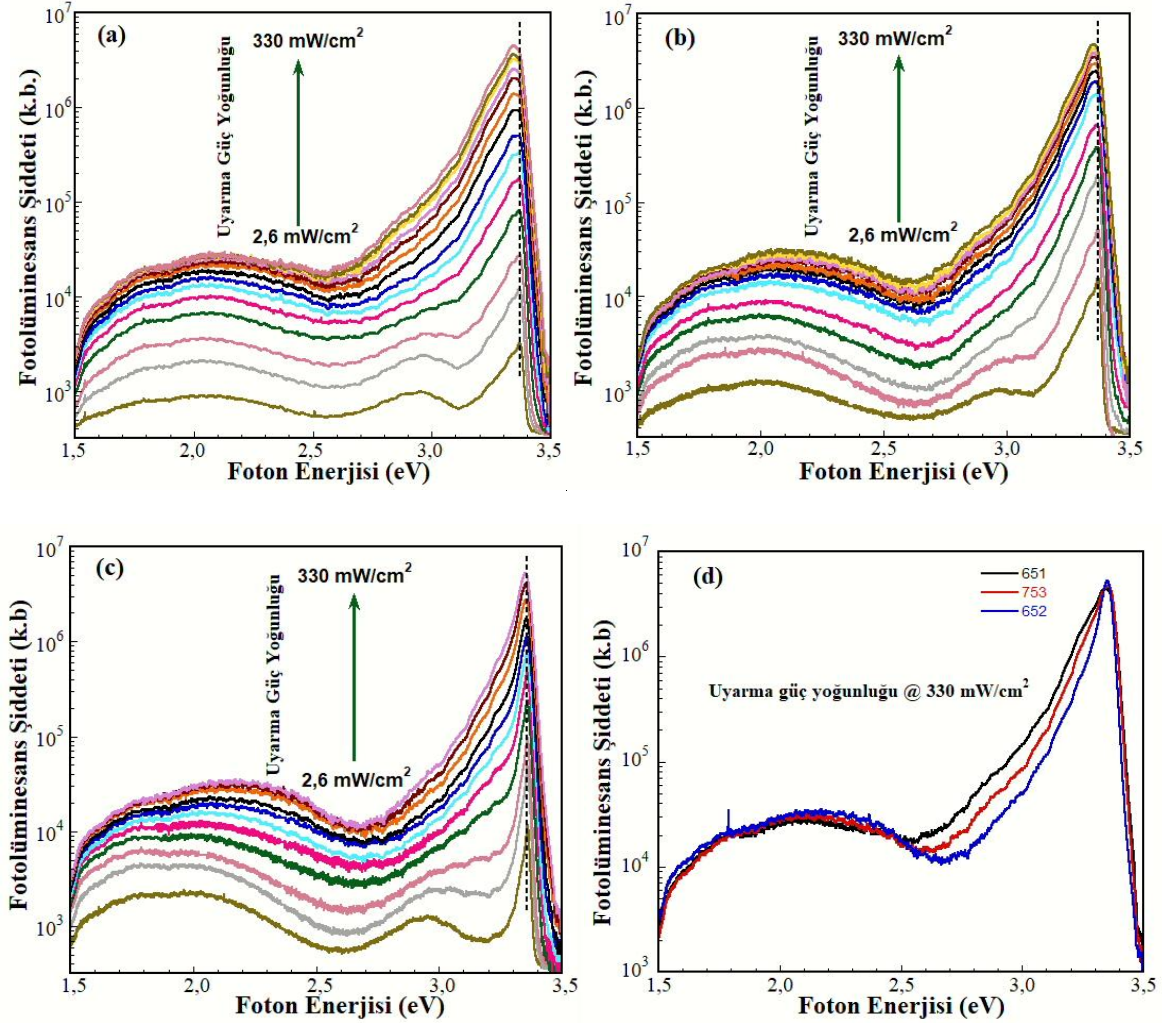
| | γ_{LA} (<i>meV/K</i>) | Γ_{Lo} (<i>meV</i>) | $\Delta\Gamma$ (<i>meV</i>) |
|------------------|---|--|----------------------------------|
| 651 | 16.1 | 898 | 61.0 |
| 753 | 15.3 | 1070 | 72.8 |
| 652 | 12.1 | 1030 | 70.7 |
| Literatür | 11.4 ^[54] 14.0 ^[53] 10.8 ^[51] | 876 ^[54] 950 ^[53] 735 ^[51] | |

4.3 Uyarma Güç Yoğunluğuna Bağlı Fotoluminesans Ölçümleri

Uyarma güç yoğunluğuna (veya uyarma yoğunluğuna) bağlı fotoluminesans ölçümleri kullanılan ölçüm sistemine bağlı olarak düşük, orta ve yüksek seviye güç yoğunluklarında yapılabilir. Bu ölçümler, içsel ve dışsal geçişlerin uyarma yoğunluğuna göre nasıl geliştikleri, oluşan etkileşme mekanizmaları ve bu geçişlerin orijinleri hakkında bilgi sağlayabilir. Orta uyarma güç yoğunluğu bölgesinde, çift-eksitonik, eksiton-eksiton ve eksiton taşıyıcı etkileşimlerine bağlı emisyonlar gözlemlenebilir. Eksitonlar arasındaki esnek olmayan çarpışma, bir eksitonun daha yüksek bir enerji durumuna uyarılması ve enerjisi bant aralığı enerjisi altında eksiton bağlanma enerjisi kadar azalmış fotonlarla sonuçlanabilir. Yüksek uyarma yoğunluklarında elektron-deşik çifti oluşumu gerçekleşebilir [34]. Bu çalışmamızda, uyarma güç yoğunluğuna bağlı fotoluminesans ölçümleri, lazerin sürücü akımı değiştirilerek 2.6-330 mW/cm² aralığında yapılmıştır. Bu uyarma güç yoğunluk aralığı düşük-orta seviye bölgesinde değerlendirilebilir. Şekil 4.7 her üç örneğin 10K sıcaklığında uyarma güç yoğunluğuna bağlı alınan FL spektrumlarını göstermektedir.

Şekilde görüldüğü gibi uyarma güç yoğunluğu arttıkça her üç örneğin FL spektrumlarındaki en belirgin değişim, eksiton-fonon etkileşmelerinin artmasına bağlı olarak çizgi genişliklerinin kademeli genişlemesidir. En yüksek uyarma güç yoğunluğu olan 330 mW/cm²'de ölçülen spektrumların bir karşılaştırması Şekil 4.7 (d)'de verilmektedir. Her üç örneğin de en yüksek şiddetli tepe enerji değeri yaklaşık 3.35 eV civarındadır. Şekil 4.1 (d)'de aynı karşılaştırma düşük uyarma güç yoğunluğunda (~6 mW/cm²) yapılmıştır. Yaklaşık 130 katlık bir uyarma güç yoğunluğu değişiminde dahi örneklerin düşük yoğunluk ölçümlerinde Gaussian uyarlama ile belirlenen FXA, DBE ve ABE geçişlerinin tepe pozisyonlarının değişmediği ancak bunların göreceli şiddetlerinin değiştiği görülmektedir. En

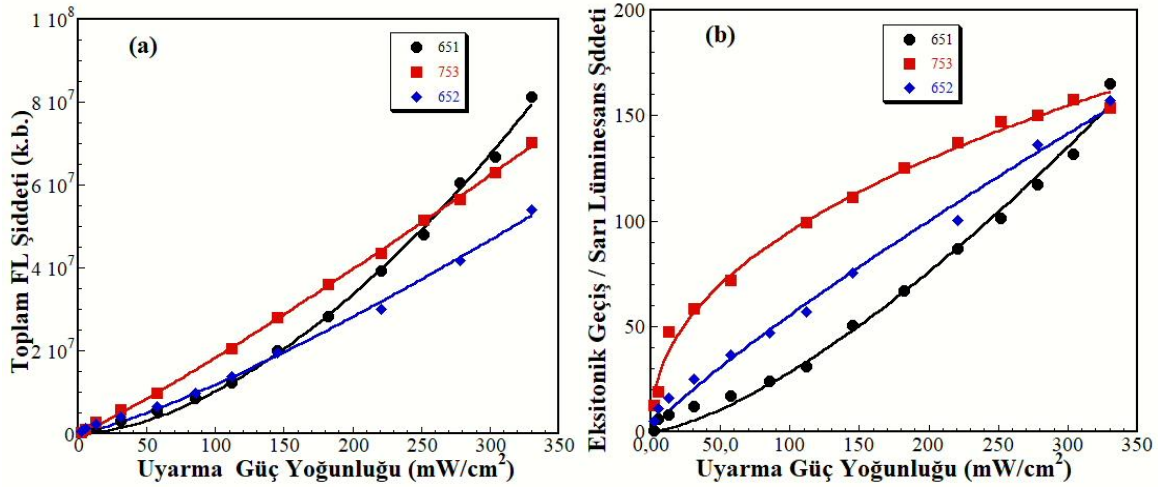
düşük uyarma yoğunluğunda alınan FL spektrumlarının en yüksek tepe enerji pozisyonlarını göstermek için çizilen dik kesikli çizgiye göre bir kıvrılma kayma görüntüsü FXA, DBE ve ABE geçişlerinin göreceli şiddet değişimlerinin bir sonucudur. Bu sanal kaymanın diğer bir nedeni ise spektrumlarda gözlenen genişlemenin sorumlusu olan güçlü fonon etkileşimleridir. Ayrıca, eksitonik geçişlerin tepe enerji değerlerinde kayda değer bir kayma gözlenmediği için lazer kaynaklı yerel ısınma etkisini dışlayabiliriz.



Şekil 4.7: (a) 651, (b) 753 ve (c) 652 kodlu örneklerin 10K'de 2.6-330 mW/cm² uyarma güç yoğunluğu aralığında alınmış olan FL spektrumları. Kesikli dik çizgiler, en yüksek tepe enerji pozisyonlarındaki değişimi izlemek için en düşük uyarma güç yoğunluğundaki en yüksek tepe enerji pozisyonuna konulan dikmelerdir. (d) Her üç örneğin en yüksek uyarma güç yoğunluğunda alınan FL spektrumlarının karşılaştırması.

Genel olarak fotoluminesans şiddetinin (I_{FL}) uyarma güç yoğunluğuna (P_E), $I_{FL} \propto P_E^k$ şeklinde olan bir güç yasasını izlediği gözlenir. Burada k güç katsayısı olup $1 < k < 2$ aralığındadır. Güç katsayısı tekrar birleşme kanallarının mevcudiyetine bağlıdır. Kusur

seviyeleri, yeterince yüksek uyarma yoğunluklarında doyurulabilir ve bir güç yasası davranışından diğerine bir veya birkaç geçiş noktasına yol açabilir. Şekil 4.8 10K sıcaklığında ve farklı uyarma güç yoğunluklarında alınan FL spektrumlarının toplam şiddetleri (spektrumların altında kalan alan) ile birlikte eksitonik geçiş bölgesindeki tepe şiddetin sarı lüminesans şiddetine oranlarının uyarma güç yoğunluğuna bağlı değişimlerini göstermektedir. Aynı grafiklerde yukarıda verilen güç yasasına göre uyarılma yapılmış eğriler ve güç katsayıları da verilmektedir. 651 kodlu örneğin toplam FL şiddeti $k = 1.72$ güç katsayısı ile diğer iki örneğe göre çok daha hızlı artmaktadır. 753 ve 652 kodlu örneklerin güç katsayıları sırasıyla, $k = 1.12$ ve $k = 1.25$ olarak bulunmuştur. Toplam fotolüminesans şiddetinin uyarma güç yoğunluğu ile değişim eğrisinin 1'e yakın eğimle doğrusal bir davranış göstermesi eksitonik geçişlerin baskın olduğunun bir göstergesi olabilir. Her üç örneğimizdeki değişim farklı hızlarda süper lineer davranış göstermektedir. Bu durum eksiton-LO fonon etkileşmelerinin şiddeti ile ilişkilendirilebilir. Örneklerin en yüksek uyarma güç yoğunluğundaki FL spektrumlarını karşılaştıran grafikte de görüleceği üzere 651 kodlu örneğin çizgi genişliği diğer iki örneğe göre daha geniştir. Benzer şekilde eksitonik geçişin sarı lüminesans tepe şiddetine oranı da 651 kodlu örnekte diğer iki örneğe göre daha hızlı artmaktadır. 651 kodlu örnek $k = 1.43$ 'lük bir güç katsayısı ile en düşük ve en yüksek uyarma güç yoğunluğu aralığında yaklaşık 28 kat artarken, 753 ve 652 kodlu örnekler sırasıyla, $k = 0.44$ ve $k = 0.86$ güç katsayıları ile bu aralıkta yaklaşık 8 ve 13 kat artmıştır. Bu oranın artış hızı ilgili geçiş merkezlerinin durumlarının uyarma güç yoğunluğu artışı ile doyuma gitmesi ile ilişkilidir. Dolayısıyla, 651 kodlu örneğin derin seviye kusur yoğunluğunun diğer iki örneğe göre daha az olduğu değerlendirilebilir.



Şekil 4.8: 10K sıcaklığında farklı uyarma güç yoğunluklarında alınan spektrumların (a) altında kalan alanın hesabından elde edilen toplam FL şiddetinin uyarma güç yoğunluğuna göre değişimi, (b) eksitonik bölgedeki en yüksek geçiş tepe şiddetinin derin seviye kusur geçiş (sarı lüminesans) tepe şiddetine oranının uyarma güç yoğunluğuna göre değişimi.

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, farklı biriktirme tabakası ve farklı alt taşlar üzerine büyütülen üç adet Galyum katkılı ZnO (GZO) ince filmin optik özellikleri incelenmiştir. Tüm örnekler Moleküler Demet Epitaksi (Molecular Beam Epitaxy-MBE) tekniği kullanılarak büyütülmüştür. 651, 652 ve 753 örneği olarak adlandırdığımız üç farklı örneğin optik özelliklerini incelemek için fotoluminesans spektroskopi ölçüm tekniği kullanılarak farklı sıcaklık ve farklı uyarma yoğunluklarında ölçümler yapılmıştır.

İncelediğimiz 651, 652, ve 753 kodlu örneklerimizin üçünde de 10K ile 300K arasında farklı sıcaklıklarda alınan fotoluminesans ölçümleri sonucunda benzer enerji bölgelerinde yapının doğasında ve dış etkilere bağlı olan optik geçişler gözlenmiştir. FL analizlerinin sonucunda elde edilen FL spektrumunda örneklerin aktif bölgelerinden kaynaklı FL geçişlerine ait pik şiddetleri, enerjileri ve çizgi genişliklerinin sıcaklığa bağlı değişimleri incelenmiştir. Tüm bu değerler her bir sıcaklık için ölçülen FL spektrumlarına uygulanan Gauss uyarlama fitlerinden elde edilmiştir. Örneklerimizin üçünde de sıcaklık arttıkça pik enerjilerinde yaklaşık 53 meV kızıla kayma gözlemlenmiştir. Bu durumun bant aralığının daralmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Serbest eksitonlara ait geçişler oda sıcaklığında yaklaşık 300K' da gözlenmiştir. Bu durum eksitonların bağlanma enerjilerine ve LO-fonon etkileşim parametresine bağlıdır. LO fonon etkileşiminin şiddeti ışınımın çizgi genişliğinin artmasına sebep olmakta ve yüksek sıcaklıklarda bu pikin tamamen kaybolmasına yol açmaktadır. Eksiton bağlanma enerjisinin güçlü olması LO-fonon etkileşmesini sınırlar ve oda sıcaklığında serbest eksitonların gözlenmesine imkân sağlar. Bu durum 651, 652 ve 753 kodlu örneklerin oda sıcaklığında çalışan aygıtlar için uygun kaliteye sahip olduğunu göstermektedir. Oda sıcaklığına uygun aygıtlar elde etmek için, serbest eksitonların daha yüksek bağlanma enerjisi ve daha düşük LO-fonon etkileşimine sahip malzemelerin bu çalışma alanında daha iyi performans sağlayabileceğini söyleyebiliriz.

Örneklerimizin sıcaklığa bağlı aktivasyon enerji değerleri ikili-üstel fonsiyona sahip bir ampirik denklem kullanılarak hesaplanmıştır. Düşük sıcaklık aktivasyon enerjileri 6-7 meV aralığında, yüksek sıcaklık aktivasyon enerjileri ise 30-45 meV aralığındadır.

Eksitonik geçişin pik şiddetinin, sarı lüminesans pik şiddetine oranları hesaplanarak örneklerin optik verimliliklerinin karşılaştırılması yapılmıştır. GZO ince filmler boya duyarlı

güneş pillerinde elektrik iletkenlik açısından kullanıldığı gibi, en çok yarı şeffaf elektrot olarak kullanılırlar. GZO katmanı arkadan aydınlatıldığında görünür bölgedeki ışığı soğurmadan aktif bölgeye geçirir. Bunun yanı sıra sarı, yeşil ve kırmızı bölgedeki kusur yoğunluğu ne kadar çoksa, fotonlar aktif bölgeye geçmeden boya duyarlı GZO katmanı tarafından engelleneceğinden, GZO ince filmlerin optik kaliteleri bu nedenle önem taşımaktadır. Çalışmamızda elde ettiğimiz bulgular sonucunda daha az kusur yoğunluğuna sahip 651 kodlu örneğimizin optik kalitesinin, diğer iki örneğimize kıyasla daha iyi olduğu söylenebilir.

Tüm örneklerin sıcaklığa bağlı FL spektrumlarının FWHM değerlerinden elde edilen bulgular sonucunda düşük sıcaklıklarda fononlar daha az sayıda olacağından eksiton fonon etkileşimlerinin zayıf olması beklenir bu yüzden düşük sıcaklıklarda çizgi genişliğine katkı homojen olmayan etmenlerden gelmektedir. 100K kadar çizgi genişliğinin lineer olarak artması eksiton-LA (akustik fonon) etkileşimlerinin baskın olmasından kaynaklanır. Sıcaklık arttıkça 100K ile 300K arasında eksiton-LO (optik fonon) etkileşimleri daha baskın olmasından spektrumların genişlemesi üstel olarak hızla artmaktadır. FWHM değerlerindeki toplam genişleme 651, 753 ve 652 kodlu örnekleri için sırasıyla yaklaşık 61, 73 ve 71 meV olarak gözlenmiştir.

Her üç örneğimizde $2.6-330 \text{ mW/cm}^2$ uyarma aralığında analiz edilmiştir. Örneklerin FL pik şiddetlerinin uyarma yoğunluğuna bağlı değişimlerine bakıldığında süper lineer bir davranış gösterdiği görülmektedir. Uyarma yoğunluğunun artması ile yeniden birleşecek taşıyıcı sayısı arttığından FL şiddetinin arttığı görülmüştür. 651 kodlu örneğin toplam FL şiddeti $k = 1.72$ güç katsayısı ile diğer iki örneğe göre çok daha hızlı artmaktadır. 753 ve 652 kodlu örneklerin güç katsayıları sırasıyla, $k = 1.12$ ve $k = 1.25$ olarak bulunmuştur. 651 kodlu örnek $k = 1.43$ 'lük bir güç katsayısı ile en düşük ve en yüksek uyarma güç yoğunluğu aralığında yaklaşık 28 kat artarken, 753 ve 652 kodlu örnekler sırasıyla, $k = 0.44$ ve $k = 0.86$ güç katsayıları ile bu aralıkta yaklaşık 8 ve 13 kat artmıştır. Bu oranın artış hızı ilgili geçiş merkezlerinin durumlarının uyarma güç yoğunluğu artışı ile doyuma gitmesi ile ilişkilidir. Dolayısıyla, 651 kodlu örneğin derin seviye kusur yoğunluğunun diğer iki örneğe göre daha az olduğu değerlendirilebilir. Pik enerji konumunun akım yoğunluğuna bağlı değişiminde ise belirgin bir değişiklik görülmemiştir.

Örnekler arasındaki temel farklılık alt taşların farklı olmasıdır. 651 kodlu örnek, safir (Al_2O_3) alt taşın a- düzlemi ($11\bar{2}0$), 753 kodlu örnek safir (Al_2O_3) alt taşın c- düzlemi (0001) ve 652 kodlu örnek ise Dağıtılmış Bragg Reflektör (DBR) alt taş üzerine büyütülmüştür. Tek alüminyum oksit kristali olan safir (Al_2O_3), ZnO ince film üretimi için en çok çalışılan alt taştır. Safirin a- düzlemi üzerine büyütmelede gözlenen örgü uyumsuzluğunun c- düzlemine göre daha düşük olduğu bilinmektedir. Alt taşların örgü uyumsuzluğında farklılık olmasına rağmen, çalışmamız sonucunda incelediğimiz üç farklı alt taş üzerinde büyütülen GZO ince filmlerinin benzer optik özellikler gösterdiği belirlenmiş kalitesinde ise önemli bir farklılık gözlenmemiştir. Örneklerimizin optik özellikleri ile birlikte yapısal ve elektrik özelliklerinin de araştırılarak, yapısal, elektrik ve optik özellikleri ile birlikte değerlendirilmesi, GZO ince filmlerin başlıca optoelektronik aygıtlarda, fotodetektörlerde ve (DSCC) güneş pili uygulamalarında şeffaf elektrot gibi aygıtların potansiyel uygulama alanlarında kullanılmasına imkan sağlayacaktır.

6. KAYNAKLAR

- [1] Ü. Özgür, et al., “A comprehensive review of ZnO materials and devices”, *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no.4, pp.1-103, Aug. (2005).
- [2] A. Kuzucu, “Eriyik ve buhar tekniği ile büyütülen yüksek kalite ZnO kristallerinin optiksel özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Ana Bilim Dalı, Balıkesir, 2007.
- [3] H.K. Park, J.W. Kang, S.I. Na, D.Y. Kim, and H.K. Kim, “Characteristics of indium-free GZO/Ag/GZO and AZO/Ag/AZO multilayer electrode grown by dual target DC sputtering at room temperature for low-cost organic photovoltaics”, *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, vol. 93, no. 11, pp. 1994–2002, Aug. 2009.
- [4] A. Çankaya, “Farklı yöntemlerle büyütülen ZnO ince filmlerin optik özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Ana Bilim Dalı, Nevşehir, 2015.
- [5] W. Zhu, et al., “Analysis of defect luminescence in Ga-doped ZnO nanoparticles”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 14, pp. 9586-9593, Mar. (2016).
- [6] Ü. Özgür, V. Avrutin, and H. Morkoç, “Zinc oxide materials and devices grown by MBE. Molecular Beam Epitaxy” in *Molecular Beam Epitaxy*, (1th ed.) M. Henini, Ed., USA: Elsevier, 2013. pp. 369–416.
- [7] R. Kumari, A. Sahai, and N. Goswami, “Effect of nitrogen doping on structural and optical properties of ZnO nanoparticles”, *Prog. Nat. Sci.*, vol. 25, no. 4, pp. 300–309, Sep. 2015.
- [8] B. Ergünhan, “Galyum katkılı çinko-oksit ince filmlerin özelliklerine sıçratma gücünün ve kaplama sonrası uygulanan ısıl işlemin etkileri”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Nevşehir, 2017.
- [9] N. A. Mahynski, S. K. Kumar, and A. Z. Panagiotopoulos, “Relative stability of the FCC and HCP polymorphs with interacting polymers”, *Soft Matter*, vol. 11, no. 2, pp. 280–289, Nov. 2014.
- [10] C. W. Bunn, “The lattice-dimensions of zinc oxide”, *Proceedings of the Physical Society*, vol. 47, no. 5, pp. 835–842, Sep. 1935, doi.org/10.1088/0959-5309/47/5/307.
- [11] T. C. Damen, S. P. S. Porto, and B. Tell, “Raman Effect in Zinc Oxide”, *Physical Review*, vol. 142, no. 2, pp. 570–574, Feb. 1966.

- [12] E. Mollwo, Z. Angev, “Dispersion, absorption and thermal emission of zinc oxide crystals”, *Phys.*, vol. 6, pp. 257-260, 1954.
- [13] W. Walukiewicz, “Defect formation and diffusion in heavily doped semiconductors”, *Phys. Rev. B.*, vol. 50, no.8, pp. 5221–5225, Aug. 1994, doi.org/10.1103/PhysRevB.50.5221
- [14] D. C. Look, et al., “Electrical properties of bulk ZnO”, *Solid State Commun.*, vol. 105 no. 6, pp. 399–401, Jul. (1998).
- [15] O. F. Schirmer, “The structure of the paramagnetic lithium center in zinc oxide and beryllium oxide”, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 29, no.8, pp. 1407–1429, Aug. 1968, doi.org/10.1016/0022-3697(68)90193-5
- [16] Y. Kanai, “Admittance Spectroscopy of Cu-Doped ZnO Crystals”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 30, Part 1, no. 4, pp. 703–707, Apr. 1991, /doi.org/10.1143/JJAP.30.703
- [17] Y. Kanai, “Admittance Spectroscopy of ZnO Crystals Containing Ag”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 30, Part 1, No. 9A, pp. 2021–2022, Sep.1991, doi.org/10.1143/JJAP.30.2021
- [18] T. Yamamoto, “Codoping for the fabrication of p-type ZnO”, *Thin Solid Films*, vol. 420-421, pp.100–106, Dec. 2002, doi:10.1016/s0040-6090(02)00655-7
- [19] A. Tsukazaki, et al., “M. Systematic examination of carrier polarity in composition spread ZnO thin films codoped with Ga and N”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 2, pp. 235–237, May. 2002.
- [20] H. J. Ko, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, I. Kobayashi, and H. Uchiki, “Photoluminescence properties of ZnO epilayers grown on CaF₂(111) by plasma assisted molecular beam epitaxy”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 14, pp. 1905–1907, Mar. 2000.
- [21] H. J. Ko, Y. F. Chen, S. K. Hong, H. Wensch, T. Yao, and D. C. Look, “Ga-doped ZnO films grown on GaN templates by plasma-assisted molecular-beam epitaxy”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 23, pp. 3761–3763, Oct. 2000.
- [22] S. Bethke, H. Pan, and B. W. Wessels, “Luminescence of heteroepitaxial zinc oxide”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 52, no. 2, pp. 138–140, Oct. 1988.
- [23] A. Teke, “Hot electron light emission in GaAs/Al [subscript x] Ga [subscript 1-x] As heterostructures”, Ph. D. dissertation University of Essex, Colchester-Wivenhoe, Britain, 1997.
- [24] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, and C. G. Van de Walle, “First-principles study of native point defects in ZnO”, *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 22, pp. 15019–15027, Jun. 2000.
- [25] J. D. Albrecht, P. P. Ruden, S. Limpijumng, W. R. L. Lambrecht, and K. F. Brennan,

- “High field electron transport properties of bulk ZnO”, *J. Appl. Phys.*, vol. 86 no. 12, pp. 6864–6867, Sep. 1999.
- [26] D. C. Look, J. W. Hemsky, and J. R. Sizelove, “Residual Native Shallow Donor in ZnO”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, no. 12, pp. 2552–2555, Nov. 1999.
- [27] H. Chen, A. Du Pasquier, G. Saraf, J. Zhong, and Y. Lu, “Dye-sensitized solar cells using ZnO nanotips and Ga-doped ZnO films”, *Semicond. Sci. Tech.*, vol. 23, no. 4, pp. 1-6, Jan. 2008.
- [28] H. Gupta, et al., “Defect-induced photoluminescence from gallium-doped zinc oxide thin films: influence of doping and energetic ion irradiation”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 27, pp. 15019–15029, Jun. (2019).
- [29] M. Pal, S. Bera, H. Khan and S. Jana “Effect of Ga doping on Microstructural, Optical and Photocatalytic Properties of Nanostructured Zinc Oxide Thin Films”, *Kenkyu Journal of Nanotechnology & Nanoscience*, vol.1, pp. 1-17, Nov. 2015.
- [30] M.C. Jun, S.U. Park, and J.H. Koh, “Comparative studies of Al-doped ZnO and Ga-doped ZnO transparent conducting oxide thin films”, *Nanoscale Res. Lett.*, vol.7, no.1, pp. 1-6, Nov. 2012.
- [31] Y. S. Zou, H. Yang, H. P. Wang, D. Lou, C. J. Tu, and Y. C. Zhang, “Microstructure, optical and photoluminescence properties of Ga-doped ZnO films prepared by pulsed laser deposition”, *Physica B*, vol. 414, pp. 7–11, Jan. 2013.
- [32] K. M. Sandeep, S. Bhat, S. M. Dharmaprakash, and K. Byrappa, “Influence of Ga doping ratio on the saturable absorption mechanism in Ga doped ZnO thin solid films processed by sol–gel spin coating technique”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 50, no. 9, pp. 1-8, Feb. 2017.
- [33] A. Teke, Ü. Özgür, S. Doğan, X. Gu, H. Morkoç, ”Excitonic fine structure and recombination dynamics in single crystalline ZnO”, *Phys. Review*, vol. 70, no. 1, pp. 1-10, Nov. 2004.
- [34] H. Morkoç and Ü. Özgür “*Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*”, Virginia Commonwealth University: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- [35] R. J. Lad, P. D. Funkenbusch, and C. R. Aita, “Postdeposition annealing behavior of rf sputtered ZnO films”, *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 17, no. 4, pp. 808–811, Jun. 1980.
- [36] M. A. L. Johnson, et al., “MBE growth and properties of GaN on GaN/SiC substrates”, *Solid State Electron.*, vol. 41, no.2, pp. 213–218, Feb. (1997).

- [37] D.K. Hwang, K.H. Bang, M.C. Jeong, and J.M. Myoung, “Effects of RF power variation on properties of ZnO thin films and electrical properties of p–n homojunction”, *J. Cryst. Growth*, vol. 254, no. 3-4, pp. 449–455, Jul. 2003.
- [38] H. J. Ko, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Hanada, and T. Yao, “Effects of a low-temperature buffer layer on structural properties of ZnO epilayers grown on (111) CaF₂ by two-step MBE”, *J. Cryst. Growth.*, vol.208, no.1-4, pp.389–394, Sep. 1999.
- [39] A. Ohtomo, et al., “Single crystalline ZnO films grown on lattice-matched ScAlMgO₄ (0001) substrates”, *Appl. Phys. Lett.*, vol.75, no.17, pp. 2635–2637, Aug. (1999).
- [40] Z. Yao, “ZnO Nanoparticles as a Luminescent Down-Shifting Layer for Solar Cells”, Ph. D. dissertation, University of De Lyon, Villeurbanne, France, 2016.
- [41] S. Nomura, T. Kobayashi, “Exciton–LO-phonon couplings in spherical semiconductor microcrystallites”, *Phys. Rev. B*, vol. 45, no. 3, pp. 1305–1316, Jan. 1992.
- [42] H. Morkoç, *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices*. Virginia Commonwealth University: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- [43] W. P. McCray, “MBE deserves a place in the history books Nature” *Nanotechnology*, vol. 2, no. 5, pp. 259–261, May. 2007, doi:10.1038/nnano.2007.121
- [44] A. Özmen, “Flor (F) Katkılı ZnO ince filmlerin büyütülmesi, karakterizasyonu ve güneş pili potansiyeli”, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanobilim ve Nanomühendislik Ana Bilim Dalı, Erzurum, 2018.
- [45] D.R. Vij (Ed.), “*Luminescence of Solids*”, Plenum Press, New York, (1998).
- [46] A. T. T. Pham, et al., “Effect of annealing temperature on thermoelectric properties of Ga and In dually doped - ZnO thin films”, *J. Alloy. Compd.*, vol. 747, pp. 156–165, Mar. (2018).
- [47] H. M. Chiu, Y. T. Chang, W. W. Wu, and J. M. Wu, “Synthesis and Characterization of One-Dimensional Ag-Doped ZnO/Ga-Doped ZnO Coaxial Nanostructure Diodes”, *ACS Appl. Mater. Inter.*, vol. 6, no.7, pp. 5183–5191, Mar. 2014.
- [48] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, C. W. Litton, G. Cantwell, and W. C. Harsch, “Valence-band ordering in ZnO”, *Phys. Rev. B*, vol. 60, no. 4, pp. 2340–2344, Jul. 1999.
- [49] C. Boemare, T. Monteiro, M. J. Soares, J. G. Guilherme, and E. Alves, “Photoluminescence studies in ZnO samples”, *Physica B*, vol. 308-310, pp. 985–988, Dec. 2001.
- [50] Y. M. Lu, et al., “Study of Ultraviolet Emission Spectra in ZnO Thin Films”, *J. Spectrosc.*, vol. 2013, pp. 1–7, Aug. (2013).
- [51] X. Zhang, et al., “Temperature dependence of excitonic luminescence from

- nanocrystalline ZnO films”, *J. Lumin.*, vol. 99, no. 2, pp. 149–154, Mar. (2002).
- [52] P. A. Rodnyi, I. V. Khodyuk, “Optical and luminescence properties of zinc oxide (Review)”, *Opt. Spectrosc.*, vol. 111, no. 5, pp. 776–785, Apr. 2011.
- [53] P. Misra*, T. K. Sharma, H. Kissel and L. M., Kukreja “Temperature Dependent Excitonic Photoluminescence from Epitaxial ZnO Thin Films”, 7th International Conference on Optoelectronics, Fiber Optics and Photonics, Berlin, Germany, pp.1-4, Dec. (2004).
- [54] T. Makino, et al., “Exciton spectra of ZnO epitaxial layers on lattice-matched substrates grown with laser-molecular-beam epitaxy”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no.24, pp. 3549–3551, Jun. (2000).
- [55] N. Can, “InGaN/GaN ışık yayan diyotların kuantum verimlerinin araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Ana Bilim Dalı, Balıkesir, 2016.
- [56] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, and T. C. Collins, “Polariton and free-exciton-like photoluminescence in ZnO”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 23, pp. 3794–3796, Aug. 2001.
- [57] S. F. Chichibu, T. Sota, G. Cantwell, D. B. Eason, and C. W. Litton, “Polarized photoreflectance spectra of excitonic polaritons in a ZnO single crystal”, *J. Appl Phys.*, vol. 93 no. 1, pp. 756–758, Oct. 2002.
- [58] D. W. Hamby, D. A. Lucca, M. J. Klopstein, and G. Cantwell, “Temperature dependent exciton photoluminescence of bulk ZnO”, *J. Appl Phys.*, vol. 93 no. 6, pp. 3214–3217, Dec. 2003.
- [59] D. C. Reynolds, et al., “Neutral-donor-bound-exciton complexes in ZnO crystals”, *Phys. Rev. B*, vol. 57, no. 19, pp. 12151–12155, May. (1998).
- [60] H. Alves, et al., “Optical investigations on excitons bound to impurities and dislocations in ZnO”, *Opt. Mater.*, vol. 23, no. (1-2), pp. 33–37, Aug. (2003).
- [61] K. Thonke, T. Gruber, N. Teofilov, R. Schönfelder, A. Waag, and R. Sauer, “Donor–acceptor pair transitions in ZnO substrate material”, *Physica. B*, vol. 308-310, pp. 945–948, Dec. (2001).
- [62] C. H. Ahn, Y. Y. Kim, D. C. Kim, S. K. Mohanta, and H. K. Cho, “A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods”, *J. Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 1, pp. 1-5, Jun. (2009).
- [63] D. Das, P. Mondal, “Photoluminescence phenomena prevailing in c-axis oriented

- intrinsic ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering”, *RSC. Adv.*, vol. 4, no. 67, pp. 35735–35743, Jul. 2014.
- [64] S. Vempati, J. Mitra, and P. Dawson, ”One-step synthesis of ZnO nanosheets: a blue-white fluorophore”, *Nanoscale. Res. Lett.*, vol. 7, no. 1, pp. 1-10, Aug. 2012.
- [65] B. Lin, Z. Fu, & Y. Jia, “Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no.7, pp. 943–945, Jun. 2001.
- [66] M. D. McCluskey, and S. J. Jokela, “Defects in ZnO”, *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 7, pp. 1-13, Oct. 2009.
- [67] A. B. Djurišić, et al., “Photoluminescence and Electron Paramagnetic Resonance of ZnO Tetrapod Structures”, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 14, no. 9, pp. 856–864, sep. (2004).
- [68] K. J. Chen, F. Y. Hung, S. J. Chang, & Z. S. Hu, “Microstructures, optical and electrical properties of In-doped ZnO thin films prepared by sol–gel method”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 12, pp. 6308–6312, Feb. 2009.
- [69] S. K. Mishra, S. Bayan, R. Shankar, P. Chakraborty, and R. K. Srivastava, “Efficient UV photosensitive and photoluminescence properties of sol–gel derived Sn doped ZnO nanostructures”, *Sensor. Actuat. A-Phys.*, vol. 211, pp.8–14, Feb. 2014.
- [70] A. K. Srivastava, J. Kumar, “Effect of zinc addition and vacuum annealing time on the properties of spin-coated low-cost transparent conducting 1 at % Ga–ZnO thin film”, *Sci. Technol. Adv. Mat.*, vol. 14, no. 6, pp. 1-15, Nov. 2013.
- [71] B. Panigrahy, M. Aslam, D. S. Misra, M. Ghosh, and D. Bahadur, “Defect-Related Emissions and Magnetization Properties of ZnO Nanorods”, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, no. 7, pp. 1161–1165, Apr. 2010.
- [72] M.S. Wang, Y. Zhou, Y. Zhang, E.J. Kim, S.H. Hahn, S.G. Seong., “Near-infrared photoluminescence from ZnO”, *Appl. Phys. Lett.*, vol.100, no.10, pp.1-4, Mar. 2012.
- [73] A. B. Djurišić, Y. H. Leung, “Optical Properties of ZnO Nanostructures”, *Small*, vol. 2, no. 8-9, pp. 944–961, Jul. 2006.
- [74] X. Jian Ping, et al., “Effects of Annealing Temperature on Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films”, *Chinese Phys. Lett.*, vol. 27, no. 4, pp. 1-4, Apr. (2010).
- [75] A. Janotti, C. G. Van de Walle, “Native point defects in ZnO”, *Phys.l Rev. B*, vol. 76, no.16, pp.1-22, Oct. 2007.
- [76] R. Chen, et al., “Investigation of Structured Green-Band Emission and Electron–Phonon Interactions in Vertically Aligned ZnO Nanowires”, *The J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 41, pp. 17889–17893, Sep. (2010).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Senem Kayral

Doğum tarihi ve yeri : 20.08.1991/Şanlıurfa

e-posta : semenkaylar@gmail.com

Öğrenim Bilgileri

| Derece | Okul/Program | Yıl |
|-----------|---|------|
| Y. Lisans | Balıkesir Üniversitesi/ Fizik | 2020 |
| Lisans | Balıkesir Üniversitesi/ Fizik Bölümü | 2017 |
| Lise | Balıkesir Merkez Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi | 2012 |