

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



**Si/SiO₂ VE Al₂O₃ ALT TAŞLAR ÜZERİNE BÜYÜTÜLEN ZnO
YAPILARIN FOTOLÜMİNESANS ÖZELLİKLERİ**

ÖZGÜL YILMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Sibel GÖKDEN (Tez Danışmanı)

Prof. Dr. Ali TEKE

Prof. Dr. Orhan GÜRLER

BALIKESİR, OCAK- 2022

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “**Si/SiO₂ VE Al₂O₃ ALT TAŞLAR ÜZERİNE BÜYÜTÜLEN ZnO YAPILARIN FOTOLÜMİNESANS ÖZELLİKLERİ**” 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.

Özgül YILMAZ

(imza)

ÖZET

Si/SiO₂ VE Al₂O₃ ALT TAŞLAR ÜZERİNE BÜYÜTÜLEN ZNO YAPILARIN FOTOLÜMINESANS ÖZELLİKLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÖZGÜL YILMAZ

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANA BİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. SİBEL GÖKDEN)

BALIKESİR, OCAK - 2022

Bu çalışmada Si/SiO₂ ve Al₂O₃ alt taşlar üzerine büyütülen hegzagonal ZnO yapıların fotolüminesans özellikleri incelenmiştir. Tüm örnekler çözelti bazlı Kimyasal Buhar Biriktirme (mist-CVD) yöntemi kullanılarak büyütülmüştür. Büyütme işlemleri farklı alt taş sıcaklıklarında yapılmıştır. Büyütülen örnekler argon ve oksijen ortamlarında tavlama yapılmıştır. Tüm örneklerin 10K ile 300K aralığında farklı sıcaklıklarda alınan fotolüminesans spektrumlarında eksitonik geçişlere ek olarak derin seviye kusurlara bağlı optik geçişler de gözlenmiştir. Tavlama şartlarına ve alt taş sıcaklıklarına göre elde edilen fotolüminesans ölçümleri, 10K sıcaklığında emisyon bantlarının ve merkezlerinin doğasını belirlemek için fotolüminesans spektrumlarına Gaussian uyarlama yapılarak literatür ile karşılaştırılmıştır. Gözlemlenen FL spektrumunda tipik olarak ~369 nm'de (3.362 eV) verici bağlı eksiton (DBE) geçişi gözlenmiştir. Kusurla ilgili geçişlerin, büyütme sıcaklığı ve büyütme sonrası tavlama ile ilişkili olduğu gözlemlenmiştir

ANAHTAR KELİMELELER: ZnO, Si/SiO₂ alt taş, Al₂O₃ alt taş, tavlama, fotolüminesans (FL), eksitonik geçişler, optik özellikler.

Bilim Kod / Kodları : 20217, 20218, 20226

Sayfa Sayısı : 31

ABSTRACT

PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF ZnO STRUCTURE GROWN ON Si/SiO₂ AND Al₂O₃ SUBSTRATES

MSC THESIS

ÖZGÜL YILMAZ

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

PHYSICS

(SUPERVISOR: PROF. DR. SİBEL GÖKDEN)

BALIKESİR, JANUARY - 2022

In this study, the photoluminescence properties of ZnO structures grown on Si/SiO₂ and Al₂O₃ substrates were investigated. All samples were grown using mist-Chemical Vapor Deposition (mist-CVD) method. Photoluminescence technique was used to examine the optical properties of ZnO structures. The growth processes were carried out at different substrate temperatures. The grown samples were annealed in argon and oxygen atmospheres. In addition to excitonic transitions, the optical transitions due to deep level defects were also observed in the photoluminescence spectra of all samples taken at different temperatures between 10K and 300K. The photoluminescence measurements obtained according to annealing conditions and substrate temperatures were compared with the literature by applying Gaussian adaptation to photoluminescence spectra to determine the nature of emission bands and deep level defects at 10K temperature. The spectra are dominated by the transition related to the donor-bound exciton (DBE) with a peak position typically observed at ~369 nm (3.362 eV) in hexagonal ZnO structures. Defect-related transitions are observed to be strongly correlated with growth temperature and post-growth treatment.

KEYWORDS: ZnO, Si/SiO₂ substrate, Al₂O₃ substrate, annealing, photoluminescence (PL), excitonic transitions, optical properties.

Science Code / Codes: 20217, 20218, 20226

Page Number: 31

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
TABLO LİSTESİ	v
SEMBOLVE KISALTMA İSTESİ	vi
ÖNSÖZ	vii
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİLER	5
2.1 ZnO'nun Kristal Yapısı.....	5
2.2 ZnO'nun Örgü Parametreleri	6
2.3 Büyütmede Kullanılan Alt Taşlar	7
2.4 ZnO'nun Optik Özellikleri.....	8
2.4.1 İçsel Lüminesans	10
2.4.1.1 Banttan Banda Geçişler	10
2.4.1.2 Eksitonik Geçişler	10
2.4.2 Dışsal Lüminesans	11
2.4.2.1 Safsızlık ve Kusur Geçişleri	11
2.4.2.2 Verici-Alıcı Çiftleri Geçişleri.....	12
2.5 Boyuna (LO) Fononlar.....	13
3. DENEYSEL YÖNTEMLER	15
3.1 Örneklerin Büyütülmesi ve Özellikleri	15
3.2 Fotolüminesans (FL) Tekniği	15
4. DENEYSEL SONUÇLAR	18
4.1 RE Kodlu ZnO Örneklerin FL Sonuçları ve Yorumları	18
4.2 RF Kodlu ZnO Örneklerin FL Sonuçları ve Yorumları.....	21
5. SONUÇ VE TARTIŞMA	23
6. KAYNAKLAR	26
ÖZGEÇMİŞ	31

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

- Şekil 2.1:** ZnO'nun kristal yapıları (a) kübik kaya tuzu (B1) (b) kübik çinko sülfür [36]... 5
- Şekil 2.2:** Wurtzite ZnO kristalinin şematik gösterimi [36]..... 6
- Şekil 2.3:** 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 ışınal olmayan tekrar-birleşme, (k) Banttan-banda Auger tekrar-birleşme [48]..... 10
- Şekil 2.4:** ZnO kristali için hesaplanan kusur merkezleri ve enerji seviyeleri [44]..... 12
- Şekil 3.1:** (a) Balıkesir Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesinde bulunan fotoluminesans ölçüm sisteminin fotoğrafı ve (b) bu ölçüm sistemin şematik gösterimi. 17
- Şekil 4.1:** (a) RE serisi örneklerin 10K FL spektrumları ((a)'nın içindeki grafik RE044 örneği için uygulanan Gaussian uyarlamasıdır) (b) RE044 örneğin sıcaklığa bağlı FL spektrumları 18
- Şekil 4.2:** (a) RF serisi örneklerin 10K FL spektrumları (a)'nın içindeki grafik RF064 örneği için uygulanan Gaussian uyarlaması) (b) RF064 örneğin sıcaklığa bağlı FL spektrumları 21

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: ZnO için ölçülen ve hesaplanan örgü parametreleri a, c ve u parametrelerinin karşılaştırılması [36].	6
Tablo 2.2: ZnO büyütmelerinde kullanılan bazı alt taşlara ait örgü parametreleri ve termal genleşme katsayıları [36].	8
Tablo 3.1: Örneklerin Büyütme ve Büyütme Sonrası Parametreler.	15
Tablo 5.1: 11 tepeli Gaussian uyarlama sonucunda elde edilen tepe enerji değerleri ile literatür karşılaştırılması.	24

SEMBOLVE KISALTMA İSTESİ

Zn	: Çinko
ZnO	: Çinko oksit
Si/SiO₂	: Silisyum/Silisyumoksit
Al₂O₃	: Alüminyumoksit (Safir)
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
MOCVD	: Metal organik kimyasal buhar biriktirme
MBE	: Moleküler demet epitaksi
PLD	: Darbeli lazer biriktirme
T	: Sıcaklık
J	: Joule
UV	: Morötesi
V_B	: Valans bandı
Zn	: Çinko
ZnO	: Çinko oksit
ħ	: İndirgenmiş Plank sabiti
k_B	: Boltzman sabiti
meV	: Mili elektron volt
ΔE	: Enerji
FX	: Serbest eksiton
BE	: Bağlı (bound) eksiton
DBE	: Vericiye bağlı eksiton
DAP	: Verici-Alıcı çifti
D⁰A⁰	: Verici (donor)-alıcı (acceptor)
D⁰d	: Nötr verici (donor) – deşik
D⁺h	: İyonize olmuş verici
eA⁻	: İyonize olmuş alıcı
DL	: Derin seviye emisyonu
eA⁰	: Elektron - nötr alıcı (acceptor)
E_A	: Alıcı bağlanma enerjisi
e-d	: Elektron-deşik
E_D	: Verici bağlanma enerjisi
E_g	: Yasak enerji bant aralığı
E_x	: Bağlanma Enerjisi
FE	: Serbest (free) eksiton
FL	: Fotolüminesans
FX	: Serbest eksiton
V_{Zn}	: Zn boşluğu
V_O	: O boşluğu
Zn_i	: Çinko ara yer
O_i	: Oksijen ara yer
LO	: Boyuna optic
GL	: Yeşil lüminesans

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans Tez çalışmam sürecinde her türlü yol gösterici olan, olumlu tavırları ile beni cesaretlendiren, bilgisi ve tecrübesi ile her zaman yanımda olan, beraber çalışmaktan ve her zaman öğrencisi olmaktan gurur duyduğum değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Sibel GÖKDEN'e çok teşekkür ederim. Saygı ve sevgilerimi sunarım.

Tez çalışmamın her aşamasında bilgi birikimini, tecrübesini ve yardımını esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ali TEKE'ye yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim. Saygı ve sevgilerimi sunarım.

Çalışmam sırasında yardımını ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Remziye TÜLEK'e teşekkür eder sevgi ve saygılarımı sunarım.

Tezimde kullanmış olduğum örnekleri sağlayan Ankara Gazi Üniversitesi'nden Prof. Dr. Sefer Bora LİSESİVDİN ve Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi'nden Öğr. Gör. Dr. Polat Narin'e teşekkür ederim.

Tez çalışmamda yardımını ve desteğini her zaman yanımda hissettiğim değerli arkadaşım Senem KAYRAL 'a teşekkür ederim.

Yüksek Lisans eğitimim boyunca daima yanımda olan eşim Mehmet YILMAZ ve çocuklarıma desteklerinden dolayı sonsuz teşekkür ederim.

Balıkesir, 2022

ÖZGÜL YILMAZ

1. GİRİŞ

ZnO, periyodik tablonun II B –VI A grubundan bir bileşik yarıiletkenidir. Günümüze kadar ZnO ile ilgili çalışmalara olan ilgideki en önemli etkeni ZnO'nun oda sıcaklığında $E_g \sim 3.3$ eV gibi geniş bir direkt bant aralığına sahip olması ve dolayısıyla da optoelektronik uygulamalarda potansiyel bir yarıiletken malzeme olarak görülmesidir [1]. ZnO, radyasyona karşı dayanıklı, termal ve kimyasal olarak kararlı bir metal oksit olup, nanomateryaller, nanoelektronik ve fotonik uygulamalar için son derece umut verici adaylar arasında yer almıştır. ZnO'nun bir başka büyük avantajı yüksek kalite bulk yapıda ZnO kristallerinin büyütülebilmesi ve GaN ile kıyaslandığında eksiton bağlanma enerjisinin (~ 60 meV ki bu GaN için yaklaşık 21 meV civarındadır) daha büyük olmasıdır [2]. Yüksek eksiton bağlanma enerjisi (~ 60 meV) yüksek sıcaklıklarda dahi eksitonik geçişlerin gözlenebileceğini garanti altına alır. ZnO bir çok elektriksel, optiksel ve fotokimyasal özellikleri, daha verimli güneş pillerin tasarımı ve üretilmesinden, verimli ve yüksek çıkış gücünde yeşil, mavi ve UV (mor ötesi) bölgede ışınım yapan ışık yayan diyot, fotodetektörler, gaz sensörlerinde ve eksitonik laser üretimine kadar önemli uygulamalara dönüştürülmesine imkan sağlamaktadır [3-6].

ZnO'nun yapısı hegzagonal wurtzite kristal yapısıdır ve n-tipi iletkenlik gösterir [7]. Bununla birlikte katkısız ZnO, düşük taşıyıcı konsantrasyonundan dolayı yüksek dirence sahiptir. Katkısız ZnO'da verici seviyeleri oluşturan oksijen boşlukları ve arayer kusurları gibi bazı kusurlar vardır. Bu problemleri aşarak daha iyi kristalitede ve daha iyi elektro-optik özelliklere sahip film elde edebilmek için ZnO, alüminyum (Al), indiyum (In), bor (B) ve galyum (Ga) gibi çeşitli III. grup metaller ile katkılanabilir [1]. Katkılı olarak üretilen ZnO ince filmleri, görünür bölgedeki yüksek geçirgenliğinden dolayı optik kaplama malzemesi olarak, UV ışık yayan diyotlar, lazerler, sensörler ve fotovoltaik güneş hücrelerinde katkısız ZnO'ya göre daha yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

ZnO örgüsündeki yapısal kusurlar, boşluklar veya örgüde fazlalık bir atomun söz konusu olduğu kusurlar (interstitial) görünür bölgede yeşil, sarı ve turuncu emisyonlara yol açabilir [8]. Örneğin, nokta kusuru olarak da adlandırılan O boşluğu (V_O), 500 nm dalga boyunda yeşil lüminesanstan (GL) sorumludur [9]. Çoğunlukla iç kusurlar veya dislokasyonlar katkısız ZnO'da bu bandı indükler [10, 11, 12].

Işınsal olmayan ve kusurlar genellikle eksitonla ilgili yeniden birleşme (rekombinasyon) sürecini bozduğundan, yüksek verimli ışık yayıcı uygulamaları için örgü uyumlu bir alt taş üzerinde epitaksiyel bir filmin büyütülmesi tercih edilir. ZnO'nun epitaksiyel büyütmesi için safir tek kristal (Al_2O_3), Si, Si/SiO₂, GaAs, külçe (bulk) ZnO and cam gibi örgü uyumlu alt taşlar yaygın olarak kullanılmıştır [13-15]. Bununla birlikte, tek kristallerin yüksek maliyeti ve küçük boyutu nedeniyle, büyük ölçekli alt taşlar üzerinde oksit bazlı optoelektroniklerin geliştirilmesi ile sınırlıdır. Büyük ölçekli cihaz uygulamaları için Si/SiO₂ gibi amorf ve cam gibi alt taşlar belirgin teknolojik avantajlara sahiptir. Bu uygulamalardan biri, yüksek çözünürlüklü tam renkli ekranlar için organik renk dönüştürücüler ile birlikte, ucuz amorf alt taşlar üzerinde oksit bazlı kısa dalga boylu fotonik cihazlardır [15].

Büyük ölçekli cihaz uygulamaları için amorf ve cam alt taşlar üzerinde büyütülen Si yapılar belirgin elektronik teknolojik avantajlara sahiptir. Bu uygulamalardan biri, yüksek çözünürlüklü tam renkli ekranlar için organik renk dönüştürücüler ile birlikte, ucuz amorf alt taşlar üzerinde oksit bazlı kısa dalga boylu fotonik cihazlardır [15].

ZnO büyütme için birçok büyütme ve sentez yöntemi mevcuttur. Bunlardan bazıları Metal-organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD) [16], magnetron püskürtme [17], sprej piroliz [18], kimyasal buhar biriktirme (CVD) [19], moleküler ışın epitaksi (MBE) [20], darbeli lazer biriktirme (PLD) [21] gibi geleneksel büyütme yöntemlerin yanı sıra sol-jel [22], daldırma kaplama (dip coating), kimyasal banyo biriktirme (chemical bath deposition) gibi çözelti bazlı yöntemler [23-26] ZnO ince filmlerin üretimi için kullanılmaktadır. Çözeltiye dayalı yöntemle büyütülen ZnO kristalleri, ucuz ve kolay olmaları nedeniyle nispeten kullanışlıdır. Bununla birlikte, genel olarak bu yöntemler, çözelti damlacıklarının mikrometre boyutundan dolayı pürüzlü bir yüzeye sahip polikristal kristaller üretebilir. Çözelti bazlı yöntemlerin düşük kristal kalitesinin üstesinden gelmek için, son yıllarda yaygın olarak çözelti bazlı CVD (mist-CVD) adı verilen bir hibrit büyütme yöntemi kullanılmaya başlanmıştır [27, 28]. Mist-CVD yöntemi, mikron altı damlacık boyutu, homojen filmler, vakumsuz sistem ve istenen gaz atmosferinde çalışma gibi birçok avantaja sahiptir. Bu yöntemle daha kaliteli ZnO filmleri elde etmek mümkün olabilir.

Mist-CVD gibi çözelti bazlı büyütme tekniği ile ZnO kristalleri büyütürken kristalin yapı ve optik özellikleri üzerinde etkili olan kaynak materyal ve büyütme sıcaklığı bir diğer önemli parametreler arasında yer almaktadır [29]. Kaynak malzeme olarak, Nitrat bazlı, Asetat bazlı

ve Klorür bazlı çinko tozları mist-CVD'de yaygın olarak kullanılır [30-32]. Büyütme sıcaklığına gelince, ZnO'nun çeşitli kristal büyütme teknikleri ile ilgili olarak hem düşük hem de yüksek biriktirme sıcaklıkları için hazırlandığı iyi bilinmektedir [33, 34]. Mist-CVD ile büyüyen ZnO nanoyapısında kullanılan sıvı kaynaklar için, radikal grupları ortadan kaldırmak ve saf oksit büyütmesini sürdürmek için tavlama işlemi önem kazanmaktadır. Çinko asetat dihidrat ($ZnAc_2$) tuzunun bozunma işlemi bu işleme güzel bir örnektir. Kaynak olarak $ZnAc_2$ 'li ZnO'nun düşük büyütme sıcaklıklarında, büyütme veya büyütme öncesi ~270 °C'ye kadar ulaşan tavlama sıcaklığı sonrası büyütülen numunede karboksil grupları bulunabilir [35]. Bu karboksil gruplarını ortadan kaldırmak için $ZnAc_2$ kaynakları ile ZnO büyütmesi için 300 °C'nin üzerinde bir büyütme sıcaklığı seçmek mantıklıdır. Sonuç olarak, ZnO'nun $ZnAc_2$ kaynağı ile büyümesi, hem düşük hem de yüksek sıcaklıklarda büyütme sıcaklığı ile sınırlıdır.

Bu tez çalışmasında, Si/SiO₂ ve safir (Al₂O₃) alt taşlar üzerine büyütülen hegzagonal ve üçgen piramit ZnO yapıların optik özellikleri incelenmiştir. Tüm örneklerin 10K ile 300K aralığında farklı sıcaklıklarda fotoluminesans spektrumları elde edilmiş ve eksitonik geçişlere ek olarak yerel kusurlara bağlı optik geçişler araştırılmıştır. Tüm örnekler çözelti bazlı Kimyasal Buhar Biriktirme (mist-CVD) yöntemi kullanılarak büyütülmüştür. Büyütme işlemleri farklı alt taş sıcaklıklarında ve de argon ve oksijen ortamlarında tavlama yapılmıştır. Bu şartlar altında büyütülen yapıların optik özelliklerini incelemek için fotoluminesans (FL) tekniği kullanılmıştır. Sıcaklığa bağlı fotoluminesans (FL) ölçümleri Balıkesir Üniversitesi bünyesinde bulunan Bilim Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan deney düzeneği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Uyarma kaynağı olarak örneklerin yerleştirildiği hücrede uyarma güç yoğunluğu sabit 3 mW/cm² değerinde olup, 349 nm dalgaboylu bir pulse (atma) lazer kullanılmıştır. Lüminesans uygun lenslerle toplanmış ve ardından spektrometre tarafından dağıtılan optik sinyal, bilgisayar kontrollü bir kamera ile gözlemlenmiştir.

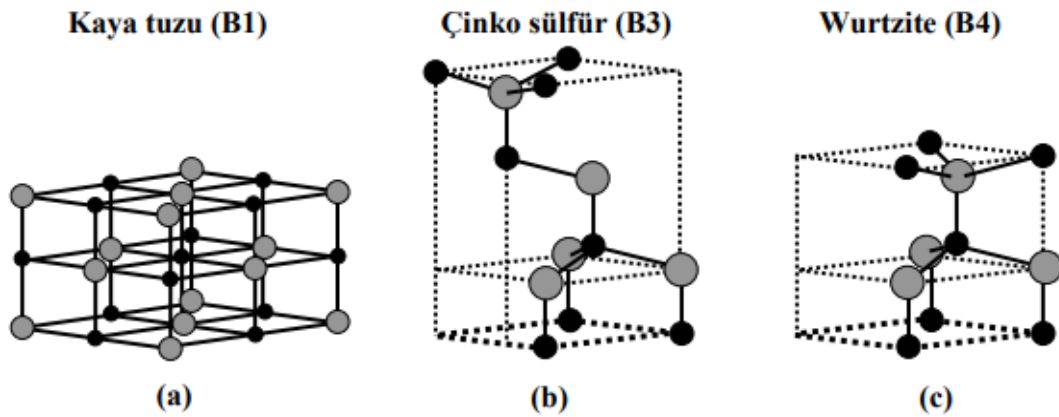
Tavlama şartlarına ve alt taş sıcaklıklarına göre elde edilen fotoluminesans ölçümleri, 10K sıcaklığında emisyon bantlarının ve merkezlerinin doğasını belirlemek için fotoluminesans spektrumlarına Gaussian uyarlama yapılarak literatür ile karşılaştırılmıştır. Geçişlerin büyütme sıcaklığı ve büyütme sonrası tavlama ile ilişkisi araştırılmıştır.

Tez şu şekilde organize edilmiştir. Giriş olarak verilen 1. Bölümde genel olarak ZnO 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 verilmiş ve optik geçişlere ait temel bilgiler verilmiştir [36]. 3. Bölümde incelenen örneklerin yapısı, büyütme parametreleri, büyütme tekniği ve kullanılan fotolüminesans ölçüm deney düzeneği detaylıca açıklanmıştır. 4. Bölümde rnelere ait FL deneysel sonuçlar ve detaylı analizlerine yer verilmiştir. Son olarak 5. Bölümde ise bu tez çalışmasında elde edilen önemli sonuçların altı çizilerek literatüre yapılan katkı sunulmuştur.

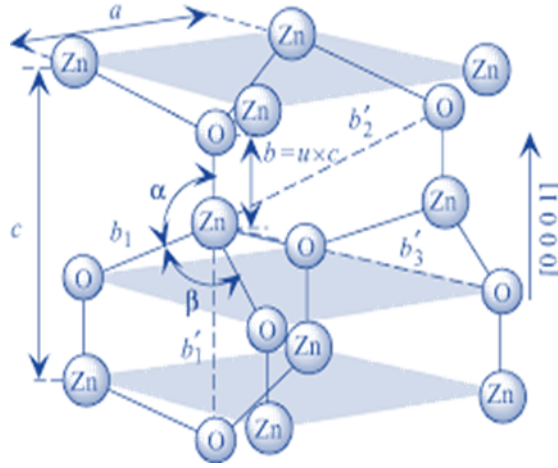
2. TEORİK BİLGİLER

2.1 ZnO'nun Kristal Yapısı

Birçok IIB-VIA grup bileşik yarıiletkenleri, bir tetrahedral yapının köşelerinde dört katyonla çevrilen anyonun bulunduğu kübik çinko sülfür (ZnS) veya hekzagonal wurtzite yapılarında kristalize olurlar. Bu tetrahedral koordinasyon tipik bir sp^3 kovalent bağıdır. Ancak bu materyaller iyonik bir karaktere de sahiptir. ZnO tarafından paylaşılan kristal yapılar wurtzite (B4), çinko sülfür (B3) ve kayatuzu (B1) Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Çinko sülfür (ZnS) ZnO yapı termodinamik dengede kararsız olduğunda sadece ZnS, GaAs gibi kübik yapılar üzerine heteroepitaksiyel büyütme teknikleri ile büyütüldüklerinde kararlı olabilmektedir. Diğer IIB –VIA grubu yarıiletkenler gibi wurtzite ZnO'da dış hidrostatik basınç altında kaya tuzuna (NaCl) dönüşebilmektedir. Bu çalışmada incelenen örnekler sadece wurtzite yapıda olduklarından bu yapının biraz daha ayrıntılı özellikleri aşağıda bahsedilmiştir. Wurtzite yapılar a ve c olmak üzere iki örgü parametresiyle beraber hekzagonal bir birim hücreye sahiptir. Bu iki örgü parametresi arasında $c/a = (8/3)^{1/2} = 1.633$ oranı vardır ve 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. u parametresi b ile gösterilen bağ uzunluğunun c örgü sabitine oranıdır. α ve β ise bağ açıları olup ideal bir kristalde her ikisinin de değeri 109.47° dir.



Şekil 2.1: ZnO'nun kristal yapıları (a) kübik kaya tuzu (B1) (b) kübik çinko sülfür [36].



Şekil 2.2: Wurtzite ZnO kristalinin şematik gösterimi [36].

2.2 ZnO'nun Örgü Parametreleri

Bir yarıiletkenin örgü parametreleri genelde şu faktörlere bağlıdır. i) deformasyon potansiyeli yoluyla serbest elektronlar tarafından işgal edilmiş bir iletim bandı minimumundaki elektronların konsantrasyonu ii) yabancı atom ve kusurlarının konsantrasyonu ve ev sahibi matris iyonlarına göre iyonik yarıçaplarındaki fark iii) dış zorlamalar (örneğin alt tabaka tarafından indüklenen zorlamalar ya da dışarıdan uygulanan hidrostatik basınç) iv) Örgü sıcaklığı. Herhangi bir kristalin örgü parametreleri genellikle en doğru bir şekilde yüksek çözünürlü X-ışını kırınımı (HRXRD – High Resolution X-Ray Diffraction) kullanılarak ölçülmüştür. Tablo 2.1'de wurtzite ZnO'nun ölçülen ve hesaplanan örgü parametreleri a, c ve u parametreleri verilmiştir.

Tablo 2.1: ZnO için ölçülen ve hesaplanan örgü parametreleri a, c ve u parametrelerinin karşılaştırılması [36].

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 initio</i> 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 LCAO programı

Literatürde ideal wurtzite yapıdan sapmaların sebebi olarak, örgü kararsızlığı ve iyoniklik gösterilmektedir. Örgünün genişmesindeki en önemli faktör olarak da yukarıda birinci madde olarak ifade edilen serbest elektron konsantrasyonu gösterilmektedir. Zn ara yer ve O boşluğu gibi noktasal kusurlar ve tehdit edici dislokasyonlar gibi çizgisel kusurlar da örgü sabitinin büyümesine ikincil derecede bir sebep olarak gösterilmektedir.

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 (112 $\bar{0}$) a-düzlemidir. Buna ilave olarak da ZnO, Si [37], SiC [38], GaAs [39], CaF₂ [40], ScAlMg₄ [41] 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 uyuşmazlığının 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 tampon tabakalar kullanılmaktadır.

Tablo 2.2: ZnO büyütmelelerinde kullanılan bazı alt taşlara ait örgü parametreleri ve termal genişleme katsayıları [36].

Meteryal	Kristal Yapısı	Örgü Parametreleri (Å)	Örgü Uyumsuzluğu (%)	Termal Genleşme 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

2.4 ZnO'nun Optik Özellikleri

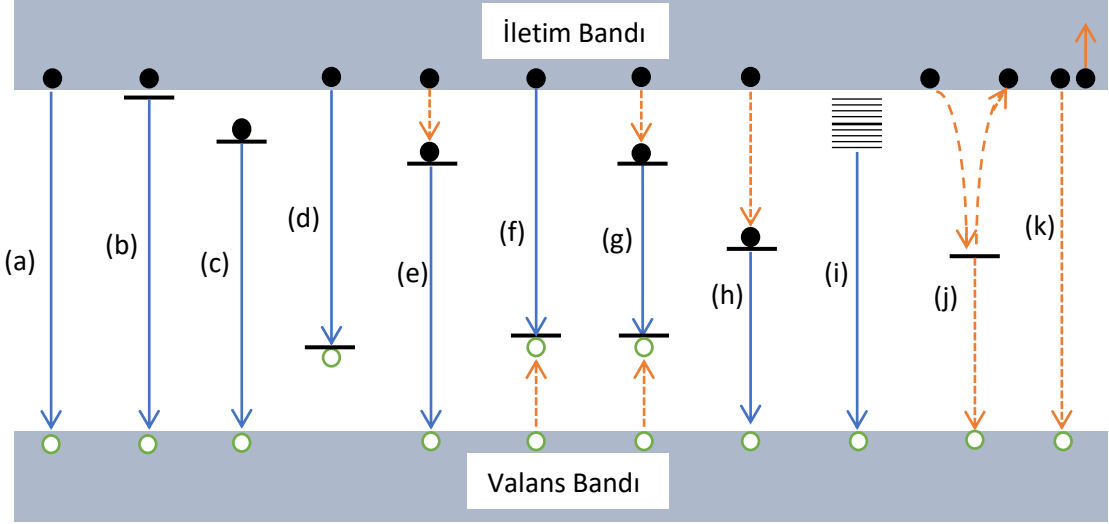
Fotonik aygıtlardan olan LED, lazer, fotodetektör ve güneş pillerinin üretimi ve geliştirilmesinde kullanılan yarıiletkenlerin optik özelliklerinin ayrıntılı olarak belirlenmesi son derece önemlidir. Yarıiletkenlerin ışımsal ve ışımsal olmayan geçiş mekanizmaları, enerji bant aralığı ve niteliği, safsızlık 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, fotoluminesans,

termoluminesans, katodoluminesans gibi teknikler sayılabilir. Bu tez çalışmasında incelenen örneklerin optik özellikleri fotoluminesans tekniği kullanılarak araştırılmıştır. Bu yüzden bu kısımda sadece fotoluminesans tekniği üzerinde ayrıntılı olarak durulacaktır. Bu teknikte ortam yüzeyinden gelen ışığın bir kısmı yüzeyden geri yansır ve geriye kalan ise ortama iletilir. Ortama giren ışının 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 fotoluminesans 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. Yarıiletken malzemelerin analizinde sıklıkla kullanılan bir deneysel tekniktir. Yarıiletken malzemeye ait fotoluminesans spektrumunda görülen ışınal geçişler, malzemenin kalitesine, büyütme şartlarına ve safsızlık yoğunluğu gibi parametrelere bağlıdır. Fotoluminesans süreci üç ana adımda incelenebilir. Bunlar;

Uyarılma: İlk olarak incelenen malzeme dışarıdan bir enerji kaynağı tarafından uyarılır. Fotoluminesans 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: İlk anda çok yüksek kinetik enerjiye sahip olan $\hbar\omega \gg E_g$ için üretilen e-d çiftleri, bu fazla enerjilerini optik ve akustik fonon yayılımı yolu ile çok hızlı bir şekilde boşaltarak bant kenarına doğru termal denge dağılımlarına ulaşacak şekilde geçiş yaparlar [48].

Tekrar birleşme: Termalize olmuş bu denge dışı elektron-deşik çiftleri Şekil 2.3’de görülen geçiş mekanizmaları yoluyla ışınal veya ışınal olmayan yolla tekrar birleşirler. Düz dikey çizgiler ışınal, kesikli çizgiler ise ışınal olmayan süreçleri temsil etmektedir.



Şekil 2.3: 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 ışınal olmayan tekrar-birleşme, (k) Banttandır-banda Auger tekrar-birleşme [48].

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 ışınal geçişleri içermektedir. Bu tip lüminesans süreçleri nispeten yüksek sıcaklıkta veya uyarım yoğunluklarında çok saf malzemelerde gözlenir. Düşük sıcaklıklarda eksitonik lüminesansa dönüşür. Belirli bir sıcaklık değerlerinde banttandır banda geçiş enerjisi $h\nu = E_g + 1/2 k_B T$ ile verilir [43]. Bu tip geçişler eksiton bağlanma enerjileri düşük olan yarıiletkenlerde gözlenebilirken, eksiton bağlanma enerjileri yüksek olan malzemelerde gözlenmezler.

2.4.1.2 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 deşik ile Coulomb etkileşmesi yolu ile bağlanma enerjisi (E_x) ile birbirine bağlı elektron-deşik (e-d) çiftidir. Oluşan eksiton kristalin içinden geçerken bir miktar enerji taşır ve ışınal tekrar birleşme çıkar. **serbest eksiton** Coulomb etkileşimi sonucu birbirine bağlı olan e-d çiftlerinin başka hiçbir merkez ile etkileşmemesine denir. Bağlanma enerjilerinin hesaplanması ise hidrojen

atomuna benzetilerek hesaplanabilir. FL spektrumunda serbest eksitona ait pik değeri $E = E_g - E_x$ olmalıdır. Literatürde bu geçiş (FE) ya da (FX) sembolü ile gösterilmektedir.

Bağlı eksitonlar derin safsızlık merkezleri, nötr veya iyonize olmuş sığ safsızlık merkezleri, ve ya yarıiletken örgüsündeki farklı 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 serbest elektronun enerjisinden daha düşüktür ($E_{BE} < E_{FE}$). Bağlı eksitonlar kinetik enerjiye sahip değildirler bunun sebebi bağlı eksitonların bir kusur ya da safsızlık merkezine bağlı olmamasından kaynaklanmaktadır. Çizgi genişliği doğal çizgi genişliğidir ve $\Delta E = \hbar/\tau$ belirsizlik ilkesi ile belirlenir. 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].

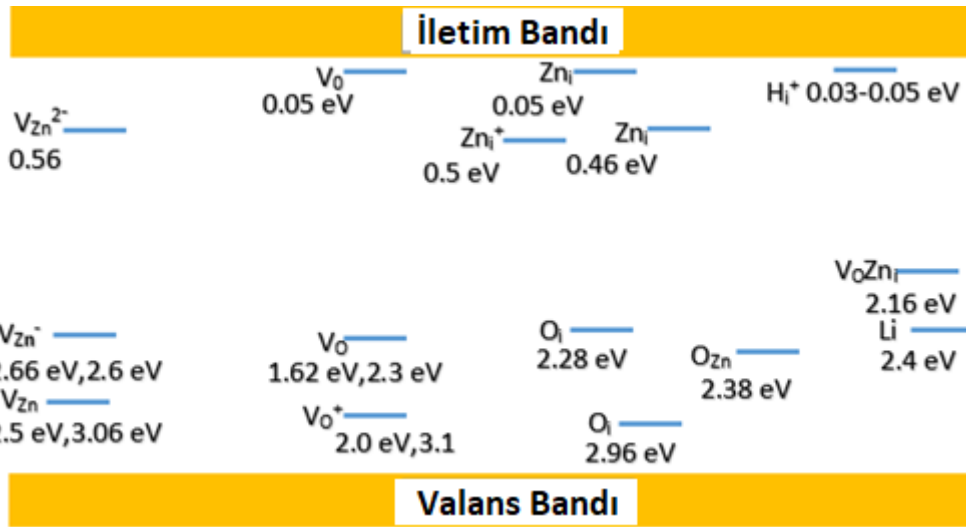
2.4.2 Dışsal Lüminesans

Dışsal lüminesans, kusurların veya safsızlıkların yarıiletkenlere kasıtlı olarak dahil edilmesinden kaynaklanan lüminesans anlamına gelir ki yerleşmiş veya yerleşmemiş olabilir. İletim bandındaki serbest elektronlar ve değerlik bandındaki serbest deşikler de lüminesans emisyonlarına katıldığında yerleşme olmaz. Diğer taraftan, yerleşmiş tip, lüminesansın uyarma ve emisyon işlemi yerleşmiş bir lüminesans merkez içinde kısıtlandığında meydana gelir.

2.4.2.1 Safsızlık ve Kusur Geçişleri

Bu geçişler verici-alıcı seviyelerinin sebep olduğu geçişlerdir. Bu geçişler, donor (nötr verici)-deşik (D^0d) ve elektron acceptor (nötr alıcı) (eA^0) geçişleridir. Bazen, iyonize olmuş verici ve iyonize olmuş alıcı enerji seviyelerinde de geçişler görülebilmektedir. Bu geçişlerin tepe enerji değerleri daha büyüktür. Genelde bu geçişler literatürde (D^+h) ve (eA^-) terimleri ile gösterilirler. 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 alıcı veya verici atomu gibi gözlemlenebilir. 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 2.4, ZnO için hesaplanan tipik kusur merkezlerinin orijinleri ve enerji seviyelerini göstermektedir. ZnO'nun fotoluminesans 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, 45].



Şekil 2.4: ZnO kristali için hesaplanan kusur merkezleri ve enerji seviyeleri [44].

2.4.2.2 Verici-Alıcı Çiftleri Geçişleri

Bu geçişler, yarıiletkenlere hiçbir katkı yapılmazsa dahi yarıiletkenlerde bulunan doğal safsızlıklar arasında gözlemlenen geçişlere denir. Verici - alıcı çiftleri arasındaki geçişlerin enerjisi denklem 2.1 ile hesaplanabilir.

$$(D^0A^0): E = E_g - E_A - E_D + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.1)$$

ile ifade edilir. Buradaki $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ terimi Coulomb etkileşim terimini, r ise alıcı ve verici arasındaki uzaysal aralığı temsil etmektedir. FL spektrumunda (D^0A^0) geçişleri gözlenebilir. Eğer r yeterince büyükse, (D^0A^0) arasındaki enerji dağılımı zayıflar bu durumda ayırık çizgiler gözlenmez. Verici – alıcı geçişleri, yalnız (D^0A^0) çiftini oluşturan elemanlar arasındaki mesafe, r_c değerinden 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 [46, 47].

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, fotoluminesans 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 fotoluminesans spektrumunda serbest ve bağlı eksiton geçişleri ile birlikte verici-alıcı çift geçişi (DAP) gibi geçişlerinden LO kopyaları sıkça gözlenmektedir [44].

3. DENEYSEL YÖNTEMLER

3.1 Örneklerin Büyütülmesi ve Özellikleri

Bu çalışmada Si/SiO₂ ve Al₂O₃ alt taşlar üzerine büyütülen ZnO yapıların fotoluminesans özellikleri incelenmiştir. Tüm örnekler çözelti bazlı Kimyasal Buhar Biriktirme (mist-CVD) yöntemi kullanılarak Gazi Üniversitesi'nde büyütülmüştür. Büyütme ve büyütme sonrası işlemler sırasıyla farklı alt taş sıcaklıklarında ve argon ve oksijen ortamlarında tavlanaarak yapılmıştır. İlk olarak ZnO örnekleri, Çinko asetat dehidrat (ZnAc₂) (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O) (Sigma Aldrich), asetik asit ve deiyonize su (DIW) (25:75) kullanılarak büyütülmüştür. Örneklerin bazı büyütme parametreleri Tablo 3.1'de listelenmiştir. Alt taş temizleme işlemi, Aseton (ACTN), Etanol (ETH) ve DIW kullanılarak ultrasonik olarak yapılmıştır. Her adımda alt taşlar Azot (N₂) ile kurutulmuştur. Örneklerin büyütme ve tavlama süreleri 15 dakika olup, örnekler Argon gazı (Ar) ve Oksijen gazı (O₂) altında tavlanamıştır. Büyütme sırasında O₂ gazı akış hızı 5 L/dak olarak tutulmuştur. Tavlama işlemi sırasında Ar ve O₂ gaz akış hızları 100 ml/dak olarak tutulmuştur.

Tablo 3.1: Örneklerin Büyütme ve Büyütme Sonrası Parametreler.

Örneklerin Kodu	Alt Taş	Büyütme Sıcaklığı (°C)	Tavlama Sıcaklığı (°C)	Tavlama Atmosferi	Alt Taş Temizleme Kimyasalları
RE043	Si/SiO ₂	450	900	Oksijen	ETH, DIW
RE044	Si/SiO ₂	450	900	Oksijen	ACTN, ETH, DIW
RE045	Si/SiO ₂	350	900	Oksijen	ACTN, ETH, DIW
RE046	Si/SiO ₂	350	900	Argon	ACTN, ETH, DIW
RF064	Al ₂ O ₃	350	Tavlama yok	--	ACTN, ETH, DIW
RF065	Al ₂ O ₃	400	Tavlama yok	--	ACTN, ETH, DIW

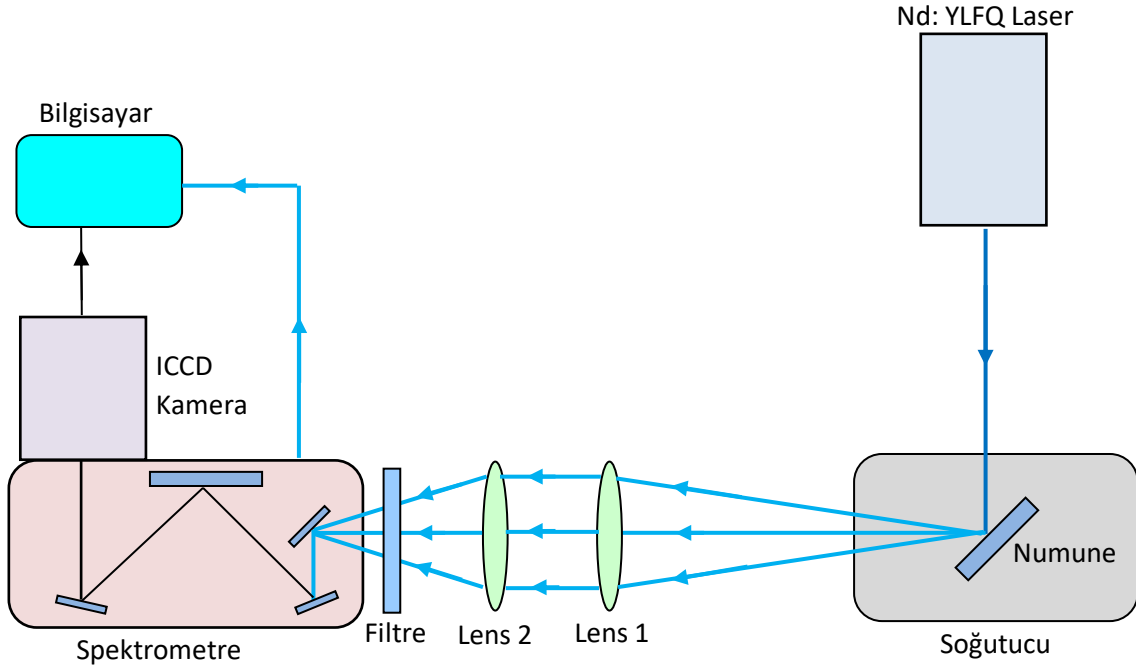
3.2 Fotoluminesans (FL) Tekniği

Fotoluminesans ölçümleri için kullanılan deneysel düzenek laboratuvarından laboratuvara ve kullanılan cihazlara göre sistemin çözünürlüğü, duyarlılığı gibi küçük farklılıklar göstermesine rağmen ana prensip genelde aynıdır. Temel prensip optiksel bir ışık kaynağı ile uyarılan sistemin (örneğin yarıiletken materyaller) kendiliğinden yaptığı ışınımın dalga boyuna göre dağıtılarak uygun bir detektör vasıtasıyla toplanmasıdır. Mist-CVD ile büyütülen ve yukarıda yapıları verilen örneklerin fotoluminesans ölçümleri, Balıkesir

Üniversitesi, Bilim Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesinde bulunan ve Şekil 3.1 (a) ve (b)'de sırasıyla fotoğrafı ve şematik gösterimi verilen sistemde alınmıştır [48]. 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 $2.6-330 \text{ mW/cm}^2$ aralığında uyarma güç yoğunluğuna bağlı FL ölçümleri de yapılmıştır. Bu sistemde uyarma kaynağı olarak 1 kHz frekansında maksimum $120 \mu\text{J}$ 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 yarı 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 256×1024 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)

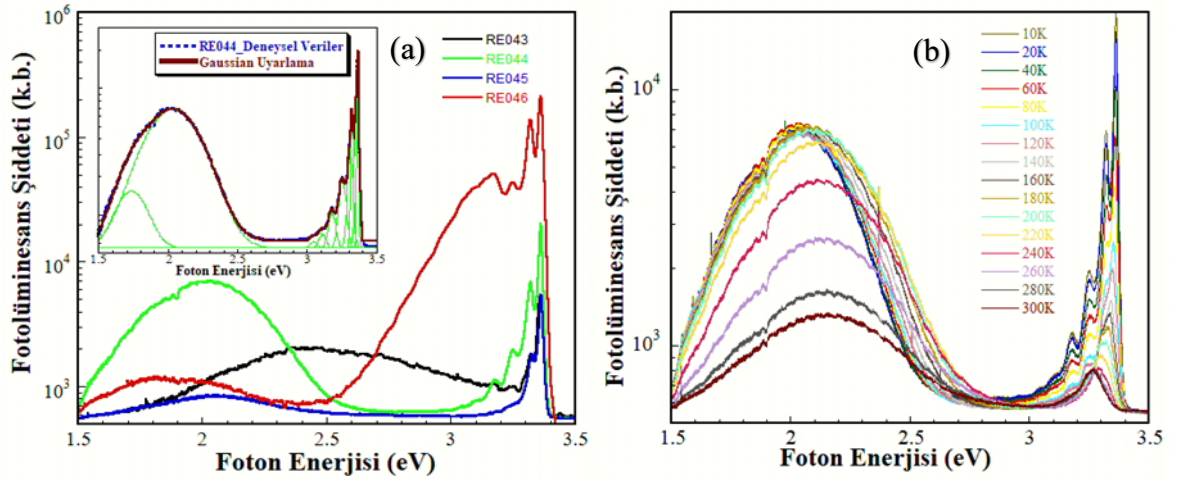
Şekil 3.1: (a) Balıkesir Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesinde bulunan fotoluminesans ölçüm sisteminin fotoğrafı ve (b) bu ölçüm sistemin şematik gösterimi.

4. DENEYSEL SONUÇLAR

RE VE RF kodlu örneklerin FL spektrumları 10K ile 300K sıcaklık aralığında alınmıştır. Uyarma kaynağı olarak 1 kHz frekansında maksimum 120 μJ ortalama enerjiye sahip 349 nm çıkış dalga boylu frekans üçleyici Nd: YLFQ kitlemeli atma lazer kullanılmıştır. Uyarma güç yoğunluğu yaklaşık 3 mW/cm^2 değerinde tutulmuştur.

4.1 RE Kodlu ZnO Örneklerin FL Sonuçları ve Yorumları

Si/SiO₂ alt taş üzerine iki farklı (350°C ve 450°C) büyüme sıcaklığında büyütülen ve büyüme sonrası 900°C'de O₂ ve Ar gaz ortamlarında tavlanan dört farklı ZnO filmlerin FL spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1: (a) RE serisi örneklerin 10K FL spektrumları ((a)'nın içindeki grafik RE044 örneği için uygulanan Gaussian uyarlamasıdır) (b) RE044 örneğin sıcaklığa bağlı FL spektrumları

Şekilde görüldüğü gibi örneklerin bant kenarı emisyon özellikleri benzerlik göstermektedir. Örneklerin 10K FL spektrumlarında baskın olan bant kenarı emisyon pik konumları aynı olup yaklaşık 3.362 eV civarındadır. Bu pik ZnO yapılar da literatürde sıkça gözlenen bir geçiş olup verici-bağlı eksitona aittir [49-51]. Düşük sıcaklık FL spektrumunda gözlenen tepe enerji değerlerinin ve omuzların orijinleri konusunda daha detaylı bilgiyi elde etmek için Gaussian uyarlama tekniği kullanılmıştır. Örnek olarak RE044 için yapılan Gaussian uyarlama sonucu Şekil 1-(a)'nın içinde de verilmektedir. Örneklerin optik kalitesi yeteri kadar iyi olmaması ve dolayısıyla da piklerin FWHM değerlerinin büyük olmasından dolayı serbest eksiton geçişleri Gaussian uyarlamada çözümlenememiştir. Uyarlama sonucunda elde edilen kümülatif spektrumun deneysel sonuçlarla mükemmel uyum sağladığı görülmektedir.

Deneysel FL spektrumunda baskın ana pikin solunda gözlenen küçük omuzun pik konumunun Gaussian uyarlamadan yaklaşık 3.358 eV değerlerinde sıg alıcı-bağlı eksitona ait olduğu anlaşılmaktadır [52]. Yaklaşık 3.322 eV pik konumunda bulunan geçiş ise verici-alıcı çifti (DAP) geçişine atfedilebilir [50-56]. Gaussian uyarlamadan pik konumları 3.251, 3.176, 3.108, 3.045 eV (ve sıralı diğer pikler ve küçük çıkıntılar) olarak tespit edilen geçişler yaklaşık 72 meV düzenli aralıkta sıralanmakta olup ana DAP pikin LO fonon kopyalarıdır [49]. RE043 örneği için yaklaşık 2.44 eV değerinde gözlenen yeşil lüminesans, oksijen boşlukları (V_O) veya örgüdeki O bölgesinin (O_{Zn}) Zn atomu tarafından doldurulması gibi anti-yer kusurları ile oluşturulabilir. Bu örnek O_2 altında tavlандığından, V_O kusurları en aza indirilebilir ve yeşil lüminesans çoğunlukla O_{Zn} kusurlarından kaynaklanır. Benzer şekilde RE044 ve RE045 örnekleri de V_O [54] veya Zn ve O ara yer (interstisyel) kompleksi (Zn_i/O_i) tarafından oluşturulan kusurlara ait sarı lüminesans piki de 2.04eV' da gözlemlenmiştir. Bu örnekler de O_2 ortamında tavlандığından, sarı lüminesans kusurları en aza indirilebilir ve bunun sonucu olarak da sarı lüminesans kusurları çoğunlukla Zn_i/O_i komplekslerinden kaynaklanır. Örnek RE046 için, geniş tepe noktası, literatürde [53] önerildiği gibi oksijen arayerlerinin (O_i) neden olabileceği turuncu/kırmızı lüminesans olarak bilinen yaklaşık 1.82 eV'a kaymıştır. ZnO yapılarında sıkça gözlenen kusur merkezli geçişlere ait mavi/yeşil/sarı/kırmızı lüminesans olarak adlandırılan spektral bölgede RE serisi örneklerin düşük sıcaklık FL spektrumları oldukça farklılık göstermektedir. Ar gazı ortamında tavlanan RE046 örneğinde 3.17 eV pik konumunda bulunan geçiş ise verici-alıcı çifti (DAP) geçişine atfedilebilir [50]. Bu geçiş RE serisinin diğer örneklerinde gözlenmemiştir. RE046 ile aynı sıcaklıkta büyütülen ancak Ar yerine O_2 ortamında tavlanan RE045 örneğinde gözlenmemesinin nedeni olarak çinko boşluklarının oksijen atomları tarafından doldurulduğu gösterilebilir.

450 °C'de büyütülen ve O_2 ortamında tavlanan RE043 kodlu örnekte yaklaşık 2.44 eV'da gözlenen yeşil lüminesans pikinin literatürde oksijen boşluğuna (V_O) [54, 57] ait kusur merkezlerinden veya Zn yerine O yerleşmesinden (O_{Zn}) [55, 58] kaynaklandığı rapor edilmiştir. Tavlama ortamının O_2 olmasından dolayı yapıda muhtemel oksijen boşluklarının doldurulması sonucu bizim örneğimizde bu geçişin O_{Zn} kusur merkezinden kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Bu örnek için muhtemel çinko boşluğunun tavlama sırasında oksijen tarafından doldurması argümanı mavi lüminesans pikinin gözlenmemesi ile de desteklenmektedir. Tüm örneklerin FL spektrumlarında farklı şiddetlerde gözlenen 2.04 eV'daki sarı lüminesans piki literatürde oksijen boşluğuna (V_O) [54, 57] veya sıkça Zn ve O

araya girme kompleksine (Zn_i/O_i) [58, 59] atfedilmektedir. Sarı lüminesans piki bizim örneklerden 450 °C de büyütülen ve O_2 ortamında tavlanan RE044 örneğinde oldukça baskın olup şiddeti bant kenarı bağlı-eksiton geçiş şiddetine yakındır ($FL_{BE}/FL_{SL}=2.8$). Ayrıca, RE044 kodlu bu örnekte yaklaşık 1.73 eV'da gözlenen kırmızı lüminesans piki oksijen araya girme (O_i) kusur merkezine atfedilmektedir [53, 60]. RE043 örneğinde sarı ve kırmızı lüminesans pik şiddetlerinin hızlıca azaldığı görülmektedir. Bu sonuçlar Zn_i/O_i ve O_i kusur merkezlerinin O_2 tavlama ortamında oksijen atomları tarafında etkin olarak doldurulduğunu, ayrıca çinko boşluklarının da yerine geçtiğini desteklemektedir. Ancak, 450 °C de her iki örneğin de bant kenarı geçişlerinin zayıf olduğu ve optik kalitelerinin düşük olduğu görülmektedir.

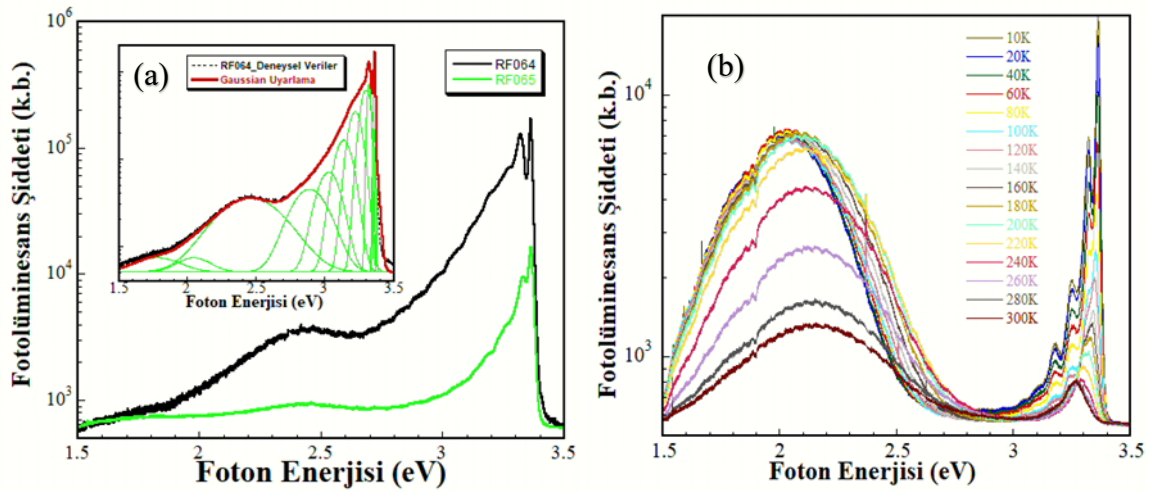
350°C'de büyütülen örneklerin FL_{Bant}/FL_{Kusur} oranları incelendiğinde O_2 ortamında tavlanan örneğin 6.5 kat değerine karşın 196 kat değeri ile Ar ortamında tavlanan RE046 kodlu örneğin daha yüksek optik kaliteye sahip olduğu görülmektedir. O_2 ortamında tavlama süreci her ne kadar kusur merkezli geçişleri baskılasa da bant kenarı optik geçişlerini de azaltmasından dolayı yapıların optik kalitesini düşürmektedir. 350°C ve 450°C'de büyütülen ancak aynı ortamlarda tavlanan örneklerin FL_{Bant}/FL_{Kusur} oranları karşılaştırıldığında RE044 örneğinin 2.8 kat değerine karşın RE046'nın 196 kat oranı ile daha iyi optik kaliteye sahip olduğu görülmektedir. Benzer şekilde RE043'ün 2.5 oranına karşın RE045 için elde edilen 6.5 oranının daha yüksek olması büyütme sıcaklığının önemini ortaya koymaktadır. Bu sonuçlar yüksek sıcaklık büyütmelerinde içerik elementlerinin hareketliliğinin fazla olmasından dolayı atomların muhtemelen kendi örgü noktalarına yerleşmediği ve kristal örgüde optik kusur merkezlerinin artmasına neden olduğu değerlendirilmektedir.

Şekil 4.1-(b), RE044 örneğinin sıcaklığa bağlı spektrumları göstermekte olup diğer örnekler için de örnek teşkil etmektedir. Diğer örnekler de benzer sıcaklık davranışları gösterdiği için burada sadece bir örneğin farklı sıcaklıklarda alınan spektrumları verilmiştir. Bu şekil üzerinden yapılacak genel değerlendirmeler kayda değer bir farklılık olmadan diğer örnekler için de geçerlidir. Sıcaklığa bağlı FL spektrumları genel olarak incelendiğinde sıcaklık arttıkça eksitonik bölgedeki geçişlerin çizgi genişliklerinin büyüdüğü, pik enerji değerlerinin kırmızıya kaydığı ve şiddetlerinin farklı hızlarda azaldığı görülmektedir. Sıcaklık arttıkça verici/alıcı bağlı-eksitonların bağları bozulmaktadır. ZnO'nun 60 meV gibi yüksek bağlanma enerjisi oda sıcaklığında serbest eksitonun yaşamasına izin vermektedir. Sıcaklık arttıkça eksiton-fonon etkileşme şiddetinin artmasından dolayı geçişlerin çizgi genişlikleri

büyümektedir. Sıcaklık arttıkça enerji bant aralığının daralmasına paralel olarak serbest ve sığ bağlı kusur geçişlerinin pik enerjilerinin kıvrıla kaydığı görülmektedir. Ancak, derin kusur merkezi kaynaklı geçişlerin sıcaklık bağımlılığı beklenildiği gibi farklılık göstermektedir. Oda sıcaklığında tüm örneklerin serbest eksiton pik enerjileri yaklaşık 3.27 eV değerinde olup $FL_{Eksiton}/FL_{Kusur}$ oranları RE043, RE044, RE045 ve RE046 için sırasıyla, 0.1, 0.6, 1.0 ve 8.6 kat olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar RE046 örneğinin optik kalitesinin diğerlerinden daha iyi olduğunu göstermektedir.

4.2 RF Kodlu ZnO Örneklerin FL Sonuçları ve Yorumları

Al_2O_3 alt taş üzerine iki farklı (350°C ve 400°C) büyütme sıcaklığında büyütülen ZnO yapıların FL spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2: (a) RF serisi örneklerin 10K FL spektrumları (a)'nın içindeki grafik RF064 örneği için uygulanan Gaussian uyarlaması (b) RF064 örneğin sıcaklığa bağlı FL spektrumları

Şekil 4.2-(a)'da görüldüğü gibi RF064'ün FL spektrumunda bant kenarı emisyon bantları gözlemlenmiştir. RF serisi örneklerde gözlenen piklerin ve omuzların orijinlerini aydınlatmak için RF064 kodlu örneğin 10 K FL spektrumuna Gaussian uyarlama yapılmıştır. Elde edilen sonuç Şekil 4.2-(a)'nın içinde verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi uygulanan çok pikli uyarlama ile elde edilen kümülatif spektrumun deneysel sonuç ile mükemmel uyum içerisinde olduğu görülmektedir. RF064 örneğinde yapılan uyarlamadan gözlenen 3.364 eV'daki baskın pikin nötr verici-bağlı eksitonik geçişe, yaklaşık 3.354 eV' da gözlenen pikin alıcı-bağlı eksitonik geçişe, yaklaşık 3.323 eV pik konumunda bulunan geçişin ise verici-alıcı çifti (DAP) geçişe ait olduğu tespit edilmiştir. Deneysel FL spektrumunda çıkıntı ve omuzlar şeklinde bulunan 3.3-2.8 eV arasındaki bölgeye yapılan uyarlama sonucunda ortaya çıkarılan 3.302, 3.223, 3.139 eV pik konumlarında olan geçişler bant kenarı ve DAP

geçişlerinin ardışık LO-fonon kopyaları olabilir. Bu ardışık pik konumları arasında tam olarak ZnO'nun LO-fonon enerjisi olan 72 meV'lik düzenli bir konumlanma bulunmamaktadır. Bunu sebebi olarak bant kenarı ve DAP geçişlerinin geniş çizgi genişliğine sahip fonon kopyalarının birbirlerinin içine girmesi gösterilebilir. Gaussian uyarlamadan 3.03 ve 2.89 eV enerji pik değerlerinde tespit edilen geçişler mavi lüminesans olarak adlandırılan çinko boşluğuna (V_{Zn}) ait kusur merkezlerinden de kaynaklanabilir [53, 55]. Yaklaşık 2.45 eV'da gözlenen yeşil lüminesans piki ise literatürde O_{Zn} [55, 58] veya V_O [54, 57] ait kusur merkezlerinden kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Tüm örneklerin FL spektrumlarında farklı şiddetlerde gözlenen yaklaşık 2.05 eV'daki sarı lüminesans piki Zn_i/O_i kompleksinden [58, 59] veya V_O [54, 57], yaklaşık 1.78 eV'da gözlenen kırmızı lüminesans piki ise O_i [53, 60] derin kusur merkezlerine atfedilmektedir. RF065 için ise 3.362 eV'daki verici-bağlı eksiton ile 3.22 eV'daki DAP ve fonon kopyaları gözlenmiştir. RF serisi örneklerin 10 K sıcaklığındaki FL spektrumlarından FL_{Bant}/FL_{Kusur} oranları incelendiğinde; RF064 için 48 kat, RF065 için 17 kat olarak bulunmuştur.

RF serisi örneklerinin Şekil 4.2-(b)'deki sıcaklığa bağlı FL spektrumları genel olarak incelendiğinde RE serisi örneklerde olduğu gibi sıcaklık arttıkça eksitonik bölgedeki geçişlerin çizgi genişliklerinin büyüdüğü, pik enerji değerlerinin kırmızıya kaydığı ve şiddetlerinin farklı hızlarda azaldığı gözlenmiştir. Bu örneklerin oda sıcaklığı FL spektrumlarında sadece sarı/kırmızı lüminesans bölgesi gözlenmiştir. Örneklerin oda sıcaklığındaki FL spektrumlarından serbest eksiton geçişi pik enerjisinin yaklaşık 3.27 eV değerinde ve $FL_{Eksiton}/FL_{Kusur}$ oranlarının ise RF064 ve RF065 için sırasıyla 2.9 kat ve 1.5 kat oldukları bulunmuştur. RF064 kodlu örneğin bant kenarı emisyon şiddetinin RF065 kodlu örneğe göre sıcaklık arttıkça daha hızlı düştüğü görülmektedir.

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, çözelti bazlı hibrit CVD yöntemi (mist-CVD) ile 350°C ve 450°C 'de büyütülen ve büyütüldükten sonra O₂ ve Ar gazı altında 900 °C'de tavlanan Si/SiO₂ ve 350°C ve 400°C Al₂O₃ alt taşlar üzerine büyütülen hekzagonal ve üçgen piramit ZnO yapıların optik özellikleri FL yöntemi kullanılarak araştırılmıştır. Mist CVD yöntemi ile yüksek kaliteli ZnO büyütme için büyütme sıcaklığı, alt taş temizleme işlemi ve büyütme sonrası ortamın çok önemli olduğu anlaşılmıştır. Bu bağlamda tavlama şartlarına ve alt taş sıcaklıklarına göre elde edilen tüm örneklerin 10K ile 300K aralığında farklı sıcaklıklarda alınan fotoluminesans ölçümleri ve büyütme ve büyütme sonrası işlem parametrelerinin ZnO nanoyapılarımızın optik özellikleri üzerindeki etkisini incelemek için düşük sıcaklık (10K) PL ölçümü yapıldı. 10K sıcaklığında emisyon bantlarının ve merkezlerinin doğasını belirlemek için RE044 ve RF064 örneklerine ait fotoluminesans spektrumlarına Gaussian uyarlama yapıldı. Tüm numuneler, büyütme ve büyütme sonrası koşullardan bağımsız olarak, tepe konumları açısından bant kenarı emisyon spektrumuna yakın benzer karakter gösterdi. Öte yandan, derin seviye geçişi ile ilgili spektrumlar, büyütme ve büyütme sonrası koşullar değiştikçe büyük ölçüde değişmiştir. Bant kenarı ve derin seviye ile ilgili emisyonların nispi tepe yoğunlukları da büyütme sıcaklığına ve büyütme sonrası işleme göre değişmiştir.

Literatürde yaygın olarak bildirildiği üzere, ZnO'nun kristal kalitesine ve kusur düzeyine bağlı olarak serbest eksitonlar (FE), vericiye bağlı eksitonlar (DBE), alıcıya bağlı eksitonlar (ABE), verici-alıcı çifti (DAP) geçişleri ve bunların fonon replikalarını içeren yakın bant kenarı emisyonları gözlemlenmiştir. Spektrumun görünür kısmında (mavi ve kırmızı arasında) gözlemlenen emisyonlara ise yapısal kusurlar, boşluklar veya ara yer kusurları ve bunların ZnO kafesindeki kompleksleri neden olur. Büyütme ve büyütme sonrası işlemlerin ZnO yapıların optik özellikleri üzerindeki etkisini incelemek için düşük sıcaklık (10K) FL ölçümü yapıldı. Şekil 4.1 (a) ve Şekil 4.2 (a)'da görüldüğü gibi RE044 ve RF064 kodlu örnekler için 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. Bu tepe geçişlerinin literatür ile karşılaştırmalı olarak orijinleri ve tepe enerji değerleri Tablo 5.1'de toplu olarak verilmiştir.

Tablo 5.1: 11 tepeli Gaussian uyarlama sonucunda elde edilen tepe enerji değerleri ile literatür karşılaştırılması.

	Tepe Enerjisi (eV)						Literatür	
	RE043 (O ₂)	RE044 (O ₂)	RE045 (O ₂)	RE046 (Ar)	RF064	RF065		
DBE (Verici Bağlı Eksiton)	3.362	3.362	3.362	3.362	3.364	3.362	[48-51]	
ABE (sığ- Alıcı Bağlı Eksiton)		3.358			3.354	3.352	[52]	
DAP (Verici Alıcı Çifti)	3.321	3.322	3.321	3.17	3.223	3.22	[50]	
1-LO (DAP)		3.251			3.302	3.302	[49]	
2-LO (DAP)		3.176			3.223	3.223		
3-LO (DAP)		3.108			3.189	3.189		
4-LO (DAP]		3.045						
Mavi Lüminesans					2.89 3.03		(V _{Zn})	[53],[55]
Yeşil Lüminesans	2.44				2.45		(V _o) (O _{Zn})	[54],[55], [57],[58],[61]
Sarı Lüminesans	2.04	2.04	2.03	2.03	2.05	2.05	(V _o) (Zn _i /O _i)	[54],[57], [58],[59]
Kırmızı Lüminesans	1.73	1.73		1.82	1.78	1.78	(O _i) (V _{Zn} /O _i)	[53],[60]

Elde edilen FL spektrumlarından ve de Tablo5.1’den de görüleceği üzere, tüm numuneler için ~369 nm (3.36 eV)’de DBE ile ilgili yakın bant kenar geçişleri hakimdir [48-51]. ~373

nm'de (3.321 eV) gözlenen ikinci yüksek yoğunluklu tepe noktaları, DAP geçişlerine atfedilir [50]. Ana DAP geçişinden yaklaşık 72 meV ile ayrılan ~381 nm (3.32 eV) ve ~390 nm'de (3.18 eV) gözlenen ardışık tepe noktaları, bu tepe noktasının LO-fonon kopyalarına karşılık gelir [49]. Bu çalışmada incelenen örneklerin bant kenarı emisyon pik konumlarının alt taş büyütme sıcaklığından, alt taş yüzey temizleme işleminden ve O₂ ve Ar gazları altında uygulanan büyütme sonrası tavlama işleminden etkilenmediği görülmektedir. Öte yandan, spektrumun uzun dalga boyu (düşük enerji) tarafını karakterize eden derin seviye kusur türleri ve konsantrasyonları ile ilgili geçişler, büyütme sıcaklığına ve büyütme sonrası tavlama süreçlerine büyük ölçüde bağımlı görünmektedir. Si/SiO₂ alt taş üzerine büyüyen örnek RE044, yeşil lüminesans (GL) olarak iyi bilinen ~508 nm'de (2.40 eV) çok geniş bir tepe noktasına sahiptir. GL, oksijen boşlukları (V_O) veya örgüdeki O bölgesinde (O_{Zn}) Zn yerleşmesi gibi ara yer kusurları ile oluşturulabilir [54, 57, 61]. Bu tür kusur tipi, büyütme süreci sırasında ortaya çıkar. RE044 örneği, O₂ altında tavlандığından, V_O kusurları en aza indirilebilir ve bu durumda GL çoğunlukla O_{Zn} kusurlarından kaynaklanır. RE045 ve RE046 numuneleri için, geniş bir FL spektrumu yaklaşık olarak 608 nm'de (2.03 eV) sarı lüminesans (YL) ile kendini gösterir ki bu da V_O [59] veya Zn ve O ara yer (interstisyel) kusur kompleksi (Zn_i/ O_i) [58] kusurlarından kaynaklanır. Bu iki numune de O₂ ortamında tavlандığından, V_O kusurları en aza indirilebilir ve YL çoğunlukla Zn_i/O_i komplekslerinden kaynaklanır. Örnek RE046 için geniş tepe noktası literatürde önerildiği gibi oksijen ara yer kusurunun (O_i) neden olabileceği turuncu/kırmızı lüminesans (O/RL) olarak bilinen yaklaşık 680 nm'ye (1.82 eV) kaymıştır [57]. Ar ortamında tavlanan RE046 örneğinde oksijen boşluklarının kısmen dolmuş olduğu söylenebilir ve de bant kenarı emisyonunun pik şiddetinin derin seviye kusur geçişinin şiddetine oranı da diğer örneklerle kıyasla daha büyük ölçüde (yaklaşık x50) artmıştır. Bu sonuç, Ar gazı altında tavlanan RE046 örneğinin optik kalitesinin diğer üç numuneden daha iyi olduğunu açıkça göstermektedir.

Şekil 4.2-(a)'da RF064 ve RF065 kodlu örneklerin FL spektrumları görülmektedir. Bu örneklerde gözlenen geçişler RF064'e yapılan Gaussian uyarlama sonucunda belirlenerek Tablo 5.1'de verilmiştir. Yine Şekil 4.2.(a)'dan RF serisi örneklerin 10 K sıcaklığındaki FL spektrumlarından FL_{Bant}/FL_{Kusur} oranları incelendiğinde RF064 için 48 kat, RF065 için 17 kat bulunmuştur. Bu neticeden RF064 örneğinin optik kalitesinin RF065'den daha iyi olduğu söylenebilir.

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., 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., 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 Molecular Beam Epitaxy*”, USA: Elsevier, 2013.
- [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] F. Fabbri, et al., “Zn vacancy induced green luminescence on non-polar surfaces in ZnO nanostructures”, *Scientific reports*, vol. 4(1), pp. 1-6, (2014).
- [9] Y. W. Heo, D. P. Norton, and S. J. Pearton, “Origin of green luminescence in ZnO thin film grown by molecular-beam epitaxy” *Journal of Applied Physics*, vol. 98(7), pp. 073502, 2005.
- [10] X. H. Huang, C. Zhang, C. B. Tay, T.Venkatesan, and S. J. Chua, “Green luminescence from Cu-doped ZnO nanorods “Role of Zn vacancies and negative thermal quenching”, *Applied Physics Letters*, vol.102(11), pp.111106, 2013.
- [11] C. Ton-That, L. Weston, and M. R. Phillips, “Characteristics of point defects in the green luminescence from Zn-and O-rich ZnO”, *Physical Review B*, vol. 86(11), pp. 115205, 2012.
- [12] C. Ahn, H. Y. Kim, Y. D. C. Kim, S. K. Mohanta, and H. K. Cho, “A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods”, *Journal of Applied Physics*, vol. 105(1), pp. 013502, 2009.

- [13] C. W. Mook, et al., “Selective Growth of ZnO Nanorods on SiO₂/Si Substrates Using a Graphene Buffer Layer”, *Nano Res.* 4(5) 440–447, (2011).
- [14] Z. Guangyao, et al., “Optimization study of metal-organic chemical vapor deposition of ZnO on sapphire substrate”, *Journal of Crystal Growth* 349 6–11 (2012).
- [15] Q. X. Zhao, M. Willander, R. E. Morjan, Q-H. Hu, and E. E. B. Campbell, “Optical recombination of ZnO nanowires grown on sapphire and Si substrates”, *Applied Physics Letters*, vol. 83/1, pp. 165, 2003.
- [16] B. Ergünhan, “Galyum katkılı çinko-oksit ince filmlerin özelliklerine sıçratma gücünün ve kaplama sonrası uygulanan ısıl işlemin etkileri”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniv. Nevşehir, 2017.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] E. Mollwo, *Z. Angev. Phys.*, vol. 6, pp. 257-260, 1954.
- [21] D. C. Look, et al., “Electrical properties of bulk ZnO”, *Solid State Commun.*, vol. 105 no. 6, pp. 399–401, Jul. (1998).
- [22] W. Walukiewicz, “Defect formation and diffusion in heavily doped semiconductors”, *Phys. Rev. B.*, vol. 50, no.8, pp. 5221–5225, Aug., doi.org/10.1103/PhysRevB.50.5221, 1994.
- [23] O. Kennedy, W. Coke, M. L. E. R. White, M. S. Shaffer, and P. A. Warburton, “MBE growth and morphology control of ZnO nanobelts with polar axis perpendicular to growth direction” *Materials Letters*, vol. 212, pp. 51-53, 2018.
- [24] M. A. Hassan, M. A. Johar, S. Y. Yu, and S. W. Ryu, “Facile synthesis of well-aligned ZnO nanowires on various substrates by MOCVD for enhanced photoelectrochemical water-splitting performance”, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 6, no.12, pp. 16047-16054, 2018.
- [25] K. Davis, R. Yarbrough, M. Froeschle, J. White, and H. Rathnayake, “Band gap engineered zinc oxide nanostructures via a sol–gel synthesis of solvent driven shape-controlled crystal growth” *RSC Advances*, vol. 9, no. 26, pp.14638-14648, 2019.

- [26] A. F. Abdulrahman, S. M. Ahmed, N. M. Ahmed, and M. A. Almessiere, “Enhancement of ZnO nanorods properties using modified chemical bath deposition method effect of precursor concentration”, *Crystals*, vol.10, no.5, pp. 386, 2020.
- [27] J. G. Lu et al., “ZnO-based thin films synthesized by atmospheric pressure mist chemical vapor deposition”, *Journal of Crystal Growth*, vol. 299, no.1, pp.1-10, (2007).
- [28] S. Saini, et al., “Porosity-tuned thermal conductivity in thermoelectric Al-doped ZnO thin films grown by mist-chemical vapor deposition” *Thin Solid Films*, vol. 685, pp. 180-185, (2019).
- [29] J. G. Lu, T. Kawaharamura, H. Nishinaka, Y. Kamada, T. Ohshima, and S. Fujita, “ZnO-based thin films synthesized by atmospheric pressure mist chemical vapor deposition”, *Journal of Crystal Growth*, vol. 299(1), pp. 1-10, 2007.
- [30] I. Jellal, et al., “Experimental and ab-initio investigation of the microstructure and optoelectronic properties of FCM-CVD-prepared Al-doped ZnO thin films”, *Applied Physics A*, vol.125(9), pp.1-7, (2019).
- [31] P. Singh, A. Kumar, A. Kaushal, D. Kaur, A. Pandey, and R. N. Goyal, “In situ high temperature XRD studies of ZnO nanopowder prepared via cost effective ultrasonic mist chemical vapour deposition”, *Bulletin of Materials Science*, vol. 31(3), pp. 573-577, 2008.
- [32] M. Yamamoto, et al., “ZnO-based nanowires grown by mist chemical vapor deposition on GaN layer using thin Au layer”, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 59(11), pp.118001, (2020).
- [33] S. G. Ullattil, P. Periyat, B. Naufal, and M. A. Lazar, “Self-Doped ZnO Microrods High Temperature Stable Oxygen Deficient Platforms for Solar Photocatalysis”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 55(22), pp. 6413-6421, 2016.
- [34] A. Di Mauro, M. Cantarella, G. Nicotra, V. Privitera, and G. Impellizzeri, “Low temperature atomic layer deposition of ZnO applications in photocatalysis”, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 196, pp. 68-76, 2016.
- [35] A. Escobedo-Morales, R. Esparza, A. García-Ruiz, A. Aguilar, E. Rubio-Rosas, and R. Pérez, “Structural and vibrational properties of hydrothermally grown ZnO₂ nanoparticles”, *Journal of Crystal Growth*, vol. 316(1), pp. 37-41, 2011.
- [36] H. Morkoç and Ü. Özgür “*Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*”, Virginia Commonwealth University: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2008.

- [37] 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.
- [38] 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).
- [39] 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.
- [40] 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.
- [41] 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).
- [42] D.R. Vij (Ed.), “*Luminescence of Solids*”, Plenum Press, New York, 1998.
- [43] H. Morkoç, *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices*. Virginia Commonwealth University: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- [44] A. Özmen, “Flor (F) Katkılı ZnO ince filmlerin büyütülmesi, karakterizasyonu ve güneş pili potansiyeli”, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniv., Erzurum, (2018).
- [45] M. D. McCluskey, and S. J. Jokela, “Defects in ZnO”, *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 7, pp. 1-13, Oct. (2009).
- [46] Z. Yao, “ZnO Nanoparticles as a Luminescent Down-Shifting Layer for Solar Cells”, Ph. D. dissertation, University of De Lyon, Villeurbanne, France, 2016.
- [47] S. Nomura, T. Kobayashi, “Exciton–LO-phonon couplings in spherical semiconductor microcrystallites”, *Phys. Rev. B*, vol. 45, no. 3, pp. 1305–1316, Jan. 1992.
- [48] S. Kayral, “Gzo İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniv., Balıkesir, 2020.
- [49] W. I. Park, and G.-C. Yi, “Photoluminescent properties of ZnO thin films grown on SiO₂/Si(100) by metal-organic chemical vapor deposition”, *Journal Of Electronic Materials*, Vol. 30, No. 10, 2001.
- [50] H. Morkoç and Ü. Özgür “Zinc Oxide Fundamentals, Materials and Device Technology”, Virginia Commonwealth University: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- [51] 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).

- [52] 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).
- [53] 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.
- [54] S. Vempati, J. Mitra, and P. Dawson, ”One-step synthesis of ZnO nanosheets: a bluewhite fluorophore”, *Nanoscale. Res. Lett.*, vol. 7, no. 1, pp. 1-10, Aug. 2012.
- [55] 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).
- [56] 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.
- [57] 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.
- [58] A. B. Djurišić, Y. H. Leung, “Optical Properties of ZnO Nanostructures”, *Small*, vol. 2, no. 8-9, pp. 944–961, Jul. 2006.
- [59] A. Janotti, C. G. Van de Walle, “Native point defects in ZnO”, *Phys. Rev. B*, vol. 76, no.16, pp.1-22, Oct. 2007.
- [60] M.C. Jun, S.U. Park, and J.H. Koh, “Comparative studies of Al-doped ZnO and Gadoped ZnO transparent conducting oxide thin films”, *Nanoscale Res. Lett.*, vol.7, no.1, pp. 1-6, Nov. 2012.
- [61] Z. G. Wang, X. T. Zu, S. Zhu, and L. M. Wang, “Green luminescence originates from surface defects in ZnO nanoparticles”, *Physica E Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 35(1), pp.199-202, 2006.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı :Özgül YILMAZ

Doğum tarihi ve yeri : 10.10.1977/Kayseri

e-posta :ozgulsell48@gmail.com

Öğrenim Bilgileri

Derece	Okul/Program	Yıl
Y. Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Fizik	2022
Lisans	Balıkesir Üniversitesi/	2016
Lise	Naip Hüseyin Lisesi	1994