

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI



Zn VE O POLAR ZnO/GaN İNCE FİLMLEİN FOTOLÜMİNESANS
ÖZELLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

MEHMET PARLAK
YÜKSEK LİSANS TEZİ

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

BALIKESİR, OCAK – 2022

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “**Zn ve O Polar ZnO/GaN İnce Filmlerin Fotoluminesans Özelliklerinin Karşılaştırılması**” 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.

Mehmet PARLAK

(imza)

ÖZET

**Zn VE O POLAR ZnO / GaN İNCE FİLMLEİN FOTOLÜMİNESANS
ÖZELLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MEHMET PARLAK
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. ALİ TEKE)

BALIKESİR, OCAK - 2022

Bu çalışmada, Zn-polar ve O-polar Çinko Oksit (ZnO) ince filmlerin sıcaklığa ve uyarma şiddetine bağlı fotoluminesans (PL) özellikleri incelenmiştir. Sıcaklığa bağlı ölçümler sabit uyarma şiddetinde (13 mW/cm^2) 10K ile 300K sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Uyarma şiddetine bağlı ölçümler ise 10K sıcaklığında düşük-orta seviye denebilecek $2.6\text{-}330 \text{ mW/cm}^2$ aralığında yapılmıştır. Zn-polar ve O-polar yüzü örneklerin PL spektrumlarının bant kenarı emisyon bölgesinde gözlenen eksitonik geçişlerle birlikte derin seviye kusur merkezlerinden kaynaklı geçişlerin sıcaklık ve uyarma şiddetine bağlı davranışları detaylıca incelenerek karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Polarizasyonun optik özelliklere etkileri literatür de dikkate alınarak yorumlanmaya çalışılmıştır. Her iki örneğin düşük sıcaklık PL spektrumunda en yüksek şiddete sahip bant kenarı emisyon tepe konumunu 3.362 eV ile verici-bağlı eksitona ait oldukları gözlenmiştir. Ancak, Zn-polar ve O-polar örneklerin bant kenarı PL şiddetleri karşılaştırıldığında, O-polar örneğin Zn-polar örnekten yaklaşık 2.5 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu oran oda sıcaklığında 1.8 kata kadar düşmektedir. Her iki örnek için düşük sıcaklıkta 3.376 eV'da gözlenen serbest eksiton (FXA) geçişin tepe enerjisinin sıcaklıkla değişiminin Varshni denklemini takip ettiği ve oda sıcaklığında toplam yaklaşık 96 meV kızıla kayarak 3.28 eV da konumlandığı gözlenmiştir. Bant kenarı emisyon tepe şiddetinin sıcaklık davranışı iki termal aktivasyonlu ampirik denklemlerle en iyi uyarılma örneklerin ışınım aktivasyon enerjileri ve tuzaklama hızları tespit edilmiştir. Zn-polar ve O-polar örneklerin uyarma şiddetine bağlı değişimlerin aynı karakterde oldukları bulunmuştur.

ANAHTAR KELİMELEER: Çinko oksit, Fotoluminesans, Zn polar, O polar

Bilim Kod / Kodları : 20217, 20218, 20226

Sayfa Sayısı : 27

ABSTRACT

COMPARISON OF PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF Zn AND O POLAR ZnO / GaN THIN FILMS

MASTER'S THESIS

MEHMET PARLAK

**BALIKESIR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
PHYSICS**

(SUPERVISOR: PROF. DR. ALİ TEKE)

BALIKESİR, JANUARY - 2022

In this thesis, the photoluminescence (PL) properties of Zn-polar and O-polar Zinc Oxide (ZnO) thin films grown by molecular beam epitaxy (MBE) technique were investigated. Temperature-dependent measurements were carried out at constant excitation intensity (13 mW/cm^2) between 10K and 300K. The excitation intensity dependent measurements at 10K were made in the range of $2.6\text{-}330 \text{ mW/cm}^2$. The temperature and excitation intensity-dependent behaviors of excitonic transitions and the transitions originating from the deep-level defect centers were examined in detail and evaluated comparatively by considering the literature. It was observed that band edge emission of low temperature PL spectrum dominated by transition related to neutral donor-bound exciton centered at 3.362 eV for both samples. On the other hand, the band edge emission peak intensity of Zn-polar was found approximately 2.5 times higher than that of O-polar and then drops to 1.8 times at room temperature. For both samples, it was observed that the variation of the peak energy of free exciton (FXA) transition (observed at 3.376 eV at low temperature) as a function of temperature follows the Varshni equation and positioned at 3.28 eV at room temperature with a total redshift of approximately 96 meV. The temperature behavior of the band edge emission peak intensity was determined by an empirical equation assuming two thermally activated nonradiative centers with different activation energy and trapping rates for both samples. It was found that the changes depending on the excitation intensity of the Zn-polar and O-polar samples were of the same character.

KEYWORDS: Zinc oxide, Photoluminescence, Zn polar, O polar

Science Code / Codes : 20217, 20218, 20226

Page Number : 27

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
TABLO LİSTESİ	v
SEMBOL VE KISALTMA LİSTESİ	vi
ÖNSÖZ	vii
1. GİRİŞ	1
2. DENEYSEL YÖNTEMLER	7
2.1 Örneklerin Yapısı	7
2.2 Fotolüminesans Deney Düzenegi	7
3. DENEYSEL SONUÇLAR	10
3.1 Sıcaklığa Bağlı Fotolüminesans Ölçümleri	10
3.2 Uyarma şiddetine bağlı fotolüminesans ölçümleri	17
4. SONUÇ VE TARTIŞMA	20
5. KAYNAKLAR	23
ÖZGEÇMİŞ	27

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

- Şekil 1.1:** (a) Wurtzite yapılı ZnO'nin birim hücresi ($a = 0.325nm$ ve $c = 0.521nm$) (b) Wurtzite ZnO yapısının farklı kristal düzlemleri ve yönleri [18] (c) Zn-polar ve O-polar yüzeylerin ideal yapıları (Genelde bu yüzeyler kararsızdır ve yüzey enerjisini en aza indirmek için hidroksil yüzey grupları oluşturmanın yanı sıra yeniden yapılanmaya uğradıkları gözlemlenir) [19]..... 3
- Şekil 2.1:** Çalışmalarımızda kullanılan fotoluminesans ölçüm sisteminin fotoğrafı 8
- Şekil 2.2:** Fotoluminesans deney düzeneğinin temsili şematik gösterimi 9
- Şekil 3.1:** 10K-300K sıcaklık aralığında alınan (a) Zn-polar (b) O-polar örneklerin PL spektrumları, (c) Zn-polar ve O-polar örneklerin 10K PL spektrumlarının bant kenarı emisyon bölgesinin karşılaştırılması, (d) Zn-polar ve O-polar örneklerin 10K PL spektrumlarının derin seviye kusur merkezli emisyon bölgesinin karşılaştırılması..... 10
- Şekil 3.2:** (a) Zn-polar ve O-polar örneklerin 300K PL spektrumlarının karşılaştırılması (b) Zn-polar ve O-polar örneklerin bant kenarı emisyon tepe şiddetinin yeşil lüminesans tepe şiddetine oranının sıcaklığa bağlı değişimleri..... 13
- Şekil 3.3:** (a) Zn-polar ve O-polar örneklerin FXA tepe enerjilerinin sıcaklığa göre değişimi. Varshni denklemi kullanılarak yapılan uyarılma düz çizgiler ile gösterilmektedir. (b) Zn-polar ve O-polar örneklerin bant kenarı PL tepe şiddetinin sıcaklıkla değişimi. Bu grafikteki değerler her sıcaklıkta en yüksek tepe konumu dikkate alınarak tespit edilmiştir. 15
- Şekil 3.4:** (a) Zn-polar ve (b) O-polar örneklerin uyarılma şiddetine bağlı ölçülen fotoluminesans spektrumları. (b)'nin içine çizilen grafik, Zn-polar ve O-polar örnekler için maksimum uyarılma şiddetinde ölçülen fotoluminesans spektrumlarının karşılaştırmasını göstermektedir..... 17
- Şekil 3.5:** (a) Zn-polar ve O-polar örnekler için bant kenarı emisyon tepe şiddetinin uyarılma şiddetine bağlı değişimi (bu şekildeki düz çizgiler $I \propto P^k$ denkleminin en iyi uyarılmasını göstermektedir) (b) Bant kenarı emisyon tepe şiddetinin/GL şiddetine oranının uyarılma şiddetine bağlı değişimi. 19

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1: Örneklerin büyütme parametreleri	7
Tablo 3.1: Fit parametreleri	15
Tablo 3.2: Fit Parametreleri.....	16



SEMBOL VE KISALTMA LİSTESİ

A₁	: Işınsal olmayan geçiş merkezine geçiş süreci
BL	: Mavi lüminesans
DAP	: Alıcı-Verici çifti
E_g	: Yasak enerji bant aralığı
E_{a1}	: Işınsal olmayan geçiş aktivasyon enerjisi
FE	: Serbest eksiton geçişler (Free exciton)
PL	: Fotolüminesans
RL	: Kırmızı lüminesans
FX	: Serbest eksiton
FWHM	: Tam genişlik yarı maksimum
GL	: Yeşil lüminesans
ICDD	: Optik algılayıcı sensör
I₀	: Yeşil lüminesans
K	: Optik algılayıcı sensör
LO	: Boyuna optik fonon
MBE	: Moleküler demet epitaksi
O	: Oksijen
UV	: Morötesi bölge
YL	: Sarı lüminesans
Zn	: Çinko
ZnO	: Çinko oksit
kB	: Boltzman sabiti
ΔE	: Enerji değişimi

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitim sürecinde tüm çalışmalarında tecrübesiyle bana her konuda yardım ve desteklerini esirgemeyen değerli danışmanım Prof. Dr. Ali TEKE hocama teşekkür ederim.

Laboratuvar ölçümleri sırasında ve derslerinde bizlere sağladığı katkı dolayısıyla Sayın Doç. Dr. Remziye TÜLEK hocama yardımlarından dolayı teşekkür eder sevgi ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarımızda kullanmış olduğumuz örnekleri temin ettiğimiz sağlayan Prof. Dr. Ümit ÖZGÜR'e (Virginia Commonwealth Üniversitesi Elektrik ve Bilgisayar Mühendisliği Bölümü) destekleri için teşekkür ederim.

Çalışmalarımızın yapıldığı fotolüminesans sisteminin kurulu olduğu Balıkesir Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne sağlamış olduğu destek dolayısıyla da teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım esnasında bana desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen Senem KAYRAL ve Gamze DURU'ya teşekkür ederim.

Yüksek lisans sürecinde bana her türlü desteği sağlayan aileme de sonsuz teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Balıkesir, 2022

Mehmet PARLAK

1. GİRİŞ

Birçok farklı alanda gerçekleştirilen bilimsel çalışmalar, elde edilen bilgiler ve buna paralel olarak geliştirilen yeni teknolojiler her geçen gün bizleri şaşırtmaya ve heyecanlandırmaya devam etmektedir. 1947'de ilk transistörün keşfinden itibaren deneyimlediğimiz bu teknolojik gelişmelerin merkezinde yarıiletken malzemeler ve bunlardan üretilen elektronik ve optoelektronik aygıtlar yer almaktadır. Son yıllarda özellikle, grafen [1] ve hegzagonal bor nitrür, geçiş metali dikalkojenitler gibi grafen benzeri yüzlerce farklı iki boyutlu malzemelerin [2] ve organik tabanlı yarı iletkenlerin [3] oyuna dahil olması bu heyecanı arttırmaktadır.

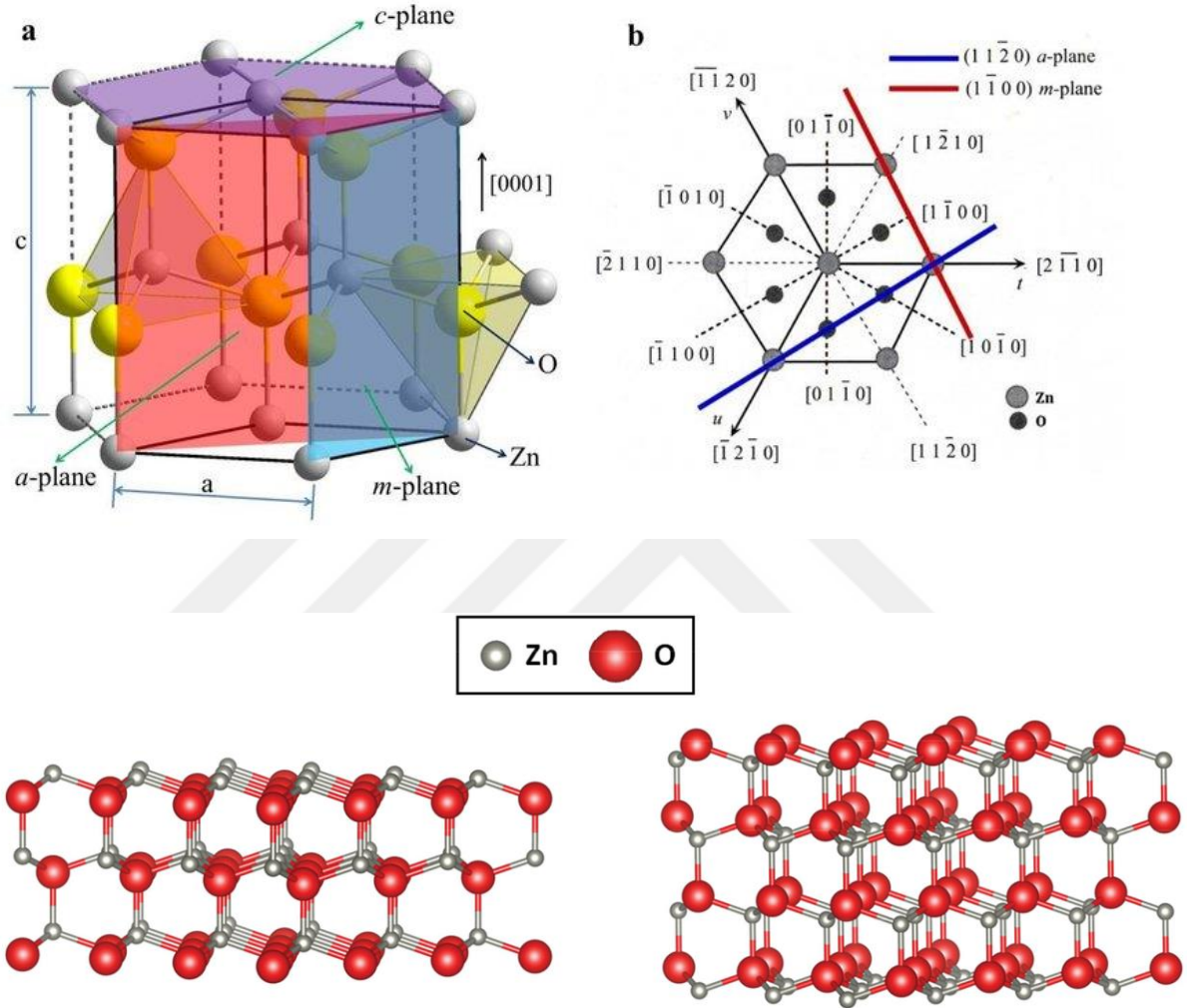
Bununla birlikte, konvansiyonel yarıiletken malzemelerin kullanıldığı daha verimli, ucuz ve az güç tüketen elektronik/fotonik aygıtların üretilmesine yönelik çalışmalara da devam edilmektedir. Bu yarıiletken malzemelerden biri de II-VI oksit yarıiletkenlerden olan çinko oksittir (ZnO) [4]. ZnO, benzer uygulama alanlarına hitap eden galyum nitrür (GaN), silikon karbür (SiC) ve çinko sülfür (ZnS) gibi geniş bant aralığına sahip bir yarıiletkendir. ZnO, oda sıcaklığında 60 meV eksiton bağlama enerjisi ve 3.37 eV doğrudan bant aralığı, 500°C'nin altında nispeten daha düşük büyüme sıcaklıklarında birçok farklı yöntemle büyütülebilmesi ve sahip olduğu bazı üstün fiziksel özellikleriyle dikkat çekmeye ve halen çalışılmaya devam edilen bir malzemedir. ZnO'ü CdO ve MgO ile farklı bileşim oranlarında alaşımlayarak elde edilen üçlü veya dörtlü bileşik yarıiletkenlerin enerji bant aralığı ~2.2 - 7.8 eV arasında ayarlanabilmektedir. Bu özellik, ZnO tabanlı heteroeklem, kuantum kuyusu, teli ve noktası gibi düşük boyutlu yapıların üretilmesine imkan sağlamaktadır. Bu nedenle ZnO, verimli UV/mavi ışık yayan diyotlar, lazer diyotlar, sensörler, fotodetektörler, şeffaf elektrotlar ve fotokataliz dahil birçok teknolojik uygulamalar için umut verici aday bir yarıiletken malzeme grubu olarak artan bir ilgi ve kabul görmektedir.

Bu alanda son çeyrek yüzyıldır güçlü bir araştırma eğiliminin oluşu, çok sayıda makale, konferans bildirisi ve kitabın yayınlandığı, yapılan lisansüstü tezlerle yeni araştırmacıların yetiştirildiği görülmektedir. Bu ilgiye rağmen asimetrik p-tipi katkılama yaşanan zorluklar, güvenilir ZnO tabanlı aygıtların geliştirilmesinde araştırmacıların önünde önemli bir problem olarak durmaktadır [5]. P-tipi iletkenliğin elde edilmemesinin sebebi olarak, geleneksel alıcıların yüksek iyonizasyon enerjileri ve düşük çözünürlükleri ile birlikte doğal kusurlardan kaynaklı güçlü kendiliğinden karşılama (self-compensation) süreçleri

gösterilmektedir. Buna rağmen, p-tipi ZnO yapılarının elde edilmesine yönelik çalışmalara halen yoğun olarak devam edilmektedir. Örneğin, N-katkılı ZnO'da, V_{Zn} - N_O kompleksinin sığ alıcı gibi davranabileceği değerlendirilmiştir [5, 6]. Diğer taraftan, P, As ve Sb gibi grup V elementleri ile katkılanan ZnO'de Zn katyon örgü noktalarına yerleşen katkı atomları ile iki çinko boşluğu $X_{Zn}-2V_{Zn}$ ($X=P, As$ veya Sb) şeklinde bir kusur kompleksi oluşturulması yoluyla sığ bir alıcı üretebileceği de bildirilmiştir [7]. P-tipi iletkenliğin V_{Zn} ile ilgili kusurların sayısı ile doğrudan ilişkili olduğunu rapor edilmiştir [8]. Ancak, ZnO'daki içsel (intrinsic) V_O ve V_{Zn} kusur merkezlerinin temel özellikleri halen tartışmalıdır. V_{Zn} 'nin ZnO'de düşük oluşum enerjisine sahip iki seviyeli bir derin alıcı olduğu değerlendirilmiştir [9, 10, 11]. İlk prensip hesaplamasından elde edilen oluşum enerjisinin farklı olduğu rapor edilse de V_O 'nun nötr veya çift iyonize durumunda stabil olan bir negatif-U derin verici olduğu genel olarak kabul edilir [12]. ZnO'daki bir dizi farklı geniş yeşil lüminesans (GL) tepe noktası hem V_O hem de V_{Zn} kusurlarına atfedilir [13, 14]. Bununla birlikte, ZnO'nun tek boyutlu bir konfigürasyonda yakın zamanda yapılan bir hibrit yoğunluk fonksiyonel çalışması, V_{Zn} 'nin GL'den sorumlu olmadığı bildirilmiştir [15]. Benzer şekilde, spektrumun daha düşük enerji bölgesinde gözlenen sarı (YL) ve kırmızı (RL) lüminesans tepe noktaları, incelenen örneklerin büyütüldüğü sisteme ve optik kalitesine bağlı olarak oksijen boşluğu (V_O), çinko veya oksijen araya girme (Zn_i veya O_i), Zn_i/O_i veya V_{Zn}/O_i gibi kompleks kusur merkezlerine atfedilmektedir [11, 12, 16, 17].

ZnO, terslenme simetrisi olmayan, normal ortam koşullarında wurtzite yapıda kristalleşen, iyonikliği kovalent ve iyonik bağ arasındaki sınırında bulunan bir II-VI bileşik yarıiletkenidir. Wurtzite ZnO yapısının şematik bir temsili Şekil 1.2'de gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi wurtzite yapısı iki örgü parametresi ile tanımlanır. Bunlar, evrensel olarak a ile gösterilen taban düzlem örgü parametresi (altıgen taban düzleminin kenar uzunluğu) ve c ile gösterilen taban düzlemine dik eksenel örgü parametresidir (birim hücre yüksekliği). Altıgen kristal sisteminin bir üyesi olan bu yapının her alt örgüsü, birim hücre başına dört atom içerir ve bir türden her atom (örneğin grup II atomu; Zn), diğer türden dört atomla (örneğin grup VI; O) çevrili veya bunun tersi olan bir tetrahedral koordinasyonundadır. İdeal wurtzite yapısında eksenel örgü parametresinin taban örgü parametresine oranı $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$ değerine ve c eksenine paralel bağ uzunluğunun (anyon-katyon bağ uzunluğu veya en yakın komşuluk mesafesi) c kafes parametresine oranı olarak tanımlanan u parametresi ise $u = 3/8 = 0.375$ değerine eşittir. Büyütülen gerçek

örneklerde ise c/a oranında veya u parametresinde ideal değerlere göre sapmalar gözlenir. Deneysel olarak gözlemlenen c/a oranları idealden daha küçüktür. c/a oranı ile u parametresi arasında güçlü bir korelasyon vardır. c/a oranı azaldığında, u parametresi uzun menzilli polar etkileşimler yoluyla meydana gelen tetrahedral açılarının bozulmasını ve tetrahedral uzunlukları telafi edecek şekilde artar.



Şekil 1.1: (a) Wurtzite yapılı ZnO'nin birim hücresi ($a = 0.325nm$ ve $c = 0.521nm$) (b) Wurtzite ZnO yapısının farklı kristal düzlemleri ve yönleri [18] (c) Zn-polar ve O-polar yüzeylerin ideal yapıları (Genelde bu yüzeyler kararsızdır ve yüzey enerjisini en aza indirmek için hidroksil yüzey grupları oluşturmanın yanı sıra yeniden yapılanmaya uğradıkları gözlemlenir) [19].

Wurtzite yapının birçok kristal düzlemleri vardır. Bunlardan kristalografik büyütmelelerde önemli olanları (0001) veya $(000\bar{1})$ olan c -düzlemi, $(11\bar{2}0)$ a -düzlemi, $(1\bar{1}00)$ m -düzlemidir (Şekil 1.1). c -ekseni boyunca farklı polar yüzeylerini indükleyen Zn–O bağlarının iyonik doğası, Zn ile sonlanan (0001) ve O ile sonlanan $(000\bar{1})$ yüzeylerin kendiliğinden polarizasyonuna neden olur [20, 21, 22]. Bu yüzeyler, sırasıyla Zn-polar ve

O-polar yüzeyler olarak adlandırılır. Zn-polar yüzeyde, üçgen şeklinde düzenlenmiş dönüşümlü iki atomlu sıkı paketlenmiş hcc yapıdaki Zn ve O atomlarının [0001] doğrultusunda ABABAB..... (burada A ve B, Zn-O atomik çift katmanlarını ifade eder) şeklindeki istiflenmesi Zn atomu ile biter. Benzer şekilde O-polar yüzeyde, üçgen şeklinde düzenlenmiş dönüşümlü iki atomlu sıkı paketlenmiş hcc yapıdaki Zn ve O atomlarının [000 $\bar{1}$] doğrultusunda BABABA..... şeklindeki istiflenmesi O atomu ile biter.

ZnO'in Zn-polar ve O-polar yüzleri farklı fiziksel özellikler sergiler. Bu polar yüzler elektronik/optoelektronik aygıt üretiminde kullanıldığında, aygıtların farklı performans göstermelerini sağlayabilirler. Bu nedenle, külçe, ince film veya nanoyapı ZnO'in optik özelliklerinin yüzey polariteleri ile ilişkisini ortaya koymak için literatürde çeşitli çalışmalar yapılmıştır [23-31]. Bu çalışmalardan bazılarında Zn-polar ve O-polar yüzlerinin son derece farklı emisyon özellikleri gösterdikleri rapor edilmiştir [23-27]. Oh ve arkadaşları [27] tarafında yapılan çalışmada, Zn-polar ve O-polar yüzü tek kristal külçe ZnO'nun 10 K fotoluminesans ölçümlerinde her iki yüzü örnek içinde serbest eksiton geçişlerinin çok zayıf olduğu ve nötr-verici bağlı eksitonlar ve onların boylamasına-optik LO fonon kopyalarının güçlü olduğu benzer emisyon karakteristikleri gösterdikleri gözlenmiştir. Ancak, oda sıcaklığında ölçülen PL spektrumlarında, Zn-polar ve O-polar yüzlerin son derece farklı emisyon özelliği gösterdikleri rapor edilmiştir. Zn-polar yüzün PL şiddetinin O-polar yüzün PL şiddetinden 30 kat daha fazla olduğu ve Zn-polar yüzün bant kenarı emisyonunun O-polar yüze göre 33 meV kadar kırmızıya kaydığı gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak, Zn-kutuplu yüzün O-kutuplu yüzden daha büyük eksiton-fonon birleşme gücüne (coupling strengths) sahip olması gösterilmiştir.

Diğer taraftan, Yamamoto ve arkadaşları [28] tarafında tek kristal ZnO'da Zn-polar ve O-polar yüzler üzerine yapılan fotoluminesans ölçümlerinde, her iki polar yüzün serbest eksitonların birinci fonon kopyasının (1-LO) PL şiddetinin ikinci fonon kopyasının (2-LO) PL şiddetine oranlarının aynı olduğu bulunmuştur. Bu veri, yazarları her iki yüzdeki eksiton-fonon eşleşme güçlerinin aynı olduğunu sonucuna götürmüştür. Bununla birlikte, moment analizinden O-kutup yüzündeki sıfır fonon serbest eksitonların PL şiddetinin, Zn-polar yüzündekinden daha büyük olduğu rapor edilmiştir. PL özelliklerinde gözlenen bu farklılığın nedeni olarak iki polar yüzündeki zıt bant bükülmesi gösterilmiştir.

Diğer bir çalışmada ise, O-polar yüzü ZnO örneğin PL spektrumunda baskın olan ancak Zn-polar yüzü örneğin PL spektrumunda çok az gözlenen iki geçiş gözlenmiştir [23]. Ek olarak,

O-polar yüzde gözlenen serbest eksitonlardan kaynaklanan PL emisyon şiddetinin Zn-polar yüzüne göre daha büyük olduğu bulunmuştur.

Allen ve arkadaşları [25], hidrotermal yöntemle büyütülen Zn-polar ve O-polar yüzü katkısız, tek kristal ZnO örnekler üzerine Hall etkisi, fotoluminesans ve Schottky diyot ölçümleri yapmışlardır. Zn-polar yüzü örnekte serbest eksiton geçişleri ile 3.3725- 3.3750 eV arasındaki geçişlerin daha baskın olduğu rapor edilmiştir. Tersine, 3.3640 ve 3.3680 eV arasında gözlenen geçişlerin O-polar yüzüde daha şiddetli olduğu tespit edilmiştir. Zn-polar yüzü örnekte gözlenen nispeten daha şiddetli serbest eksiton emisyonunun nedeni olarak, Zn-polar yüzü yapıda yukarı doğru bant bükülmesinin değerlik bandını, Fermi seviyesine yaklaştırması sonucu oluşan bir ters deşik tabakasının varlığı ile açıklanmıştır.

Chevtchenko ve arkadaşları [24], Zn-polar (0001) ve O-polar (000 $\bar{1}$) yüzlere sahip külçe ZnO kristalinin optik özelliklerinin karşılaştırmasında düşük sıcaklık PL spektrumları arasında önemli bir fark gözlemezken, O-polar yüzü örneğin oda sıcaklığı bant kenarı emisyon şiddetinin Zn-polar yüzü örnekten 1,8 kat daha büyük olduğunu bulmuşlardır. Gözlenen bu farkın sebebi olarak, yüzeylerin özellikle su ve hidrojen ile farklı yüzey reaktiviteleri ve/veya farklı bant bükülmeleri sergilemesi belirtilmiştir.

Sasaki ve arkadaşları [31] tarafından sunulan çalışmada, Zn-polar ve O-polar yüzü ZnO tek kristaller için elde edilen düşük sıcaklık (4.2 K) PL spektrumlarında baskın olarak 3.361 eV'de nötr verici bağlı eksitondan (D^0X) kaynaklanan bir emisyon gözlenmiştir. Zn-polar yüzü örnekte gözlenmeyen ancak, O-polar yüzü örnekte iyonize verici bağlı eksitondan (D^+X) kaynaklanan ekstra bir emisyonun yaklaşık 3.366 eV gözlendiği belirtilmiştir. PL spektrumlarında gözlenen bu farkın nedeni olarak oksijene bağlı yüzey durum yoğunlukları gösterilmiştir.

Yakın zamanda, darbeli lazer biriktirme yöntemi ile c-safir üzerine büyütülen Zn-polar ve O-polar yüzü ZnO filmlerin elektriksel ve optik özelliklerin ve bunlara karşılık gelen termal gelişimlerinin filmin polaritesine büyük ölçüde bağlı olduğunu Luo ve arkadaşları [29] tarafından yapılan bir çalışmada rapor edilmiştir. Zn-polar ZnO filmin luminesans spektrumu, O-polar film ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilir bir yeşil kusur emisyonu (~ 2.4 eV'de) ve güçlü bant kenarına yakın emisyon ile göstermiştir. Bu çalışmada pozitron yok

etme spektroskopisi kullanılarak, farklı polaritelere sahip ZnO filmlerinde V_{Zn} ile ilgili kusurların hem yapı olarak hem de termal gelişimlerinin farklı olduğu ortaya konulmuştur.

Literatürde görüldüğü üzere, Zn-polar ve O-polar yüzü ZnO'lerin PL özelliklerinde gözlenen farklılıkların kaynağı olarak, eksiton-fonon eşleşme şiddetleri, zıt bant bükülmesi, adsorbe edilen moleküller ve yüzey durumları, kusur merkezleri gibi farklı mekanizmalar önerilmiştir. Dolayısıyla, kutupluluğun ZnO'lerin PL özelliklerine olan etkileri konusunda yaygın olarak kabul edilen bir net bir yorum yoktur. Bu konuda tartışmalar devam etmekte olup halen yeni çalışmaların literatüre katkı sağlama potansiyeli bulunmaktadır. Bu noktadan yola çıkarak, tez çalışmamızda Moleküler Demet Epitaksi (MBE) yöntemi ile c-safir üzerine büyütülen Zn-polar yüzü ve O-polar yüzü ZnO filmlerin sıcaklığa ve uyarma güç yoğunluğuna bağlı fotoluminesans özellikleri incelenmiş ve karşılaştırılmıştır.

2. DENEYSEL YÖNTEMLER

2.1 Örneklerin Yapısı

Bu çalışmada kullandığımız ZnO yapılar MBE sisteminde büyütülmüştür. Tüm örnekler ortak çalışmalar yaptığımız Virginia Commonwealth Üniversitesi'ndeki araştırma grubu tarafından üretilmiştir. MBE sistemi ile ilgili detaylı ve kapsamlı bilgilere birçok farklı referansta ulaşılabilir [32] ve içindeki ilgili referanslara bakılabilir. Örneklerin büyüme parametreleri Tablo 2.1'de verilmektedir.

Tablo 2.1: Örneklerin büyüme parametreleri

Polarizasyon		Zn-Polar	O-Polar
Altaş		c-safir/GaN	c-safir
Düşük Sıcaklık ZnO Büyütmesi	Altaş Sıcaklığı (K)	300	200
	Zn Hücre Sıcaklığı (K)	620	450
	Basınç (Torr)	$8,5 \times 10^{-6}$	$8,5 \times 10^{-6}$
Yüksek Sıcaklık ZnO Büyütmesi	Altaş Sıcaklığı (K)	650	550
	Zn Hücre Sıcaklığı (K)	655	490
	Basınç (Torr)	$1,2 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$
Büyütme Süresi (dak.)		120	65
Toplam Kalınlık (nm)		265	150

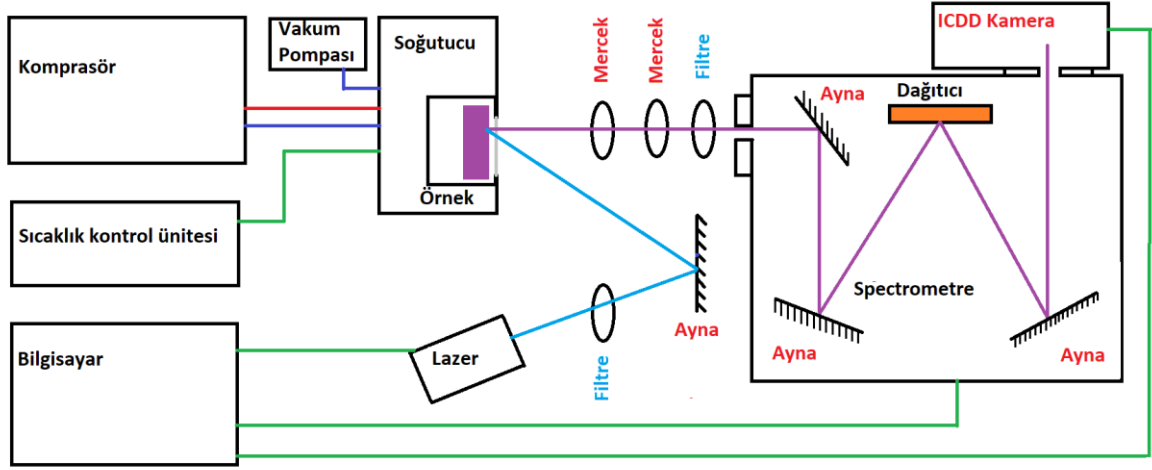
2.2 Fotoluminesans Deney Düzeni

MBE ile büyütülen örneklerin optik karakterizasyonların yapıldığı fotoluminesans deney düzeneğiyle fotoğrafı ve şematik gösterimi sırasıyla, Şekil 2.1 ve Şekil 2.2 verilmektedir. PL sisteminde optik uyarıcı kaynak olarak Spectra-Physics marka frekans üçleyici kitlemeli Nd:YLFQ atma lazer kullanılmıştır. Bu lazer, TEM₀₀ temel Gauss demeti modunda, atma genişliği 5 ns'den küçük, 1 kHz frekansta maksimum 120 µJ ortalama ışın enerjine sahip çıkış dalga boyu 349 nm (~3.55 eV) olan bir lazerdir. Ölçümlerde lazerden çıkan ikincil (806 nm diyot lazer, 523.5 ve 1047 nm ikinci harmonik ve ana geçişler) ışınlarının örneğe ulaşmasını önlemek için lazerin çıkışına kesme dalgaboyu 500 nm olan bir kısa dalga boyu geçiş filtresi kullanılmıştır. Uyarma şiddetine bağlı fotoluminesans ölçümleri 10K sıcaklıkta 2,6-330 mW/cm² aralığında yapılmıştır. Lazer demeti Janis marka soğutucunun örnek tutucusuna yerleştirilen örneklerin üzerine, yüksek optik güç yoğunluğuna sahip uygun aynalarla yönlendirilmiştir. Sıcaklığa bağlı ölçümler 10-300 K sıcaklık aralığında 1 mK sıcaklık hassasiyeti sağlayabilen Cryo.con 32 marka sıcaklık kontrolörü ile gerçekleştirilmiştir. Örneklerden yayılan ışın, şekil 2.2'de gösterildiği gibi kullanılan spektrometre ile uyumlu sayısal açıklığa ve odak uzunluğuna sahip uygun mercekler kullanılarak yarı aralığı 3 mm'ye kadar ayarlanabilen, 1200 çizgi/mm dağıtıcının

yerleştirilmiş olduğu Andor Shamrock 500i marka spektrometrenin girişine odaklanmıştır. Örnek yüzeyinden yansıyan, difuz eden ve saçılan lazer ışımalarının spektrometreye girmesini önlemek için spektrometrenin girişine 350 nm'lik bir uzun dalga boyu geçiş filtresi konulmuştur. Ölçümlerimizin spektral aralığı (350-950nm) dikkate alındığında 1200 çizgi/mm dağıtıcı kullanılarak fotoluminesans ışınması Andor iStar 320T marka 256x1024 dizinli yoğunlaştırılmış yük eşleşmiş aygıt (ICCD) detektörü ile algılanmıştır. PL sistemindeki tüm cihazlar uygun ara yüzlerle bir bilgisayara bağlanmıştır. Lazerin kontrolü Spectra-Physics yazılımı, spektrometrenin kontrolü “Andor SOLIS for Spectroscopy” yazılımı ve sıcaklık kontrolü sıcaklık kontrolörü üzerindeki dijital gösterge ve düğmelerle kontrol edilmiştir. Ölçümlerde spektrometrenin giriş yarı genişliği 0.5 mm'de sabit tutulmuştur. Her bir örneğin PL şiddetinin maksimize edilmesi, kullanılan yazılım gerçek zaman modunda çalıştırılarak örneklerin yerleştirildiği soğutucunun x, y ve z konumları değiştirilerek gerçekleştirilmiştir. Tüm optimizasyon ve maksimizasyon süreçlerinden sonra ölçümler, birim toplam zamandaki PL şiddetinin dalga boyuna göre değişimi modunda alınmıştır.



Şekil 2.1: Çalışmalarımızda kullanılan fotoluminesans ölçüm sisteminin fotoğrafı



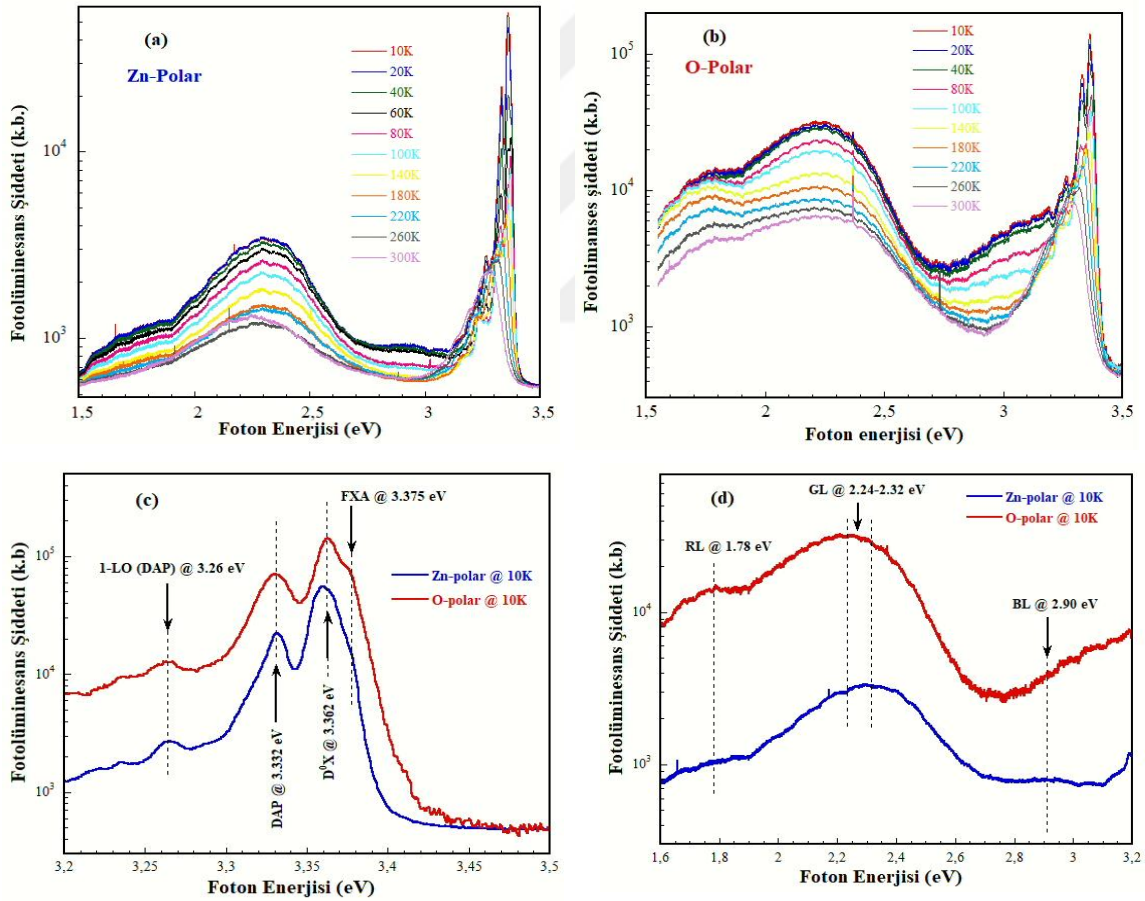
Şekil 2.2: Fotoluminesans deney düzeneğinin temsili şematik gösterimi

3. DENEYSEL SONUÇLAR

Bu bölümde, MBE ile büyütülen Zn-polar ve O-polar yüzlü örneklerin uyarma şiddetine ve sıcaklığa bağlı fotoluminesans ölçümlerinin sonuçları verilecektir. Sıcaklığa bağlı ölçümler 10K ile 300K aralığında, uyarma güç yoğunluğuna bağlı ölçümler 2,6 mW/cm² ile 330 mW/cm² aralığında yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar literatür dikkate alınarak karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

3.1 Sıcaklığa Bağlı Fotoluminesans Ölçümleri

Zn-polar ve O-yüzlü örneklerin 10-300K sıcaklık aralığında alınan PL spektrumları Şekil 3.1'de verilmiştir. PL spektrumları, 10K'den başlayarak 300K'e doğru artan sıcaklıklarda alınmıştır. Tüm ölçümlerde lazerin sürücü akımı, 13 mW/cm² uyarma şiddetine karşılık gelen 1.3 A'de sabit tutulmuştur.



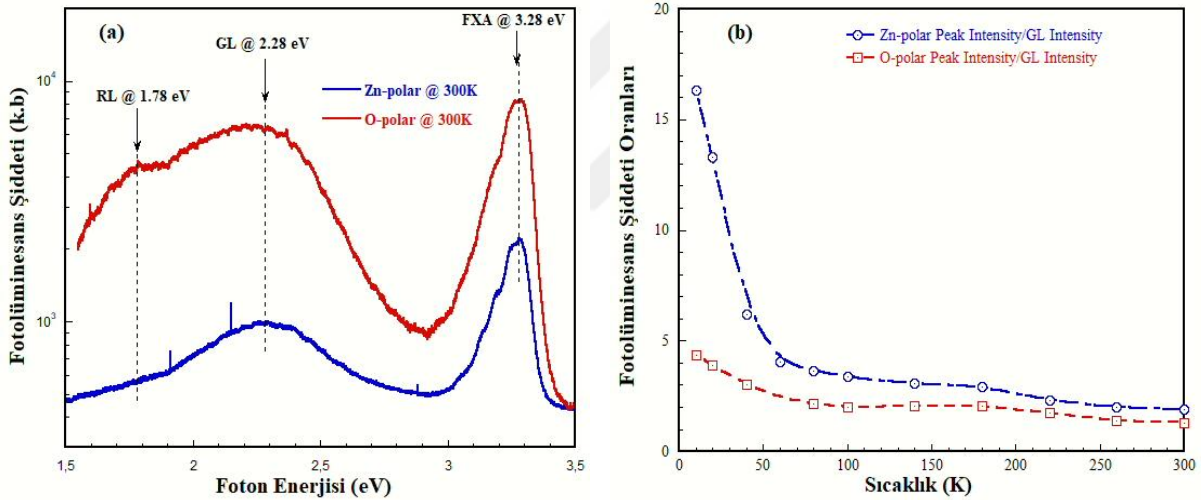
Şekil 3.1: 10K-300K sıcaklık aralığında alınan (a) Zn-polar (b) O-polar örneklerin PL spektrumları, (c) Zn-polar ve O-polar örneklerin 10K PL spektrumlarının bant kenarı emisyon bölgesinin karşılaştırılması, (d) Zn-polar ve O-polar örneklerin 10K PL spektrumlarının derin seviye kusur merkezli emisyon bölgesinin karşılaştırılması

Şekil 3.1 (a) ve (b)'de görüldüğü gibi her iki örneğin PL spektrumlarının sıcaklık karakteristiği benzer özelliktedir. Bant kenarı ve kusur merkezli geçişlerin tepe enerjileri ve şiddetlerinin sıcaklığa bağlı değişimleri bir sonraki kısımda detaylı olarak incelenecektir. Zn-polar ve O-polar örneklerin bant kenarı ve kusur merkezli geçişlerinin karşılaştırılması 10K sıcaklıkta alınan PL spektrumları genişletilerek Şekil 3.1 (c) ve (d)'de verilmektedir. Literatürde, yüksek kalite tek kristal ZnO külçe yapılarının düşük sıcaklık PL spektrumlarında ZnO'in bant simetrisinden kaynaklı serbest eksiton (FX) geçişleri, bunların 1. ve 2. uyarılmış durumlarına karşı gelen geçişler, eksiton-fonon etkileşimleri sonucunda oluşan polaritonlar gibi eksitonik ince yapılar ayrıntılı gözlenmiştir [4]. Ayrıca, kristallerin üretildiği büyütme sistemine ve ortama bağlı olarak birçok farklı sığ nötr ve iyonize verici/alıcı bağlı eksitonik geçişler (D^0X , D^+X , A^0X , A^-X), verici-alıcı çifti geçişleri (DAP), iki elektron uyduları (TES) ve bunların ardışık fonon kopyalarına ait geçişler düşük sıcaklık PL spektrumlarında baskın bant kenarı emisyonları olarak gözlenmiştir. Bu çalışmada incelenen örneklerde olduğu gibi ince film ZnO'lerin kristal kaliteleri tek kristal ZnO külçeleri kadar yüksek olmadığı için düşük sıcaklık PL spektrumlarında yukarıda bahsedilen eksitonik ince yapılar genelde gözlenememektedir [33, 34].

Şekil 3.1 (c) görüldüğü gibi Zn-polar ve O-polar örneklerin bant kenarı geçişlerin tepe enerjilerinde önemli bir farklılık bulunmamaktadır. Her iki örneğin bant kenarı emisyon bölgesinde ana pikin yüksek enerji tarafında (sağ taraf) bir omuz olarak 3.376 eV'da gözlenen tepe A serbest eksitonuna (FXA) aittir. Bant kenarı emisyon bölgesinde baskın olan ve 3.362 eV tepe enerjisinde gözlenen geçişler nötr-verici bağlı eksitonuna (D^0X_A) aittir. Tepe enerji değeri yaklaşık 3.332 eV olan geçiş verici-alıcı çiftine (DAP) atfedilir. Bu geçişten 72 meV kırmızıya kaymış olarak 3.26 eV'da gözlenen zayıf geçiş ise DAP'ın boyuna optik fonon [1-LO (DAP)] kopyasıdır. 1-LO kopyasının tepe şiddeti ana geçişin tepe şiddetinden 5,4 kat düşüktür. Bu çalışmada incelenen Zn-polar ve O-polar örneklerin düşük sıcaklık PL spektrumlarında gözlenen bu geçişler ve tepe enerjileri literatürde sıkça gözlenmekte olup uyum içerisindedir [23-31]. İki örneğin bant kenarı baskın geçişin tepe şiddetleri karşılaştırıldığında O-polar yüzü örneğin Zn-polar yüzü örnekten yaklaşık 2,5 kat daha fazla olduğu görülmektedir. Literatüre buna benzer bir sonuç Chevtchenko ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir [24]. Ancak ilgili çalışmada Zn-polar ve O-polar yüzlere sahip külçe ZnO kristalinin düşük sıcaklık PL spektrumları arasında önemli bir fark gözlenmezken, O-polar yüzü örneğin oda sıcaklığı bant kenarı emisyon şiddetinin Zn-polar yüzü örnekten 1,8 kat daha büyük olduğu vurgulanmıştır.

Şekil 3.1 (d) görüldüğü gibi her iki örneğin kusur merkezli geçişlerin tepe enerjilerinde de önemli bir farklılık gözlenmemiştir. ZnO yapılarında tipik olarak gözlenen ve mavi lüminesans (BL), yeşil lüminesans (GL), sarı lüminesans (YL) ve kırmızı lüminesans (RL) olarak adlandırılan spektrumun bu bölgesindeki bu geçişlerin orijini konusunda giriş kısmında da özetlendiği üzere farklı yorumlar ve değerlendirmeler literatürde mevcuttur. Zn-polar ve O-polar örneklerin 10K PL spektrumlarının kusur merkezli bu geçiş bölgeleri karşılaştırıldığında ilk göze çarpan farkın bu geçişlerin tepe şiddetleri olduğu görülmektedir. O-polar örneğin yeşil lüminesans (GL) tepe şiddeti, Zn-polar örneğin GL tepe şiddetinden yaklaşık 9,5 kat daha büyüktür. Farklı oranlarda benzer farklar BL (x4.8) ve RL (x14) geçişleri içinde geçerlidir. Her iki örnekte de mavi lüminesans tepe enerjisi yaklaşık 2.90 eV ve kırmızı lüminesans tepe enerjisi 1.78 eV'da konumlanmıştır. Yeşil lüminesans tepe enerjilerinde ise küçük bir fark gözlenmektedir. Zn-polar örneğe göre (~2.32 eV) O-polar örnekte gözlenen GL tepe enerjisinin (~2.24 eV) 8 meV kadar kırmızıya doğru kaydığı görülmektedir. Bunun sebebi olarak bu geçişlere neden olan kusur merkezlerinin fonon etkileşim şiddetlerinin farklı olması gösterilebilir. Bir başka ve daha anlamlı yorum ise GL geçişin genişliğinden dolayı net olarak çözülemeyen YL geçişin O-polar örnekte daha baskın olması şeklinde yapılabilir. Bu geçişlere sebep olan kusur merkezlerinin orijini noktasında bir yorum yapmak bu deneysel sonuçlarla doğru olmayacaktır. Ancak, literatürde rapor edilen tepe geçiş enerjileri ile karşılaştırma yaparak sağlam kesin olmayan bir değerlendirme yapılabilir. Bazı geçişlerin çok geniş (GL) ve bazı geçişlerin (BL) zayıf olması tepe enerjileri üzerinden yapılacak değerlendirmeleri elbette daha da zorlaştırmaktadır. Bu belirsizlikler dikkate alınarak; yaklaşık 2.90 eV'da gözlenen BL geçişin kaynağı olarak Zn_i , 2.24-2.32 eV aralığında gözlenen GL geçişin kaynağı olarak O_{Zn} , spektrumda net olarak çözülemeyen ancak olması muhtemel YL geçişin kaynağı olarak V_0 veya Zn_i/O_i kompleksi, yaklaşık 1.78 eV'da gözlenen RL geçişin kaynağı olarak O_i kusur merkezleri gösterilebilir. Bu durumda, bu kusur merkezlerinin yoğunluğunun Zn-polar örneğe göre, O-polar örnekte daha fazla olduğu sonucu çıkarılabilir.

Zn-polar ve O-polar örneklerin oda sıcaklığında alınan PL spektrumları Şekil 3.2 (a) da verilmektedir. Her iki örneğin bant kenarı emisyonunun çizgi genişliği veya yarı yükseklik tam genişliği (FWHM) sıcaklık arttıkça artmaktadır. Şekilde görüldüğü gibi oda sıcaklığında alınan spektrumda her iki örneğin bant kenarı geçişin tepe enerjisi 3.28 eV civarında olup FWHM değeri yaklaşık 150-160 meV aralığındadır. Serbest eksiton geçişine ait bu tepe konumunun beklenen geçiş enerjisine göre daha düşük olmasının nedeni güçlü eksiton-fonon etkileşmeleridir. Mavi lüminesansın şiddeti sıcaklık arttıkça azalmakta olup (bakınız Şekil 3.1 (a) ve (b)) oda sıcaklığında gözlenmemiştir. Zn-polar ve O-polar örneklerin her ikisinin de GL tepe konumu oda sıcaklığında yaklaşık 2.28 eV’da bulunmaktadır. Buna karşın, Zn-polar örneğin oda sıcaklığı PL spektrumunda RL geçişi hemen hemen kaybolurken O-polar örnekte yaklaşık 1.78 eV tepe konumuyla halen gözlenmektedir. Son olarak, O-polar ve Zn-polar örneklerin düşük sıcaklıkta gözlenen 9.5 katlık bant kenarı emisyon tepe şiddeti oranı oda sıcaklığında 3.7 kata kadar düşmüştür.



Şekil 3.2: (a) Zn-polar ve O-polar örneklerin 300K PL spektrumlarının karşılaştırılması (b) Zn-polar ve O-polar örneklerin bant kenarı emisyon tepe şiddetinin yeşil lüminesans tepe şiddetine oranının sıcaklığa bağlı değişimleri

Literatür özetinde vurgulandığı ZnO'nin optik özelliklerinin polarizasyona bağlı olduğu birçok farklı çalışmada rapor edilmiştir. Burada, Zn-polar ve O-polar örneklerimizin optik özelliklerinin karşılaştırılmasında bir diğer önemli parametre olan bant kenarı emisyonun tepe şiddetinin kusur merkezli yeşil lüminesans tepe şiddetine oranının sıcaklığa bağlı değişimini inceleyerek devam edeceğiz. Şekil 3.2 (b)'de incelenen iki örneğin bant kenarı emisyon tepe şiddetinin yeşil lüminesans tepe şiddetine oranlarının sıcaklığa bağlı

değişimleri verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi Zn-polar örnek için bu oran düşük sıcaklıkta yaklaşık 16.3 kat iken, O-polar örnek için yaklaşık 4.4 kat civarındadır. Ancak, Zn-polar yüzölçümü örnekte bu oran 60K'e kadar sıcaklık arttıkça çok hızlı bir şekilde düşerek yaklaşık 4 kat değerine düşmektedir. O-polar örnek için bu sıcaklık aralığında gözlenen düşüş hızı daha yavaştır. O-polar örneğin 60K sıcaklıkta bu oran yaklaşık 2.5 kat olarak bulunmuştur. Bu düşüşlerin temel nedeni olarak, sıcaklık arttıkça özellikle verici-bağlı eksiton bağlarının kırılması neticesinde bant kenarı emisyon şiddetinde gözlenen azalmadır. Zn-polar örnekte bu oranın O-polar örneğe göre daha hızlı düşmesi, Zn-polar örneğin ışımaz aktivasyon enerjisinin daha düşük olmasına bağlanabilir. Her iki örnek içinde bu oranın 100-220K arasında küçük bir tepe verecek şekilde arttığı görülmektedir. Verici-bağlı eksitonlar serbest eksitonlara göre daha hızlı bozulmaktadır. Dolayısıyla, bu sıcaklık aralığında bant kenarı emisyon bandında baskın olan geçiş serbest eksiton (FXA) geçişi olmaktadır. 220K sıcaklık üzerinde her iki örnek içinde bu oran oda sıcaklığına kadar monoton olarak azalmaktadır. Zn-polar ve O-polar örneklerin 300K PL spektrumlarında bu oran sırasıyla, 1.9 ve 1.3 kattır.

Yarıiletkenin enerji bant aralıkları genelde artan örgü sıcaklığıyla azalmaktadır. Dolayısıyla, bu sıcaklık etkisinin yarıiletkenlerin bant kenarı emisyonlarında kendini göstermesi beklenir. Yani sıcaklık arttıkça serbest eksiton tepe enerjisinin kırmızıya kayması beklenmektedir. Enerji bant aralığının sıcaklıkla değişimi aşağıda verilen ampirik Varshni denklemi ile literatürde sıkça karakterize edilmektedir [35].

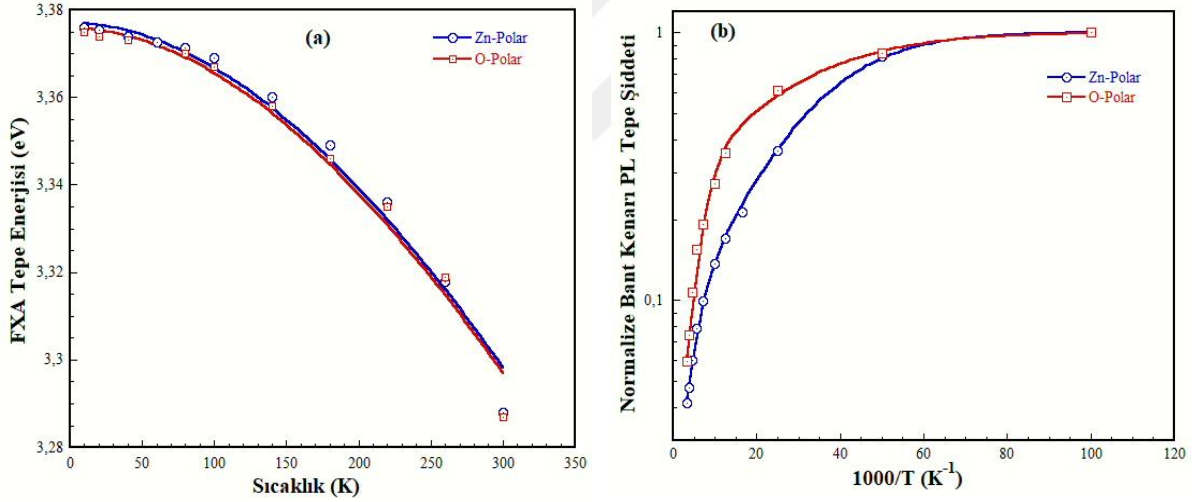
$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (3.1)$$

Bu denklemde, $E_g(0)$, mutlak sıfır sıcaklıkta enerji bant aralığını, α ve β fit parametrelerini göstermektedir. Literatürde [eV/K^2] boyutuna olan α enerji bant aralığının sıcaklık değişim hızı, sıcaklık boyutunda [K] olan β ise Debye sıcaklığı ile ilgilidir. Serbest eksiton geçişinin tepe konumları 300K sıcaklıktan başlayarak düşük sıcaklığa kadar takip edilerek belirlenmiştir. Zn-polar ve O-polar örnekler için elde edilen sonuçlar ve bu sonuçlara uygulanan Varshni denklemi Şekil 3.3 (a)'da verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi bant daralmasının göstergesi olarak serbest eksiton tepe enerji değerleri sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Her iki örnek için yapılan en iyi uyarılama sonucuna göre elde edilen uyarılama parametreleri Tablo 3.1'de verilmektedir.

Tablo 3.1: Fit parametreleri

Örnekler	α (meV/K)	β (meV)	ΔE (meV)
Zn-polar	1,16	1070	45
O-polar	1,12	1070	45
Literatür	0.82 ^[31]	1077 ^[31]	

Literatürde farklı yapıda ZnO örnekler için rapor edilen α ve β uyarlama parametreleri çok geniş aralıkta değerler içermektedir. İncelenen örnekler için elde edilen değerler literatürden biraz farklı çıkmıştır. Bunun nedeni özellikle yüksek sıcaklıklardaki güçlü eksiton-LO fonon etkileşmesinin sebep olduğu kaymadır. Bu durum uyarlama sonuçlarında net olarak görülmektedir. Düşük sıcaklık FXA tepe konumlarına mükemmel bir uyarlama sağlanırken yüksek sıcaklıklarda Varshni denklemin öngördüğü değerlerden büyük sapmalar gözlenmektedir. 10-300K arasında FXA'nın tepe enerjilerinin farkı 45 meV civarında olup beklenenden düşüktür.



Şekil 3.3: (a) Zn-polar ve O-polar örneklerin FXA tepe enerjilerinin sıcaklığa göre değişimi. Varshni denklemini kullanarak yapılan uyarlama düz çizgiler ile gösterilmektedir.

(b) Zn-polar ve O-polar örneklerin bant kenarı PL tepe şiddetinin sıcaklıkla değişimi. Bu grafikteki değerler her sıcaklıkta en yüksek tepe konumu dikkate alınarak tespit edilmiştir.

Şekil 3.3 (b)'de bant kenarı emisyon tepe şiddetinin sıcaklığa göre değişimi verilmiştir. Sıcaklık arttıkça eksiton bağlarının bozulması ve taşıyıcıların termal aktarım yoluyla uzaklaşması nedenleriyle verici/alıcı-bağlı eksitonlara ve serbest eksitonlara ait bant kenarı emisyon şiddetleri sıcaklık ile azalmaktadır. Yarıiletken yapılarda genelde gözlenen bu

davranış ışınal olmayan termal aktivasyon mekanizmalarını içeren üstel bir ampirik uyarılma denklemi ile karakterize edilebilmektedir [36].

$$\frac{I(T)}{I_0} = \frac{1}{1+A_1 \exp\left(-\frac{E_{a1}}{k_B T}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{E_{a2}}{k_B T}\right)} \quad (3.2)$$

Termal olarak aktive olan ışınasız merkezler malzemeden malzemeye veya örnekten örneğe değişebilir. Bu çalışmada incelenen örnekler için, iki ışınasız aktivasyon merkezli uyarılmanın yeterli ve deneysel sonuçlarla uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir. Bu ampirik denklemde; E_{a1} ve E_{a2} iki farklı ışınasız merkezin aktivasyon enerjilerini, A_1 ve A_2 ışınasız merkezlere geçiş veya tuzaklama süreçlerinin hızlarını temsil etmektedir. $I(T)/I_0$ düşük sıcaklık (10K) tepe şiddetine (yani I_0) göre normalize edilmiş bant kenarı emisyon tepe şiddetini, k_B ise Boltzman sabitini göstermektedir. Şekil 3.3 (b)'de görüldüğü gibi her iki örneğin bant kenarı emisyon şiddeti ilk önce yüksek bir hızda düşmekte, sonrasında ise daha yavaş bir hızda azalmaya devam etmektedir. İki ışınal olmayan aktivasyon merkezli ampirik denklemi kullanılarak deneysel sonuçlara yapılan uyarılamada bulunan fit parametreleri Tablo 3.2'de sunulmuştur.

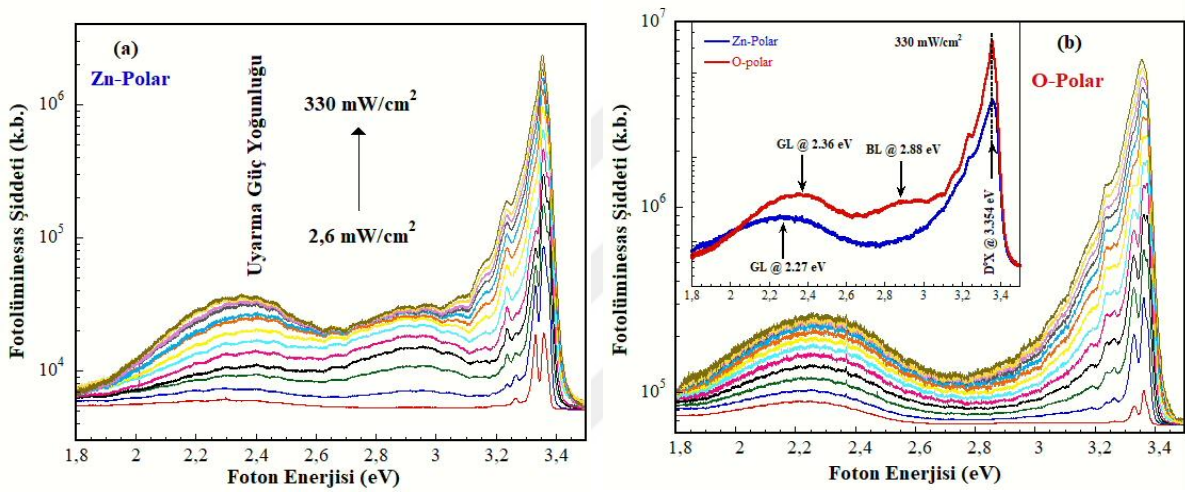
Tablo 3.2: Fit Parametreleri

Örnekler/Uyarılma Paramerteleri	A_1	E_{a1} (meV)	A_2	E_{a2} (meV)
Zn-Polar	12	6,7	55	37.6
O-Polar	3	5.0	55	37.8

Düşük sıcaklık bölgesinde (~10-80K arasında) Zn-polar örneğin aktivasyon enerjisi 6.7 meV ile O-polar örneğin 5.0 meV'luk aktivasyon enerjisinden daha yüksek olmasına rağmen, Zn-polar örneğin taşıyıcı tuzaklama hızı O-polar örnekten 4 kat daha büyüktür. Bu Zn-polar örneğin bant kenarı emisyon şiddetinin düşük sıcaklıkta neden daha hızlı düştüğünü açıklamaktadır. Yüksek sıcaklıklara (>80K) gidildikçe her iki örnekte yaklaşık 38 meV aktivasyon enerjisi ve eşit taşıyıcı tuzaklama hızı ile ışınasız merkezin etkisinde nispeten daha yavaş bir emisyon şiddeti azalması görülmektedir.

3.2 Uyarma şiddetine bağlı fotolüminesans ölçümleri

Uyarma şiddetine bağlı ölçümler 10K sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Uyarma güç yoğunluğu kullanılan lazerin kataloğunda verilen demet yarıçapı ve ıraksama açısı dikkate alınarak hesaplanmıştır. Ayna ve örneklerin yerleştirildiği soğutucu camının etkileri göz ardı edilmiştir. Lazerin çıkış gücü, sürücü akımı değiştirilerek sistemde bulunan dedektör tarafından okunan değerlerden elde edilmiştir. Ölçümler, mümkün olan en düşük güç uyarma şiddetinden (2.6 mW/cm^2) başlayarak maksimum uyarma şiddetine (330 mW/cm^2) kadar kademeli artışlarla gerçekleştirilmiştir. Zn-polar ve O-polar örnekler için uyarma şiddetine bağlı fotolüminesans spektrumları Şekil 3.4'te verilmektedir.



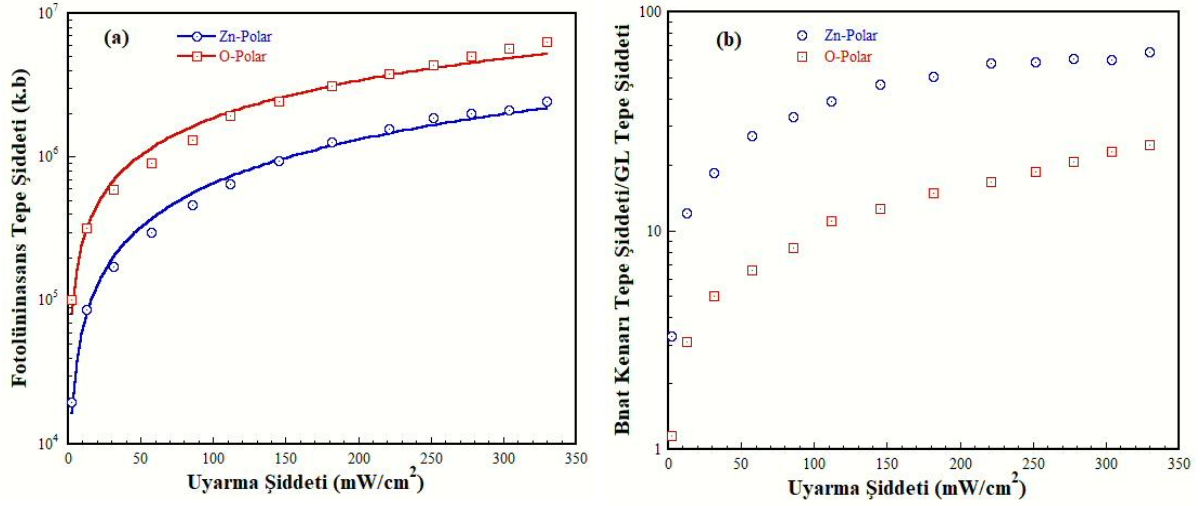
Şekil 3.4: (a) Zn-polar ve (b) O-polar örneklerin uyarma şiddetine bağlı ölçülen fotolüminesans spektrumları. (b)'nin içine çizilen grafik, Zn-polar ve O-polar örnekler için maksimum uyarma şiddetinde ölçülen fotolüminesans spektrumlarının karşılaştırmasını göstermektedir.

Şekilde görüldüğü her iki örnek için uyarma şiddetine bağlı alınan spektrumlar benzer bir karakteristik davranış sergilemektedir. Her iki örneğin eksitonik bölgedeki emisyon bandının çizgi genişlikleri, uyarma şiddeti ile artan eksiton-fonon etkileşmelerinden dolayı genişlediği görülmektedir. Orta düzey uyarma şiddetlerinde çift-eksiton, eksiton-eksiton ve eksiton-taşıyıcı gibi etkileşimlerinde spektrumun karakteristiği üzerinde önemli etkiler gösterebilir. Yüksek uyarma yoğunluklarında ise eksiton-eksiton bağlarının kırılması ile elektron-deşik çifti oluşumu gerçekleşebilir [4]. Bizim ölçümlerimizin uyarma şiddeti aralığı düşük-orta seviyededir. Şekil 3.4 (b)'nin içinde verilen karşılaştırma grafiğinde görüleceği üzere bant kenarı geçişin tepe konumu düşük uyarma şiddetindeki spektruma göre her iki örnek içinde 8 meV kadar kıvrıma kaymıştır. Kusur bölgesindeki BL ve GL geçişlerin tepe

konumları incelendiğinde, BL tepe enerji değerinde kayda değer bir kayma gözlenmediği, ancak GL tepe enerji konumunda Zn-polar ve O-polar için farklı kaymaların gerçekleştiği gözlenmiştir. Zn-polar örneğin GL tepe enerjisi 5 meV kadar kızıla kayarak 2.27 eV değerinde, O-polar örneğin ise 12 meV kadar maviye kayarak 2.36 eV değerinde konumlandığı gözlenmiştir. Bu davranışın nedeni belirsizdir, ancak her iki örneğin fotoluminesans spektrumlarında sarı lüminesans geçişinin geniş çizgi genişliğine sahip GL bandı içerisinde olması muhtemeldir. Bu durumda Zn-polar örneğin GL tepe konumunun artan uyarma şiddeti ile kızıla kayması, YL şiddetinin artmasından kaynaklanabilir. Bunun tersi olarak, O-polar örneğin GL tepe enerji değerinin maviye kayması YL şiddetinin azalması ile açıklanabilir.

Uyarma gücüne karşı lüminesans şiddetinin davranışı, eksitonik, verici-alıcı çifti (DAP) ve benzeri ile serbest-bağlı (FB) benzeri geçişleri karakterize etmek için kullanılmaktadır. Genel olarak, lüminesans şiddeti I 'nın numune üzerindeki uyarma gücü P ile $I \propto P^k$ şeklinde bir güç yasası ile değiştiği bulunmuştur [37]. Buradaki k güç katsayısı optik tekrar birleşmenin doğasına bağlı bir parametredir. Yarıiletkenlerde bulunan kusur merkezlerinin durum yoğunlukları enerji bantların durum yoğunluğuna göre çok daha sınırlı olduğu için, yüksek uyarma şiddetlerinde kusur merkezli geçişlerin lüminesans şiddetlerinin doyuma gitmesi beklenir. Bu nedenle, k güç katsayısı $k > 1$ olması eksitonik geçişlerin, $k < 1$ olması ise serbest bağlı ve verici-alıcı çifti geçişlerinin baskınlığını gösterir [37, 38].

Şekil 3.5'te bant kenarı emisyon tepe şiddeti ile bant kenarı emisyon şiddetinin GL şiddetine oranının uyarma şiddetine bağlı değişimini göstermektedir. En iyi uyarılma sonuçlarına göre bant kenarı emisyon şiddeti mevcut uyarma şiddeti aralığında her iki örnek içinde uyarma şiddetine bağlı yaklaşık doğrusal olarak artmaktadır ($k \cong 1$). Bant kenarı emisyon şiddetinin/GL şiddetine oranı her iki örnek içinde aynı oranda artmaktadır. Bu oran en düşük uyarma şiddetinde Zn-polar örnek için 3.3 kat iken O-polar örnekte yaklaşık 1.2 kattır. En yüksek uyarma şiddetinde ise Zn-polar ve O-polar örnekler için sırasıyla 66 ve 25 kat olarak bulunmuştur.



Şekil 3.5: (a) Zn-polar ve O-polar örnekler için bant kenarı emisyon tepe şiddetinin uyarma şiddetine bağlı değişimi (bu şekildeki düz çizgiler $I \propto P^k$ denkleminin en iyi uyarlamasını göstermektedir) (b) Bant kenarı emisyon tepe şiddetinin/GL şiddetine oranının uyarma şiddetine bağlı değişimi.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, MBE ile c-Safir alttaş üzerine büyütülen Zn-polar ve O-polar yüzölçümlü ZnO ince filmlerin sıcaklığa ve uyarma şiddetine bağlı PL özellikleri incelenmiştir. Büyütme iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Zn-polar ve O-polar yapılar için düşük sıcaklık büyütmesi sırasıyla, 300°C ve 200°C, yüksek sıcaklık büyütmesi ise 650°C ve 550°C alttaş sıcaklıklarında yapılmıştır. 10K ile 300K sıcaklık aralığında yapılan ölçümlerde ısınma etkilerini ve aşırı uyarılmış durumları dışlamak için uyarma şiddeti 13 mW/cm² gibi küçük değerde sabit tutulmuştur. Her iki örneğin PL spektrumlarının sıcaklık karakteristikleri benzer davranış göstermiştir. Düşük sıcaklıklarda bant kenarı emisyon bölgesinde gözlenen eksitonik geçişlerin baskın olduğu gözlenmiştir. Her iki örneğin 10K spektrumlarında en yüksek şiddete sahip olan geçiş yaklaşık 3.362 eV'da tepe enerji değerinde konumlanmış olan nötr-bağlı eksitona (D⁰X) ait olduğu tespit edilmiştir. Bu geçiş hemen hemen tüm literatürde benzer şekilde rapor edilmiştir. Bu en yüksek şiddetli geçişin sağında (yüksek enerji bölgesinde) bir çıkıntı veya omuz olarak gözlenen yaklaşık 3.376 eV'daki tepe enerjili emisyon ise yine literatürle uyumlu olarak A serbest eksitonuna (FXA) ait geçiştir. Ana tepe geçişinin solunda (düşük enerji bölgesinde) 3,332 eV ve 3,26 eV tepe enerji değerlerinde gözlenen geçişler, sırasıyla verici-alıcı çifti (DAP) ve bunun 1-LO kopyasına ait geçişlerdir. Dolayısıyla, Zn-polar ve O-polar yapıların düşük sıcaklık bant kenarı emisyon tepe enerji konumlarında herhangi bir farklılık olmadığı tespit edilmiştir.

Zn-polar ve O-polar örneklerin düşük sıcaklık spektrumlarının derin seviye kusur merkezli geçiş bölgeleri karşılaştırıldığında, her iki örnekte de mavi lüminesans tepe enerjisi yaklaşık 2.90 eV ve kırmızı lüminesans tepe enerjisi 1.78 eV'da konumlanmıştır. Yeşil lüminesans tepe enerjilerinde ise küçük bir fark gözlenmektedir. Zn-polar yapının ~2.32 eV'da gözlenen GL tepe enerjisi, yaklaşık ~2.24 eV tepe enerji değerinde gözlenen O-polar örneğe göre ~8 meV kadar kırmızıya doğru kaymaktadır. Bunun sebeplerinden biri bu geçişlere neden olan kusur merkezlerinin fonon etkileşim şiddetlerinin farklı olması, bir diğeri ise GL geçişin genişliğinden dolayı net olarak çözülemeyen YL geçişin O-polar örnekte daha baskın olması gösterilebilir.

Zn-polar ve O-polar örneklerin düşük sıcaklık bant kenarı PL şiddetleri karşılaştırıldığında, O-polar örneğin Zn-polar örnekten yaklaşık 2.5 kat daha büyük olduğu görülmektedir. Benzer şekilde, derin seviye kusur merkezli geçişlerin tepe şiddetleri karşılaştırıldığında O-

polar örneğin GL tepe şiddeti, Zn-polar örneğin GL tepe şiddetinden yaklaşık 9,5 kat daha büyüktür. Sırasıyla 4.8 ve 14 kat olarak benzer farklar BL ve RL geçişleri içinde geçerlidir. Bu sonuçlardan derin kusur merkezlerinin yoğunluğunun O-polar örnekte daha fazla olabileceği değerlendirilmektedir. Diğer taraftan, O-polar örneğin eksitonik geçiş şiddetinin daha yüksek olması kristallenme kalitesinin Zn-polar örneğe göre daha iyi olabileceği sonucu çıkarılabilir.

Zn-polar ve O-polar örneklerin, serbest eksiton geçişinin tepe enerjisi, şiddeti ve eksitonik geçiş şiddetinin/kusur merkezli geçiş şiddetine oranının 10-300K sıcaklık aralığında sıcaklığa bağlı gelişimleri incelenmiştir. FXA tepe enerjisinin sıcaklık değişimi Varshni denkleminde uyarlanmıştır. Literatür ile uyumlu olarak kullanılan fit parametreleri düşük sıcaklıklarda iyi bir uyum sağlarken yüksek sıcaklıklarda sapma gözlenmiştir. Yüksek sıcaklıklardaki bu uyumsuzluğun sebebi olarak gözlenen tepe geçişinin aslında serbest ve bağlı eksitonlar ile bunların güçlü LO-fonon etkileşmelerinin bir kombinasyonunu gösteriyor olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Her iki örneğin oda sıcaklığı spektrumun tepe enerjisi yaklaşık 2.28 eV olup 45 meV kadar kızıla kaymıştır.

Zn-polar ve O-polar örneklerin her sıcaklıkta gözlenen tepe şiddetinin sıcaklığa bağlı değişimini analiz etmek için iki ışınal olmayan aktivasyon merkezli ampirik bir denklem kullanılmıştır. Yaklaşık 10-80K arasında Zn-polar örneğin tepe şiddeti O-polar örneğe göre daha hızlı bir düşüş göstermiştir. Uyarılma sonucunda bunun nedeninin Zn-polar örneğin taşıyıcı tuzaklama hızının O-polar örnekten 4 kat daha büyük olmasıdır. Bu sıcaklık bölgesine ait birinci ışınal olmayan geçişin aktivasyon enerjileri birbirine yakın bulunmuştur. Yüksek sıcaklıklara (>80K) ise her iki örnekte yaklaşık 38 meV aktivasyon enerjisi ve eşit taşıyıcı tuzaklama hızı ile ışınasız merkezin etkisinde tepe şiddetinde çok daha yavaş bir azalma gözlenmiştir. Oda sıcaklığında O-polar örneğin tepe şiddeti Zn-polar örneğe göre 1.8 kat daha büyüktür.

Zn-polar ve O-polar örneklerin bant kenarı emisyonun tepe şiddetinin kusur merkezli yeşil lüminesans tepe şiddetine oranının sıcaklığa bağlı değişimi karşılaştırıldığında, Zn-polar örnek için bu oran düşük sıcaklıkta yaklaşık 16.3 kat iken, O-polar örnek için yaklaşık 4.4 kat civarındadır. Oda sıcaklığında ise bu oran Zn-polar ve O-polar örneklerin için sırasıyla 1.9 ve 1.3 kata düşmüştür.

Bizim ölçümlerimizin uyarma şiddeti aralığı düşük-orta seviyededir. Şekil 3.4 (b)'nin içinde verilen karşılaştırma grafiğinde görüleceği üzere bant kenarı geçişin tepe konumu düşük uyarma şiddetindeki spektruma göre her iki örnek içinde 8 meV kadar kızıla kaymıştır. Kusur bölgesindeki BL ve GL geçişlerin tepe konumları incelendiğinde, BL tepe enerji değerinde kayda değer bir kayma gözlenmediği, ancak GL tepe enerji konumunda Zn-polar ve O-polar için farklı kaymaların gerçekleştiği gözlenmiştir. Zn-polar örneğin GL tepe enerjisi 5 meV kadar kızıla kayarak 2.27 eV değerinde, O-polar örneğin ise 12 meV kadar maviye kayarak 2.36 eV değerinde konumlandığı gözlenmiştir. Bu davranışın nedeni belirsizdir, ancak her iki örneğin fotoluminesans spektrumlarında sarı lüminesans geçişinin geniş çizgi genişliğine sahip GL bandı içinde olması muhtemeldir. Bu durumda Zn-polar örneğin GL tepe konumunun artan uyarma şiddeti ile kızıla kayması, YL şiddetinin artmasından kaynaklanabilir. Bunun tersi olarak, O-polar örneğin GL tepe enerji değerinin maviye kayması YL şiddetinin azalması ile açıklanabilir.

Uyarma şiddetine bağlı ölçümler 10K sıcaklıkta alınmıştır. Uyarma şiddeti 2.6 mW/cm²-330 mW/cm² aralığında bant kenarı geçişin tepe konumu her iki örnek içinde 8 meV kadar kızıla kaymıştır. Spektrumların bant kenarı tepe şiddetlerinin uyarma güç yoğunluğuna bağlı değişimi $I \propto P^k$ şeklinde bir güç yasası ile karakterize edilmiştir. En iyi uyarılma sonuçlarına göre, Zn-polar ve O-polar örnek arasında kayda değer bir fark gözlenmemiştir. Bant kenarı emisyon şiddetinin/GL şiddetine oranı her iki örnek içinde aynı hızda artmaktadır. Bu oran en düşük uyarma şiddetinde Zn-polar örnek için 3.3 kat iken O-polar örnekte yaklaşık 1.2 kattır. En yüksek uyarma şiddetinde ise Zn-polar ve O-polar örnekler için sırasıyla 66 ve 25 kat olarak bulunmuştur.

Sonuç olarak, bu çalışma ile ZnO ince filmlerde polarizasyonun optik özellikler üzerine etkileri detaylıca analiz edilerek literatüre katkı sağlanmaya çalışılmıştır. Zn-polar ve O-polar yapıların fotoluminesans özelliklerinde gözlenen benzerlikler ve farklılıklar, ZnO aygıt tasarımları ve uygulamalarında polarizasyonun dikkate alınması gereken bir parametre olduğunu ortaya koymaktadır.

5. KAYNAKLAR

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos and A. A. Firsov, “Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene”, *Nature*, vol. 438, pp. 197–200, Nov. 2005.
- [2] S. Manzeli, D. Ovchinnikov, D. Pasquier, O.V. Yazyev, A. Kis, “2D transition metal dichalcogenides”, *Nature Rev. Mater.*, vol. 2, pp. 17033-17040, Aug. 2017.
- [3] F.X. Yang, S.S Cheng, X.T. Zhang, X.C. Ren, R.J. Li, H.L. Dong, W.P. Hu, “2D Organic Materials for Optoelectronic Applications”, *Adv. Mater.*, vol. 30, Article No. 1702415, pp. 1-27, Jan. 2018..
- [4] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç “A comprehensive review of ZnO materials and devices”, *J. Appl. Phys.*, vol. 98, Article No. 041301, pp.1-103, Aug. 2005.
- [5] J.G. Reynolds, C.L. Reynolds, A. Mohanta, J.F. Muth, J.E. Rowe, H.O. Everitt, D.E. Aspnes, “Shallow acceptor complexes in p-type ZnO”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, Article No. 152114, pp. 1-5, Apr. 2005.
- [6] L. Liu, J. Xu, D. Wang, M. Jiang, S. Wang, B. Li, Z. Zhang, D. Zhao, C.X. Shan, B. Yao, D.Z. Shen, “p-Type conductivity in N-doped ZnO: the role of the N(Zn)-V(O) complex”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, Article No. 215501 pp. 1-5, May. 2012.
- [7] S. Limpijumnong, S.B. Zhang, S.H. Wei, C.H. Park, “Doping by large-size-mismatched impurities: the microscopic origin of arsenic- or antimony-doped p-type zinc oxide”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, Article No. 155504, pp. 1-4, Apr. 2004.
- [8] Y.F. Hsu, Y.Y. Xi, K.H. Tam, A.B. Djuricic, J.M. Luo, C.C. Ling, C.K. Cheung, A.M.C. Ng, W.K. Chan, X. Deng, C.D. Beling, S. Fung, K.W. Cheah, P.W.K. Fong, C.C. Surya, “Undoped p-type ZnO nanorods synthesized by a hydrothermal method”, *Adv. Func. Mater.*, vol. 18, pp. 1020–1030, Apr. 2008.
- [9] K.M. Johansen, L. Vines, T.S. Bjorheim, R. Schifano, B.G. Svensson, “Aluminum migration and intrinsic defect interaction in single-crystal zinc oxide”, *Phys. Rev. Appl.*, vol. 3, Article No. 024003, pp. 1-12, Feb. 2015.
- [10] D.C. Look, K.D. Leedy, L. Vines, B.G. Svensson, A. Zubiaga, F. Tuomisto, D.R. Doutt, L.J. Brillson, “Self-compensation in semiconductors: the Zn vacancy in Ga-doped ZnO”, *Phys. Rev. B*, 84, Article No. 115202, pp. 1-6, Sep. 2011.

- [11] M.D. McCluskey, S.J. Jokela, “Defects in ZnO”, *J. Appl. Phys.*, vol. 106, Article No. 071101, pp. 1-13, Oct. 2009.
- [12] A. Janotti, C.G. Van de Walle, “Native point defects in ZnO”, *Phys. Rev. B*, vol. 76, Article No. 165202, pp. 1-22, Oct. 2007.
- [13] F. Tuomisto, V. Ranki, K. Saarinen, D.C. Look, “Evidence of the Zn vacancy acting as the dominant acceptor in n-type ZnO”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, Article No. 205502, pp. Nov. 2003.
- [14] 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.
- [15] Z. Wang, C. Luo, W. Anwand, A. Wagner, M. Butterling, M.A. Rahman, M.R. Phillips, C. Ton-That, M. Younas, S. Su, F.C. Ling, “Vacancy cluster in ZnO films grown by pulsed laser deposition”, *Sci. Rep.*, vol. 9, Article No. 3534, pp. 1-10, Mar. 2019.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] R. Kumar, O. Al-Dossary, G. Kumar, A. Umar, “Zinc oxide nanostructures for NO₂ gas-sensor applications: A review”, *Nano-Micro Lett.*, vol. 7, pp. 97-120, Dec. 2015.
- [19] Robert M. Hewlett and Martyn A. McLachlan, “Surface structure modification of ZnO and the impact on electronic properties”, *Adv. Mater.*, vol. 28, pp. 3893–3921, May. 2016.
- [20] J. Zuniga-Perez, V. Consonni, L. Lymperakis, X. Kong, A. Trampert, S. Fernandez-Garrido, O. Brandt, H. Renevier, S. Keller, K. Hestroffer, M. R. Wagner, J. S. Reparaz, F. Akyol, S. Rajan, S. Rennesson, T. Palacios, G. Feuillet, “Polarity in GaN and ZnO: theory, measurement, growth, and devices”, *Appl. Phys. Rev.*, vol. 3, Article No. 041303, pp. 1-100, Nov. 2016.
- [21] C. Ton-That, L. Weston, M.R. Phillips, “Characteristics of point defects in the green luminescence from Zn- and O-rich ZnO”, *Phys. Rev. B*, vol. 86, Article No. 115205, pp.1-5, Sep. 2012.
- [22] C.-Q. Luo, F.C.-C. Ling, M.A. Rahman, M. Phillips, C. Ton-That, C. Liao, K. Shih, J. Lin, H.W. Tam, A.B. Djurišić, S.-P. Wang, “Surface polarity control in ZnO films deposited by pulsed laser deposition”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 483, pp. 1129-1135, Mar. 2019.

- [23] R. E. Sherriff, D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, J. E. Hoelscher, T. C. Collins, G. Cantwell, and W. C. Harsch, "Photoluminescence measurements from the two polar faces of ZnO" *J. Appl. Phys.*, vol. 88, pp. 3454-3457, Aug. 2000.
- [24] S. A. Chevtchenko, J. C. Moore, Ü. Özgür, X. Gu, A. A. Baski, H. Morkoç, B. Nemeth, and J. E. Nause, "Comparative study of the (0001) and (0001) surfaces of ZnO" *Appl. Phys. Lett.* 89, 182111, Nov. 2006.
- [25] M. W. Allen, P. Miller, R. J. Reeves, and S. M. Durbin, "Influence of spontaneous polarization on the electrical and optical properties of bulk, single crystal ZnO" *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, Article No. 062104, pp. 1-3, Feb. 2007.
- [26] S. Lautenschlaeger, J. Sann, N. Volbers, B. K. Meyer, A. Hoffmann, U. Haboek, and M. R. Wagner, "Asymmetry in the excitonic recombinations and impurity incorporation of the two polar faces of homoepitaxially grown ZnO films" *Phys. Rev. B*, vol. 77, Article No. 144108, pp. 1-5, Apr. 2008.
- [27] D. C. Oh, T. Kato, H. Goto, S. H. Park, T. Hanada, T. Yao, and J. J. Kim, "Comparative study of photoluminescences for Zn-polar and O-polar faces of single crystalline ZnO bulks" *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, Article No. 241907, pp-1-3, Dec. 2008.
- [28] A. Yamamoto, Y. Moriwaki, K. Hattori and H. Yanagi, "A comparative study of photoluminescence of Zn-polar and O-polar faces in single crystal ZnO using moment analysis" *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, Article No. 061907, pp. 1-3, Feb. 2011.
- [29] C. Luo, M. A. Rahman, M. R. Phillips, C. Ton-That, M. Butterling, A. Wagner, F. Chi-Chung Ling, "Electrical and optical properties in O-polar and Zn-polar ZnO films grown by pulsed laser deposition" *Thin Solid Films*, vol. 711, Article No. 138303, pp. 1-8, Aug. 2020.
- [30] C.J. Youn, T.S. Jeong, M.S. Han, J.H. Kim, "Optical properties of Zn-terminated ZnO bulk", *J. Crystal Growth*, vol. 261, pp. 526-532, Feb. 2004.
- [31] H. Sasaki, H. Kato, F. Izumida, H. Endo, K. Maeda, M. Ikeda, Y. Kashiwaba, I. Niikura and Y. Kashiwaba, "Photoluminescence properties of ZnO single crystals with polar and non-polar faces" *Phys. Stat. Sol. (c)*, vol. 3, no. 4, pp. 1034-1037, Sep. 2006.
- [32] H. Morkoç and Ü. Özgür "Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology", Virginia Commonwealth University: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- [33] 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.

- [34] A. Teke, Ü. Özgür, S. Dogan, X. Gu, and H. Morkoç, B. Nemeth and J. Nause H. O. Everitt, "Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO", *Phys. Rev. B*, vol. 70, Article No. 195207, pp. 1-10, Nov. 2004.
- [35] P. A. Rodnyi, I. V. Khodyuk, "Optical and luminescence properties of zinc oxide (Review)", *Opt. Spectrosc.*, vol. 111, no. 5, pp. 776-785, Nov. 2011.
- [36] 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.
- [37] T. Schmidt, G. Daniel and K. Lischka, "The excitation power dependence of the near band edge photoluminescence of II—VI semiconductors" *J. Crys. Growth*, vol. 117, pp. 8998-9994, Feb. 1992.
- [38] Hwang, Younghun, Youngho Um, and Hyoyeol Park. "Temperature and excitation power dependences of the photoluminescence in CdMnTe crystals" *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 58, no. 5, pp. 1312-1315, May. 2011.

