ÇİNKO OKSİT YARIİLETKENİNİN YAPISAL, OPTİK VE ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİYLE İNCELENMESİ

Emre GÜR

Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dalı Danışman: Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN 2007 Her Hakkı Saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

ÇİNKO OKSİT YARIİLETKENİNİN YAPISAL, OPTİK VE ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİYLE İNCELENMESİ

Emre GÜR

FİZİK ANABİLİM DALI

ERZURUM 2007

Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

ÇİNKO OKSİT YARIİLETKENİNİN YAPISAL, OPTİK VE ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİYLE İNCELENMESİ

Emre GÜR Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN

Bu calısmada kullanılan ZnO ince filmleri reaktif püskürtme metodu ile Zn hedeften (%99,99) O₂ ve Ar gazı ortamında (0001) Al₂O₃ (safir) taban malzemesi üzerine büyütüldü. Ayrıca, N₂ atmosferi azot katkılı ince film elde etmek için kullanıldı. Oksijen eksikliğinin ince filmlerin yapısal ve optik özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmak için büyütme odasındaki O_2/Ar oranı 0,41, 1,41 ve 5,1 olarak ayarlandı. XRD ölçümleri tüm filmlerin (0002) düzlemi boyunca tercihli büyüme yönelimine sahip olduğunu göstermektedir. Filmlerin polikristal doğasını gösteren baska bir düzlem (0104) tüm filmlerde ortaya çıkmaktadır. İyi bilinen Scherrer denkleminden elde edilen kristal büyüklükleri, O₂/Ar oranı artarken ilk önce azalmakta ve sonrasında bir artış göstermektedir. Azot katkılı ZnO:N ince filminin kristal yapısı literatürde genel olarak gözlendiği gibi katkısız olan ince filmlerle kıyaslandığında kötüleşmektedir. Vakum tavlama işlemi bazı filmlere uygulanmış ve kristal büyüklüğündeki artış gibi önemli değişimler gözlenmiştir. O- ve Zn-zengin numunelerde bant kenarı bölgesi üzerindeki soğurma spektrumu serbest eksiton ve akseptöre bağlı eksiton özellikleri göstermektedir. Artan Znzengin durumu A-serbest eksiton davranışında bir artış ile sonuçlanmaktadır. Artan vakum tavlama süresi ve sıcaklığı da bant içindeki soğurmayı artırmaktadır. PL ölçümleri farklı O₂/Ar ortamında büyütülen filmlerin, oldukça farklı emisyon karakteristikleri ile sonuçlandığını göstermektedir. Akseptör tipi kusur oluşumu, en yüksek O₂/Ar oranında büyütülen numunede baskın donor akseptör çifti geçişi ile gözlenmiştir. Rekombinasyon zamanı ölçümleri literatürle kıvaslandığında, ince filmlerin ivi kristallesmesini gösteren yüksek havat süresi değerleri vermektedir. Hayat süreleri genel olarak vakum tavlama ile bir artış göstermektedir.

ZnO yüksek güç ve sıcaklık aygıtlarına uygun bir aday malzeme gibi gözüküyor olmasına rağmen, aygıt uygulamaları üzerine çok fazla araştırma bulunmamaktadır. Bu nedenle, Ag metalizasyonu kullanarak Schottky diyot üretilmiş ve bu kontak üzerinde gerçekleştirilen I-V ölçümleri, kontağın yüksek sıcaklıklarda nispeten kararlılığını göstermiştir. İletkenlik bandı altında 0,62 eV aşağısında yerleşen, 3,3x10⁻¹⁵ cm⁻² yakalama tesir kesitine sahip bir elektron tuzağı bu malzemede baskın kusur merkezi olduğu DLTS ölçümleri yardımıyla öngörülmüştür.

2007, 136 sayfa

Anahtar Kelimeler: ZnO, II-VI bileşik yarıiletken, Nokta kusurlar, ZnO'da ışımalı ve ışımasız geçişler, Schottky diyot, DLTS, PL

ABSTRACT

Doctorate Thesis

AN INVESTIGATION OF SEMICONDUCTOR ZINC OXIDE VIA STRUCTURAL, OPTICAL AND ELECTRICAL CHARACTERIZATION TECHNIQUES

Emre GÜR Atatürk University Faculty of Arts and Sciences Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN

ZnO thin films used in this study were deposited onto the (0001) Al_2O_3 (sapphire) substrates by reactive sputtering from a Zn (99.99%) metal target in O₂ and Ar atmosphere. In addition, N₂ atmosphere was used to obtain a thin film doped with nitrogen. O₂/Ar ratios were arranged in the growth chamber at 0.41, 1.41 and 5.1 in order to investigate the oxygen deficiency effect on the structural and optical properties of the thin films. XRD measurements have shown that all films have preferred growth direction along the (0002) plane. Another plane (0104) has also come out indicating the polycrystalline nature of the all films. Crystal sizes obtained from well known Scherrer's equation result in first decrease while O₂/Ar ratio increases and then it shows an increase. Crystal structure of the nitrogen doped ZnO:N film has been deteriorated as compared by the undoped films as usually observed in the literature. The vacuum annealing process was also applied to some of the films and significant variations were observed such as increasing crystal sizes. Above-band-edge absorption spectra Zn- and O-rich samples exhibit free exciton and neutral acceptor bound exciton features. Increasing Zn-rich conditions results in an increase in A-free exciton behavior. Also, increasing vacuum annealing time and temperature give rise to an increase intra bandgap absorption in all films. The PL measurements reveal that the samples grown at various O₂/Ar ratios result in highly different emission characteristics. The acceptor kind of defect formation has been observed in the sample grown at highest O₂/Ar ratio with dominant donor acceptor pair transition. The recombination lifetime measurements yield high values of lifetimes, indicating to the good crystallization of thin films. It, generally, shows an increase with vacuum annealing.

Although ZnO has seemed to be a suitable candidate material for the high power, high temperature devices, there has not been much investigation about the device application. Therefore, we produced a Schottky diode using Ag metallization and I-V measurements carried out in this contact at high temperatures depicts the relative stability of the device at high temperatures. An electron trap located at 0,62 eV below the conduction band minimum with a capture cross section of $3,3x10^{-15}$ cm⁻² has been suggested to be dominant defect center for the material via DLTS measurements.

2007, 136 pages

Keywords: ZnO, II-VI compound semiconductors, Point defects, radiative and non-radiative transitions in ZnO, Schottky diode, DLTS, PL.

TEŞEKKÜR

Doktora tezi olarak sunduğum bu çalışma Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde yapılmıştır.

Öncelikle, bu tez konusunu çalışmamı sağlayan, çalışmalarımda ve tezin hazırlanışında yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN'e en içten teşekkürlerimi arz ederim. ZnO ince filmlerinin büyütülmesinde Wake Forest Üniversitesi'ndeki Sayın Prof. Dr. R.T. WILLIAMS başkanlığındaki katıhal grubuna teşekkürlerimi sunarım. XRD ölçümlerinin alınmasında yardımlarından dolayı Sayın Yrd. Doç. Dr. Ertan ŞAHİN'e ve PL ölçümlerinin alınmasında ve değerlendirilmesinde ki yardımlarından dolayı Sayın Prof. Dr. Yavuz ONGANER'e ve Sayın Arş. Gör. Kadem MERAL'e teşekkür ederim. Schottky diyot çalışmalarında hem üretim hem de değerlendirme aşamasındaki değerli katkılarından dolayı Sayın Doç. Dr. Cevdet COŞKUN'a teşekkür ederim. Ayrıca tüm katkılarından dolayı başta Fizik bölümü başkanı Sayın Prof. Dr. Yusuf ŞAHİN olmak üzere bütün fizik bölümü öğretim elemanlarına en içten teşekkürlerimi arz ederim.

Emre GÜR

Ekim 2007

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
1.GİRİŞ	1
1.1. Geniş Yasak Enerji Aralıklı Yarıiletkenler	1
1.2. II-VI Bileşik Yarıiletken ZnO	4
1.3. ZnO'da Nokta Kusurlar	5
1.4. ZnO'da Aygıt Uygulamaları; Schottky Kontak	7
2. KURAMSAL TEMELLER	10
2.1. Yarıiletkenlerde Optik İşlemler	10
2.1.1. Elektron-hol oluşumu ve rekombinasyonu	10
2.1.2. İşımalı ve ışımasız geçişler	
2.1.2.a. Banttan banda rekombinasyon	14
2.1.3. Eksiton kavramı	15
2.1.3.a. Serbest eksitonlar	17
2.1.3.b. Eksiton soğurması	19
2.1.3.c. Frenkel eksitonları	21
2.1.3.d. Özet	22
2.1.4. Bant kenarı ışımalı geçişler	
2.1.4.a. Eksiton soğurması	
2.1.4.b. Banttan banda rekombinasyon	23
2.1.4.c. Donor-akseptör ve safsızlık-bant geçişleri	24
2.2. Kristal Kusurları	26

	2.2.1. Noktasal kusurlar	27
	2.2.1.a. Boşluklar	27
	2.2.1.b. Arayer atomu	29
	2.2.2. Derin seviye kusurları	29
	2.2.2.a. Deplasyon bölgesi tekniklerinin temeli	33
	2.2.2.b. Azınlık ve çoğunluk taşıyıcı tuzakları	34
	2.3. Schottky Kontak	36
	2.3.1. Katıların bazı yüzey özellikleri	38
	2.3.1.a. Gerçek yüzeyler	38
	2.3.2. Bir Schottky engelinin oluşumu	39
	2.4. Yarıiletkenlerde Telafi Olayı	41
3	. MATERYAL ve YÖNTEM	43
	3.1. İnce Film Büyütme; Reaktif Püskürtme (Reactive Sputtering) Tekniği	43
	3.1.1. Numunelerin büyütme parametreleri	44
	3.2. Numunelerin Ölçümünde Kullanılan Deneysel Teknikler ve Metotlar	45
	3.2.1. X-ışını kırınımı	45
	3.2.1.a. Kristal büyüklüğünün ölçülmesi	48
	3.2.2.b. İç esnek zor (internal elastic strain) büyüklüğünün ölçülmesi	49
	3.2.2. Optik karakterizasyon	50
	3.2.2.a. Soğurma	50
	3.2.2.b. Fotolüminesans (PL)	54
	3.2.3. Schottky diyot karakterizasyonu	56
	3.2.3.a. Akım-voltaj karaterizasyonu	56
	3.2.3.b. Numunelerin temizlenmesi	58
	3.2.3.c. Omik ve Schottky kontakların hazırlanması	59
	3.2.3.d. Derin seviye geçiş spektroskopisi (DLTS)	60
4	. ARAŞTIRMA BULGULARI	64

4.1 Yapısal Karakterizasyon	64
4.1.1 X-Işını kırınımı sonuçları	64
4.2 Optik Karakterizasyon	68
4.2.1. Soğurma	
4.2.1.a. Tavlamanın etkisi	76
4.2.2. Fotolüminesans	
4.3. Elektriksel Karakterizasyon	91
4.3.1. Schottky diyot karakterizasyonu	91
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	95
5.1. Numunelerin Büyütme Parametreleri	95
5.2. XRD Kırınım Sonuçlarının Değerlendirilmesi	97
5.3. Soğurma Sonuçlarının Değerlendirilmesi	
5.3.1. Tavlamanın soğurmaya etkisi	
5.3.2. Bant içi soğurma	
5.4. PL Sonuçlarının Değerlendirilmesi	117
5.5. Schottky Kontak ve DLTS Sonuçlarının Değerlendirilmesi	
KAYNAKLAR	
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

BJI	Bipolar Eklemli Transistor		
^{0}C	Santigrad Derece		
D_2	Dötoryum		
D-A	Donor Akseptör Geçişi		
E_a	Akseptör Enerjisi veya aktivasyon enerjisi		
E_d	Donor Enerjisi		
E_F	Fermi Enerjisi		
E_g	Yasak Enerji Aralığı		
EMD	Elektro Manyetik Dalga		
E_t	Tuzak Seviyesi Enerjisi		
E_{v}	Valans Bandı Enerjisi		
FET	Alan Etkili Transistör		
G	Üretim oranı		
Н	Hidrojen		
$\hbar \mathrm{w}$	Fotonun Enerjisi		
I-V	Akım-Voltaj		
Κ	Kelvin		
k _B	Boltzman Sabiti		
LD	LD Laser Diyot		
LED	Işık Yayan Diyot		
MESFET	Metal Yarıiletken Alan Etkili Transistor		
meV	Mili Elektron Volt		
MeV	Milyon Elektron Volt		
MOSFET	Metal Oksit Yarıiletken Alan Etkili Transistor		
nA	Nano Amper		
N_D	Donor Konsantrasyonu		
N_{a}	Akseptör Konsantrasyonu		
n ₀	Termodinamik Denge Halinde İletkenlik Bandındaki Elektron		
	Yoğunluğu		

n _i	İntrinsik Elektron Hol Yoğunluğu
nm	Nanometre
Oi	Oksijen Arayer Atomu
pA	Piko Amper
p_0	Termodinamik Denge Halinde Valans Bandındaki Hol Yoğunluğu
R	Rekombinasyon Oranı
Т	Sıcaklık
UV	Ultraviolet (Morötesi)
V	Volt
Vo	Oksijen Boşluğu
V_{Zn}	Çinko Boşluğu
Zn _i	Çinko Arayer Atomu
Φ_{b}	Engel Yüksekliği
τ	Fazla Taşıyıcıların Yaşama Zamanı
$ au_{nr}$	Işımasız Rekombinasyon İçin Taşıyıcı Yaşama Zamanı
$ au_r$	Işımalı Rekombinasyon İçin Taşıyıcı Yaşama Zamanı

ŞEKİLLER DİZİNİ

- Şekil 2.1. Bantdan banda soğurma ve rekombinasyon işlemleri a) Direk geçişli bir yarıiletken için 1 ile gösterilen işlem hw foton enerjisine sahip bir fotonun soğurulmasıyla iletkenlik bandına çıkan elektronu 2 ile gösterilen işlem ise iletkenlik bandında bulunan elektronun hw enerjisi salarak rekombinasyonunu gösterir b) direk geçişli bant yapısına sahip olmayan bir yarıiletkende soğurma işlemini göstermektedir. İşlem momentum korunumunu içerir. Ok yönleri ters çevrilirse iletkenlik bandında bulunan
- Şekil 2.2. ışımasız rekombinasyon a) rekombinasyon merkezi b) elektron tuzağı c) hol tuzağı. Her bir durumda fazla enerji tek yada birkaç fonona harcanır 14

Şekil 3.3. d kalınlığında yarıiletken bir malzeme için 1 ve 3 ortamlarında gelen
yansıyan ve geçen şiddetleri göstermektedir. Her bir ortam kompleks
kırıcılık indisi iletanımlanmaktadır
Şekil 3.4. PL ölçüm sisteminin şematik gösterimi
Şekil 3.5. Zaman çözümlü PL ölçüm sisteminin şematik gösterimi
Şekil 3.6. Ölçümlerde kullanılan I-V ölçüm sisteminin blok diyagramı
Şekil 3.7. Al/ZnO arasında ölçülen I-V karakteristiği
Şekil 3.8. Yapılan Schottky kontakların a) yukardan görünüşü b) yandan görünüşü 60
Şekil 3.9. Bir DLTS blok diyagramı
Şekil 3.10. Sula Technologies marka kompak DLTS ve kryostat sisteminin fotoğrafı 62
Şekil 4.1. O ₂ /Ar oranı 0,41 olan ZnO ince filmin tavlanmış (mavi) ve tavlanmayan
(kırmızı) XRD grafikleri64
Şekil 4.2. O ₂ /Ar oranı 1,41 olan ZnO ince filmin tavlanmış (mavi) ve tavlanmayan
(kırmızı) XRD grafikleri
Şekil 4.3. O ₂ /Ar oranı 5,1 olan ZnO ince filmin tavlanmış (mavi) ve tavlanmayan
(kırmızı) XRD grafikleri
Şekil 4.4. Eagle Picher Tecnologies firmasından alınan tek kristal numunenin
(kırmızı) ve azot katkılı ZnO: N (mavi) ince filminin XRD grafiği65
Şekil 4.5. (001) Si taban malzemesi üzerine büyütülen p-tipi ve n-tipi ZnO ince
filmlerinin (kırmızı, mavi) ve külçe ZnO (yeşil) numunesinin XRD
grafiklerinin beraber gösterimi
Şekil 4.6. Farklı O ₂ /Ar oranları için filmlerin a) kristal büyüklüklerinin gösterimi b)
pik yarı yükseklik genişliğinin değişimi
Şekil 4.7. O ₂ /Ar oranı 0,41 olan film için a) bant kenarı soğurmasının b) bant içi
soğurmasının c) 320-1100 nm arasındaki genel soğurma spektrumunun
gösterimi
Şekil 4.8. O ₂ /Ar oranı 0,41 olan diğer filmin a) bant kenarı soğurmasının b) bant içi
soğurmasının c) 320-1100 nm arasındaki genel soğurma spektrumunun
gösterimi
Şekil 4.9. O ₂ /Ar oranı 1,41 olan filmin a) bant kenarı soğurmasının b) bant içi
soğurmasının c) 320-1100 nm arasındaki genel soğurma spektrumunun
gösterimi

- Şekil 4.15. O₂/Ar oranı 0,41 olan ZnO ince filminin a) soğurma katsayısının (şekil eksitonik geçişlerin daha iyi gözlenmesi için üst üste çizilmiştir) b) soğurma katsayısının karesinin ve c) bant aralığının sıcaklıkla değişimi 73
- Şekil 4.16. O₂/Ar oranı 1,41 olan ZnO ince filminin a) soğurma katsayısının (şekil eksitonik geçişlerin daha iyi gözlenmesi için üst üste çizilmiştir) b) soğurma katsayısının karesinin ve c) bant aralığının sıcaklıkla değişimi 74
- Şekil 4.17. O₂/Ar oranı 5,1 olan ZnO ince filminin a) soğurma katsayısının (şekil eksitonik geçişlerin daha iyi gözlenmesi için üst üste çizilmiştir) b) soğurma katsayısının karesinin ve c) bant aralığının sıcaklıkla değişimi 74

- Şekil 4.20. O₂/Ar oranı 0,41 (452a) olan ve 400 °C'de vakum ortamında 30 dakika tavlandıktan sonra filmin a) bant kenarı soğurmasının b) bant içi

soğurmasının c) 320-1100 nm arasındaki genel soğurma spektrumunun

Şekil 4.29. Tavlama işlemleri sonucunda O ₂ /Ar oranı 1,41 (453a) olan malzemenin
30 K sıcaklığındaki soğurma katsayısının enerji ile değişimi
Şekil 4.30. O ₂ /Ar oranı 0,41 (452a) olan ince filmin oda sıcaklığındaki PL
ölçümünün dalgaboyu ve enerjiye karşı gösterimi. Numune 400 0 C'de 30
dakika ve 500 0 C'de 30 dakika tavlandıktan sonra alınmıştır
Şekil 4.31. O ₂ /Ar oranı 0,41 (452b) olan ince filmin oda sıcaklığındaki PL
ölçümünün dalgaboyu ve enerjiye karşı gösterimi
Şekil 4.32. O ₂ /Ar oranı 1,41 (452b) olan ince filmin oda sıcaklığındaki PL
ölçümünün dalgaboyu ve enerjiye karşı gösterimi. Ölçüm numunenin 400
⁰ C'de toplam 210 dakika tavlandıktan sonra alınmıştır
Şekil 4.33. O ₂ /Ar oranı 1,41 (452b) olan ince filmin oda sıcaklığındaki PL
ölçümünün dalgaboyu ve enerjiye karşı gösterimi
Şekil 4.34. O ₂ /Ar oranı 5,1 (454a) olan ince filmin oda sıcaklığındaki PL ölçümünün
dalgaboyu ve enerjiye karşı gösterimi
Şekil 4.35. O ₂ /Ar oranı 5,1 (454b) olan ince filmin oda sıcaklığındaki PL ölçümünün
dalgaboyu ve enerjiye karşı gösterimi
Şekil 4.36. O ₂ /Ar oranı 17 olan ve N ile katkılanmış (455) olan ince filmin oda
Şekil 4.36. O ₂ /Ar oranı 17 olan ve N ile katkılanmış (455) olan ince filmin oda sıcaklığındaki PL ölçümünün dalgaboyu ve enerjiye karşı gösterimi
 Şekil 4.36. O₂/Ar oranı 17 olan ve N ile katkılanmış (455) olan ince filmin oda sıcaklığındaki PL ölçümünün dalgaboyu ve enerjiye karşı gösterimi
 Şekil 4.36. O₂/Ar oranı 17 olan ve N ile katkılanmış (455) olan ince filmin oda sıcaklığındaki PL ölçümünün dalgaboyu ve enerjiye karşı gösterimi
 Şekil 4.36. O₂/Ar oranı 17 olan ve N ile katkılanmış (455) olan ince filmin oda sıcaklığındaki PL ölçümünün dalgaboyu ve enerjiye karşı gösterimi
 Şekil 4.36. O₂/Ar oranı 17 olan ve N ile katkılanmış (455) olan ince filmin oda sıcaklığındaki PL ölçümünün dalgaboyu ve enerjiye karşı gösterimi
 Şekil 4.36. O₂/Ar oranı 17 olan ve N ile katkılanmış (455) olan ince filmin oda sıcaklığındaki PL ölçümünün dalgaboyu ve enerjiye karşı gösterimi
 Şekil 4.36. O₂/Ar oranı 17 olan ve N ile katkılanmış (455) olan ince filmin oda sıcaklığındaki PL ölçümünün dalgaboyu ve enerjiye karşı gösterimi
 Şekil 4.36. O₂/Ar oranı 17 olan ve N ile katkılanmış (455) olan ince filmin oda sıcaklığındaki PL ölçümünün dalgaboyu ve enerjiye karşı gösterimi
 Şekil 4.36. O₂/Ar oranı 17 olan ve N ile katkılanmış (455) olan ince filmin oda sıcaklığındaki PL ölçümünün dalgaboyu ve enerjiye karşı gösterimi
 Şekil 4.36. O₂/Ar oranı 17 olan ve N ile katkılanmış (455) olan ince filmin oda sıcaklığındaki PL ölçümünün dalgaboyu ve enerjiye karşı gösterimi
 Şekil 4.36. O₂/Ar oranı 17 olan ve N ile katkılanmış (455) olan ince filmin oda sıcaklığındaki PL ölçümünün dalgaboyu ve enerjiye karşı gösterimi
 Şekil 4.36. O₂/Ar oranı 17 olan ve N ile katkılanmış (455) olan ince filmin oda sıcaklığındaki PL ölçümünün dalgaboyu ve enerjiye karşı gösterimi
 Şekil 4.36. O₂/Ar oranı 17 olan ve N ile katkılanmış (455) olan ince filmin oda sıcaklığındaki PL ölçümünün dalgaboyu ve enerjiye karşı gösterimi
 Şekil 4.36. O₂/Ar oranı 17 olan ve N ile katkılanmış (455) olan ince filmin oda sıcaklığındaki PL ölçümünün dalgaboyu ve enerjiye karşı gösterimi

xiii

Şekil 4.44. O ₂ /Ar oranı 17 olan ve N ile katkılanmış ZnO:N (455) olan ince filmin
oda sıcaklığındaki hayat süresi ölçümünün gösterimi
Şekil 4.45. Tek kristal olan malzemesinin oda sıcaklığındaki hayat süresi ölçümünün
gösterimi
Şekil 4.46. Külçe olan malzemenin oda sıcaklığındaki hayat süresi ölçümünün
gösterimi
Şekil 4.47. Ag/n-ZnO Schottky diyotun oda sıcaklığında a) yarı logaritmik ve b)
lineer I-V grafiği92
Şekil 4.48. Ag/n-ZnO Schottky diyotun yarı a) logaritmik ters ve düz beslem ve b)
lineer düz beslem I-V grafiği92
Şekil 4.49. Ag/n-ZnO Schottky diyotun ters beslem I-V eğrisinin sıcaklığa
bağımlılığı
Şekil 4.50. Ag/n-ZnO Schottky diyotun idealite faktörü ve engel yüksekliğinin
sıcaklığa bağımlılığı93
Şekil 4.51. Ag/n-ZnO Schottky diyot için Richardson grafiği. İçteki grafik nkT/q'nün
kT/q'ya karşı değişimi94
Şekil 5.1. Büyütme ortamındaki O ₂ basıncının değiştirilmesi ile p-tipi ZnO edilmesi
a) O ₂ /(O ₂ +Ar) (Xiong et al. 2002) b) Oksijen kısmi basıncı (Singh et al.
2003) c) ilk homo p-n eklemi (Tüzemen <i>et al.</i> 2001)96
Şekil 5.2. O ₂ /Ar oranının 0,41, 1,41, 5, 1 olan ZnO ince filmlerinin XRD
grafiklerinin birlikte gösterimi
Şekil 5.3. (0002) düzlemi için pik yarı yüksekli genişliğinin ve kristal büyüklüğünün
değişimi
Şekil 5.4. O ₂ /Ar oranı 0,41, 1,41 ve 5,1 olan numuneler için bant kenarı bölgesinde
soğurma katsayısının enerjiye karşı değişimi104
Şekil 5.5. O ₂ /Ar oranı 0,41 olan numune için eksitonik geçişlerin gösterimi 105
Şekil 5.6. Farklı O ₂ /Ar oranları için filmlerin yasak enerji aralığının sıcaklıkla
değişimi
Şekil 5.7. Tek kristal ve ZnO:N numuneleri için yasak enerji aralığının sıcaklıkla
değişimi
Şekil 5.8. İnce filmlerin serbest eksiton bağlanma enerjisinin sıcaklıkla değişimi 108

Şekil 5.9. Porter et al. (2005) tarafından ZnO film üzerine yapılan soğurma
çalışması. İç figürde ilk keskin pik A-serbest eksitonu geçişine atfedilmiş
olup bizim çalışmamızla benzerlik göstermektedir110
Şekil 5.10. A^0X ve D^0X pik şiddetlerinin normalize edilmesinin gösterilmesi 111
Şekil 5.11. Zn-zengin durum için A ⁰ X ve A-eksitonun pik şiddetlerinin gösterimi 112
Şekil 5.12. O-zengin durum için A ⁰ X ve A-eksitonun pik şiddetlerinin gösterimi 112
Şekil 5.13. Büyütme ortamındaki O ₂ /Ar oranına göre filmlerin bant içindeki bölgede
soğurma katsayılarının dalgaboyuna karşı değişimi 113
Şekil 5.14. O-zengin numune için vakum tavlama süresi ile bant içindeki soğurmanın
enerjiye bağlı değişimi115
Şekil 5.15. Zn-zengin numune için vakum tavlama süresi ve sıcaklığı ile bant
içindeki soğurmanın enerjiye bağlı değişimi115
Şekil 5.16. 2,5 eV'daki soğurma katsayısı artışı ile A-serbest eksiton geçişi
arasındaki ilişki116
Şekil 5.17. Tavlama işlemine tabi tutulmuş malzemenin PL ve soğurma
spektrumlarının beraber gösterimi118
Şekil 5.18. Tavlama işlemine tabi tutulmuş ve tavlanmamış malzemenin PL ve
soğurma spektrumlarının beraber gösterimi 119
Şekil 5.19. Tavlama işlemine tabi tutulmuş ve O ₂ /Ar oranı 1,41 olan filmin 300 nm
dalgaboylu ışık ile uyarılmış PL spektrumunun ayrıntılı gösterimi 120
Şekil 5.20. Tek kristal ve külçe malzemenin PL spektrumunun enerjiye bağlılığı 122
Şekil 5.21. Kristal büyüklüğü ve serbest eksitonun rekombinasyon zamanı arasındaki
ilişki
Şekil 5.22. İdealite faktörünün sıcaklıkla değişiminin diyotta akım mekanizmalarının
etkinliğinin gösterimi (Tung 1992)129
Şekil 5.23. Doyma akımının sıcaklıkla değişimi
Şekil 5.24. Ag/n-ZnO diyotu için elde edilen DLTS spektrumu

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. III-V yarıiletkenlerin bazı özellikleri 2
Çizelge 1.2. Geniş yasak enerji aralıklı yarıiletkenlerin bazı özellikleri
Çizelge 2.1. Birkaç direk bant gapli III-V ve II-VI bileşik yarıiletkenleri için
hesaplanan serbest eksitonun Rydberd sabiti ve Bohr yarıçapı19
Çizelge 3.1. Reaktif püskürtme metodu ile büyütülmüş ZnO numunelerinin
büyütme parametreleri
Çizelge 4.1. Reaktif püskürtme metodu ile büyütülmüş ZnO ince filmlerinin ve tek
kristal ile külçe (0002) düzlemi için hesaplanan kristal büyüklükleri
ve iç esnek zor katsayısı67
Çizelge 4.2. Reaktif püskürtme metodu ile büyütülmüş ZnO ince filmlerinin ve tek
kristal ile külçe (0002) düzlemi için hesaplanan kristal büyüklükleri
ve iç esnek zor katsayısı67
Çizelge 4.3. Farklı O ₂ /Ar oranlarında büyütülmüş ince filmler ile tek kristal ve
külçe numune içi alınan hayat süreleri hayat süreleri ölçümleri (τ_1 ve
τ_2 serbest eksiton ve elektron için, sırasıyla)
Çizelge 5.1. ZnO filmlerinin ve tek kristal numunenin 1100 nm dalgaboyundaki
300 K'deki yansıma katsayıları103
Çizelge 5.2. Literatürdeki bazı Schottky diyotların özellikleri 127

1.GİRİŞ

1.1. Geniş Yasak Enerji Aralıklı Yarıiletkenler

1947 yılında Bell laboratuarında ilk transistörün keşfi ile birlikte elektronik teknolojisi hızla gelişerek, bugünün sahip olduğumuz seviyesine ulaşmıştır. O yıllardan itibaren, elementer bir yarıiletken olan silisyum (Si), elektronik teknolojisinde en önemli yeri tutmuş ve hala bu yerini korumaktadır. Fakat Si'nin özellikle optoelektronik, yüksek güç ve yüksek frekans uygulamalarında, bant yapısının indirek geçişli ve düşük mobiliteli bir yariiletken olmasından dolayı kullanılamaması, alternatif malzeme arayışı ile sonuçlanmıştır. Bu arayış 1980'li yıllardan itibaren GaAs, GaP, AlAs, AlP, InAs, ve InP gibi III-V yarıiletkenlerin gelişmesine neden olmuştur. III-V yarıiletkenler hem optoelektronik (Işık Yayan Diyot (LED), laser diyot (LD)) uygulamalarda hem de Si'nin kullanıldığı bazı elektronik devre elemanlarının yerine geçebilecek MESFET, BJT, vs... gibi teknolojilerde daha verimli olmalarından dolayı, Si yerine kullanılmaya başlamıştır. Çizelge 1.1'de nitratlar dışındaki (GaN, InN, AlN) III-V yarıiletkenlerin bazı özellikleri gösterilmiştir. Çizelge 1.1'den de görüldüğü gibi, III-V yarıiletkenler yasak enerji aralıkları ve alaşımlama teknolojisi ile optoelektronik uygulamalarda kullanımları 500 nm ve üzerindeki dalgaboyları ile sınırlıdır (Singh 1993). Son yıllarda artan daha yüksek yoğunluklu veri depolama ve tüm renklerin elektronik olarak sağlanması ihtiyacı, daha kısa dalgaboyları ile işlem yapabilmelerinden dolayı, araştırmacıları geniş yasak enerji aralıklı yarıiletkenler üzerine yöneltmiştir. Bu yeni teknoloji elektromanyetik spektrumun yüksek enerjili (mavi ve morötesi (UV)) bölgesinde çalışan optoelektronik aygıt üretiminde kullanılmak üzere gelişim aşamasındadır. Bu nedenle son yıllarda geniş yasak enerji aralıklı yarıiletkenler üzerine yapılan çalışmalar oldukça artmıştır.

Çizelge 1.2'de verilen yarıiletkenler geniş yasak enerji aralıklı yarıiletkenler olarak gösterilebilir (Singh 1993). Bu tablodan da görüldüğü gibi bu yarıiletkenlerin yasak enerji aralıkları mavi ve UV bölgede çalışan optoelektronik aygıt üretimine olanak sağlamaktadır.

III-V bileşik yarıiletkenler	Kristal yapısı	Yasak enerji aralığı (oda sıcaklığında) (eV)	Emisyon veya dedeksiyon dalgaboyu (nm)
GaAs	$ZB^{1}(D)^{2}$	1,43	868
GaP	$ZB(\dot{I})^3$	2,27	547
GaSb	ZB (D)	0,75	1655
AlP	ZB (İ)	2,45	507
AlAs	ZB (İ)	2,15	577
InP	ZB (D)	1,35	920
InAs	ZB (D)	0,35	3507
InSb	ZB (D)	0,23	5398

Çizelge 1.1. III-V yarıiletkenlerin bazı özellikleri

¹ (D)= Direk bant geçişli
 ² (İ)= İndirek bant geçişli
 ³ (ZB)= Çinko Blende kristal yapısı

Geniş bant aralıklı yarıiletkenler	Kristal yapısı	Yasak enerji aralığı (oda sıcaklığında) (eV)	Emisyon veya dedeksiyon dalgaboyu (nm)
ZnO	$W^{1}(D)$	3,37	368
GaN	W (İ)	3,44	361
ZnSe	ZB (D)	2,7	460
ZnS	ZB (İ)	3,7	336
	W (İ)	3,9	318
CdS	W (D)	2,5	496
AlN	W (D)	6,2	200
SiC	ZB (D)	3 (6H-SiC)	414

Çizelge 1.2. Geniş yasak enerji aralıklı yarıiletkenlerin bazı özellikleri

¹W=Wurtzite

Bununla birlikte, bu yarıiletkenlerin özellikle SiC, GaN, ZnO'nun yüksek termal iletkenliğe sahip olması ve yüksek sıcaklıkta kararlılıklarını kaybetmemeleri nedeniyle yüksek güç, yüksek frekans ve yüksek sıcaklık aygıt üretiminde Si, GaAs, InP tabanlı teknolojilerin yerine daha uygun olmaları beklenmektedir. Özellikle, SiC ve GaN tabanlı yarıiletken aygıtlar (FET'ler, BJT'ler), kırılma gerilimlerinin de çok yüksek olmasından dolayı bu amaca uygun karakteristiklere sahiptirler (Morkoç *et al.* 1994).

Optoelektronik aygıt üretim alanında ise geniş yasak enerji aralıklı yarıiletkenler mevcut LED'ler yerine elektromanyetik spektrumun tüm görünür bölgesine hâkim olabileceklerinden dolayı tercih edilmeleri beklenmektedir. Özellikle SiC, ZnSe, GaN ve ZnO üzerine birçok araştırma yapılmıştır. Bu yarıiletkenlerden SiC indirek geçişli bir yarıiletken olmasına rağmen, farklı katkılama işlemleri ile elektromanyetik spektrumun tüm görünür bölgesinde elektrolüminesans yapabilir.

Özellikle mavi ve UV bölgede çalışan bir optoelektronik aygıt, insan gözünün elektromanyetik spektruma duyarlılığının yeşil ışıkta maksimum olması sebebiyle, parlaklığı mevcut kırmızı ve yeşil LED'ler ile kıyaslandığında daha fazla optik çıkış gücüne ihtiyaç duyar. Fakat SiC kullanılarak yapılan LED'ler bant yapısının indirek geçişli olmasından dolayı % 0,02- 003 verimle çalışırlar. Yine de bağ yapısının çok kuvvetli olmasından dolayı çok yüksek akımlarda çalıştırılabilirler ve istenen çıkış gücü elde edilebilir (Morkoç *et al.* 1994). ZnSe kullanılarak üretilen aygıtlarda, bu yarıiletkenin kimyasal bağ yapısının zayıf olması ve kontak problemleri gibi sorunlardan dolayı pek verimli değildirler. Üretilen aygıtlara akım sürülmesi durumunda yarıiletkende bağ kırılması sonucunda kusurlar oluşmakta ve aygıt performansı azalmaktadır (Morkoç *et al.* 1994). Bu nedenle şimdilik GaN bu alanda kullanılabilecek malzemeler arasında en uygun aday malzemedir. GaN tabanlı mavi ve UV bölgede çalışan LED'ler ticari olarak üretilmiş olmasına rağmen, ZnO bazı önemli avantajlarından dolayı diğer geniş yasak enerji aralıklı yarıiletkenlere nispeten daha fazla ilgi çekmektedir.

1.2. II-VI Bileşik Yarıiletken ZnO

II-VI bileşik yarıiletkenlerin çoğu wurtzite kristal yapısına sahiptirler ve genellikle geniş yasak enerji aralığına sahip olma eğilimindedirler. Wurtzite kristal yapısının birim hücresi dört atom içerir ve bunların ikisi anyon, diğer ikisi ise katyondur (Kobayashi *et al.* 1983). ZnO, CdO, ZnS, CdS, ZnSe, CdSe, ZnTe ve CdTe gibi malzemeler bu yarıiletkenlerden bazılarıdır. Bu malzemelerin çoğunda p-tipi iletkenlik elde edilmesi oldukça zordur ve bunun sebebi olarak stokiyometrinin metal bileşene doğru kayması olarak gösterilebilir (Buthzuki *et al.* 2001). Sonuç olarak bu yarıiletkenler büyütme metodundan bağımsız olarak n-tipi olarak büyürler.

Direk geçişli ZnO oda sıcaklığında 3,37 eV yasak enerji aralığına sahip bileşik bir yarıiletkendir. ZnO'nun diğer geniş yasak enerji aralıklı yarıiletkenlere göre sahip olduğu avantajlardan en önemlisi yaklaşık olarak üç kat büyük eksiton bağlanma enerjisine (60 meV) (Liang and Yoffe 1968) sahip olmasıdır. Bu da oda sıcaklığındaki termal enerjinin 25 meV olduğu düşünüldüğünde, oda sıcaklığı ve onun üzerindeki sıcaklıklarda eksitona dayalı verimli ışıma elde edilmesi anlamına gelmektedir. Ayrıca, yüksek kalitede külçe ZnO elde edilebilmesi (Cho *et al.* 2005) ve örgü parametreleri açısından GaN ile uyumlu olması (Look 2001), GaN'a dayalı teknolojilerde taban malzeme olarak kullanılmasını sağlar. Yüksek enerjili elektromanyetik radyasyona bilinen en dayanıklı yarıiletken olması da ZnO'nun uzay uygulamalarında en çok tercih edilebilecek yarıiletken olmasında önemli rol oynar (Look *et al.* 1999a).

Bu özelliklerinden dolayı yarıiletken aygıt üretiminde çok uygun bir malzeme olmasına rağmen, ZnO yarıiletkeni doğal nokta kusurların yüksek yoğunluklu sığ donor özelliği göstermesi ve akseptör durumlarını telafi etmesi sonucu, kararlı p-tipi iletkenlik elde etmek oldukça zordur. Yine de, son üç yılda bazı araştırma grupları birçok farklı büyütme tekniği ile p-tipi iletkenlik elde etmeyi başarmışlardır. Bu gelişmeler ışığında, aktif bölgesi ZnO olan LED'ler ve laser yapılarının üretilmesi mümkün hale gelmiştir. Fakat elde edilen yarıiletken p-tipi ZnO'ların genellikle düşük mobiliteli, ve düşük taşıyıcı konsantrasyonuna sahip olduğu bildirilmiştir (Tüzemen ve Gür 2007). Bu durumda kararlı p-tipi iletkenlik elde etmenin hala önemli bir problem olduğu öngörülebilir. Bu problem nokta kusurların yapısal durumlarının incelenmesi ile anlaşılabilir.

1.3. ZnO'da Nokta Kusurlar

Yarıiletkenlerde nokta kusurların malzemenin elektriksel ve optik özelliklerini oldukça fazla etkilediği bilinmektedir. Bu bağlamda, ZnO'nun aygıt üretimine uygun hale getirilmesi için büyütme sırasında oluşan doğal nokta kusurların etkilerini incelemek önemli bir çalışma alanıdır. ZnO'da nokta kusur olarak O ve Zn arayer atomları, onların boşlukları, birbirinin yerine yerleşme kusurları ve Frenkel kusurları olarak 8 tip nokta kusur söz konusudur. Bu kusurların aktivasyon enerjileri ve oluşum enerjileri üzerine birçok araştırmacı teorik çalışmalar yapmışlar ve n-tipi iletkenlikten sorumlu olan nokta kusuru incelemeye çalışmışlardır (Kohan *et al.* 2000; Lee *et al.* 2001; Oba *et al.* 2001; Zhang *et al.* 2001).

N-tipi iletkenlikten sorumlu olan baskın donor olarak genellikle oksijen boşluğu (V₀) veya çinko arayer atomu (Zn_i) gibi nokta kusurların etkin olduğu bildirilmektedir (Tüzemen *et al.* 2003; Look *et al.* 1999a, 1999b). Ayrıca, dışarıdan büyütme sırasında büyütme ortamından arındırılamayan hidrojen (H) gibi katkı atomunun sığ donor özelliği göstererek n-tipi iletkenlikten sorumlu olduğu da bildirilmektedir. Böyle farklı görüşlerin oluşmasının sebebi, bu kusurların birbirlerine çok benzer özellikler göstermesi ve birbirlerinden ayırt edilememesidir. Bu yüzden araştırmacıların bir kısmı çinko arayer atomunun (Look *et al.* 1999b), bir kısmı oksijen boşluğunun (Tüzemen *et al.* 2003) ve bir kısmı da hidrojen atomunun (Van de Walle 2001) n-tipi iletkenliğe sebep olduğunu öngörmektedirler.

ZnO'da doğal oluşan kusurlardan oluşum enerjilerine göre en düşük enerjili kusurlar, O-zengin durum göz önüne alındığında Zn boşluğu (V_{Zn}), Zn-zengin durum göz önüne alındığında ise V₀ kusurudur (Kohan *et al.* 2000; Van de Walle *et al.* 2001). V₀ kusuru donor özellik gösterirken, V_{Zn} akseptör özellik gösterir. Oluşum enerjilerinin düşük olması bu kusurların yoğunluklarının fazla olması anlamına gelmektedir (Kohan *et al.* 2000). Dolayısı ile n-tipi iletkenlikte genellikle etkin olduğu bildirilen V_0 ve Zn_i kusurları göz önüne alındığında, V_0 kusurunun oluşum enerjisinin düşük olmasından dolayı Zn_i kusurundan daha fazla miktarda bulunması beklenir. Bütün bunların ışığında V_0 'nun baskın donor olduğu ve n-tipi iletkenlikten sorumlu olduğu düşünülebilir. Fakat V_0 kusuru sığ bir donor değildir ve bu yüzden baskın donor olamayacağı öngörülmektedir. Zn_i 'nin sığ donor özelliği göstermesi baskın donorun Zn_i olduğu görüşlerini artırmaktadır. Yüksek enerjili elektron radyasyonuna maruz bırakılan ZnO numunelerinde baskın donor olarak Zn_i olduğu ve aktivasyon enerjisinin Ec-30 meV olduğu önerilmiştir (Look *et al.* 1999a, 1999b).

Ayrıca, Van de Walle *et al.* (2001) tarafından, hiçbir doğal olarak oluşan donorun yüksek yoğunluklu bir sığ donor özelliği gösteremeyeceği gibi, baskın donor olarak dışarıdan numuneye dâhil olan H gibi bir katkı atomunun olabileceğini, yoğunluk fonksiyonlu teorisine dayanan ilk prensip hesaplamaları sonucunda bildirilmektedir. H baskın donor olması şimdilik birçok araştırmacı tarafından kabul edilmektedir. Özellikle manyetik rezonans deneyleri ışığında H'nin yapıda bulunduğu tespit edilmiş ve n-tipi iletkenlikten sorumlu olduğu bildirilmiştir (Hofmann *et al.* 2002; Cox *et al.* 2001).

Büyütülen ZnO numunelerinin çoğunda büyütme metodundan bağımsız olarak enerjileri 30 ve 60 meV civarında olan karakteristik iki donor seviyesi bulunmaktadır. Bu seviyelerden ilki yapılan deneysel araştırmalar sonucunda H atomuna ait olduğu bildirilmektedir (Cox *et al.* 2001; Hoffman *et al.* 2002). Look *et al.* (2003) tarafından yapılan çalışmada, sıcaklığa bağlı Hall ölçümleri sonucunda 31 ve 61 meV aktivasyon enerjilerine sahip iki donor seviyesi tespit etmişlerdir. Malzemenin 950°C'de su buharı ile tavlanması ile sığ donorun konsantrasyonunun azaldığını gözlemişlerdir. Bununla beraber H atomu kusuruna atfedilen 30 meV'da yerleşen donor seviyesinin oda sıcaklığındaki taşıyıcı konsantrasyonunda sorumlu olmadığı ve 61 meV enerjide yerleşen kusurun serbest taşıyıcı konsantrasyonunda etkin olduğu bildirilmiştir. Ayrıca Seager and Myers (2003) tarafından, H₂ ve D₂ ortamında değişik sıcaklıklarda tavlanan ZnO numunelerinde alınan Hall ölçümleri sonucunda sığ donorun H atomu olmadığını da bildirmişlerdir.

Tüzemen *et al.* (2001), tarafından yapılan çalışmada Reactive Sputtering metodu ile Si üzerine büyütülen numunelerin iletkenliklerinin büyütme ortamındaki O₂/Ar basıncına bağlı olduğunu ve iletkenlik tiplerinin O₂/Ar basıncına bağlı olarak değiştiğini bildirmişlerdir. Bu sonuçlar ışığında baskın donorun dışardan numuneye dâhil olan bir kusur yerine fiziksel (intrinsik) bir kusur olduğunu önermişlerdir. Bu araştırmaların ışığında ZnO'da oksijen kaynaklı bozukluklar numunenin elektriksel optiksel ve kusur dağılımına etkileri olduğu bilinmektedir ve baskın donorun V_O gibi oksijen kaynaklı bir kusur olduğu öngörülebilir.

1.4. ZnO'da Aygıt Uygulamaları; Schottky Kontak

Bir metal ve yarıiletken arasındaki kontağın doğrultucu etkisi bu konuda Schottky'nin değerli çalışmalarından dolayı Schottky kontak olarak adlandırılmaktadır. Schottky diyot p-n ekleminden farklı olarak tek tip taşıyıcı yani çoğunluk taşıyıcılarla çalışmaktadır. Azınlık taşıyıcıların bulunmamasına karşılık gelen bu durumda, bir Schottky diyotun depolanmış yük etkisi altında olmaması anlamına gelir ki; bu da Schottky kontakların yüksek hız gerektiren diyot uygulamalarında tercih edilmelerini sağlar. Ayrıca MESFET, MOSFET gibi elektronik yarıiletken aygıtların üretilebilmesi için Schottky kontaklar önemli bir yer tutar. Bununla birlikte, kapasitans ölçümleri ile yarıiletkenlerdeki kusur merkezlerinin incelenmesi anlamında da Schottky kontakların gerekli olması nedeniyle günümüz teknolojisinde metal-yarıiletken kontaklar oldukça büyük bir önem teşkil etmektedirler.

Metal-yarıiletken kontakların doğrultucu aktivitesini anlamaya ilişkin ilk adım Schottky, Störmer ve Waibel tarafından kontaktan akım geçtiği zaman potansiyel düşmesini dolayısıyla bir potansiyel engelinin varlığını göstermeleriyle 1931 yılında anlaşılmıştır (Rhoderick and Williams 1988). 1938 yılında Schottky ve Mott (birbirlerinden bağımsız bir şekilde) doğrultucu etkinin elektronların potansiyel engelini sürüklenme ve difüzyon gibi normal işlemlerle, aştıkları varsayımını yaparak anlaşılabileceğine dikkat çekmişlerdir. Mott'a göre potansiyel engeli metal ile yarıiletkenin iş fonksiyonları arasındaki farktan dolayı artmaktaydı. Buna zıt bir şekilde Schottky, engel bölgesinin sabit yoğunluklu yüklü katkı atomları içerdiğini ve dolayısıyla elektrik alanın lineer olarak arttığını ve elektrostatik potansiyelin dördüncü dereceden arttığı varsayımını Poisson denklemlerini dikkate alarak yaptı (Rhoderick and Williams 1988).

ZnO kullanılarak ilk Schottky diyot, 1965 yılında Mead tarafından yapılmıştır (Mead 1965). Bunun ardından 1,05 gibi çok düşük idealite faktörüne sahip Schottky diyot Neville and Mead (1970) tarafından Au ve Pd metali kullanılarak elde edilmiştir. ZnO içeren Schottky diyotların engel yükseklikleri genel olarak metalin iş fonksiyonundan bağımsız ve Schottky-Mott modeline göre beklenenden daha düşük olduğu görülmektedir. Bununla beraber, ZnO ile Au, Ag, Pd gibi daha az reaktif metaller kullanılarak üretilen Schottky diyotlar nispeten daha büyük engel yüksekliği oluşturmaktadır. Literatürde elde edilen engel yükseklikleri genellikle 0,6-0,8 eV arasındadır ve Ag ile Pt metali kullanılarak yapılan Schottky diyotlar sırasıyla ~0,84 ve 0,89 eV gibi daha büyük engel yüksekliğine sahiptir (Liang et al. 2001; Sheng et al. 2002; Polyakov et al. 2003; Coppa et al. 2003; Yuan et al. 2004; von Wenckstern et al. 2004; Kim et al. 2005). Yukarıda verilen literatürdeki çalışmalara benzer olarak Ag metali kullanarak ürettiğimiz Ag/n-ZnO Schottky diyotunun da engel yüksekliği ve idealite faktörü değerleri sırasıyla 0,82 eV ve 1,55 olarak elde edilmiştir (Gür et al. 2007). Diyotun sıcaklıkla karakteristiklerini ve akım taşıma mekanizmaları hakkında bilgi edinmek üzere gerçekleştirdiğimiz sıcaklığa bağlı akım voltaj ölçümleriyle 440 K sıcaklığına kadar diyotun nispeten kararlı bir yapıda olduğunu gözlemledik.

Bu çalışma, reaktif saçtırma metodu ile farklı O₂/Ar oranlarında büyütülmüş ZnO ince filmlerinin optik karakterizasyonunu, mümkün aygıt üretimini ve elektriksel kusur karakterizasyonunu içermektedir. Birinci bölümünde geniş yasak enerji aralıklı yarıiletkenlerin önemi, bu yarıiletkenlerden birisi olan ZnO yarıiletkeninin genel

özellikleri, noktasal kusurların ve Schottky kontaklar hakkında literatür taramasından oluşan bir giriş bulunmaktadır. İkinci bölümünde ise bir yarıiletkenin optik karakterizasyonun da önemli yer tutan eksitonlar ve eksiton geçişleri, bunun yanında ışımalı ve ışımasız geçişler, nokta kusurlar ve derin seviye kusurları konuları teorik olarak anlatılmıştır. Üçüncü bölümde ise bu çalışmada kullanılan filmlerin büyütme tekniği, numunelerin ölçümler için hazırlanması ve ölçümlerde kullanılan deney sistemleri ve bunun yanında ölçümlerden hangi parametrelerin nasıl elde edileceği hakkında bilgiler verilmiştir. Dördüncü bölüm araştırma ve bulgular kısmıdır ve elde edilen ölçümlerin sonuçları grafikler halinde verilmiştir. Beşinci bölümde farklı O₂/Ar oranlarında büyütülmüş filmlerin X-ışını kırınımı, optik soğurma ve fotolüminesans ile birlikte yapılan Schottky diyot çalışması sonuçları değerlendirilmiştir. Malzemelerin en iyi optik karakterizasyona hangi büyüme şartlarında sahip olabileceği sıcaklığa bağlı soğurma ve fotolüminesans ölçümleriyle belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun yanında vakumda tavlama işlemi ile filmlerin optik karakteristikleri iyileştirilmeye çalışılmış ve buna uygun olarak bir tavlama işlemi önerilmiştir. Ayrıca literatürle kıyaslandığında oldukça iyi karakteristiklere sahip bir Schottky diyot üretilmiş ve yüksek sıcaklıklarda farklı bir akım mekanizmasının diyotta etkin olduğu gösterilmiştir. Nokta kusur karakterizasyonu, DLTS ölçümün yapılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Son bölümde ise yararlanılan kaynaklar verilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Yarıiletkenlerde Optik İşlemler

2.1.1. Elektron-hol oluşumu ve rekombinasyonu

Bütün optoelektronik aygıtların çalışması, elektron-hol çifti oluşumuna veya yok olmasına (rekombinasyon) dayanır. Çift oluşumu, elektronun enerji bakımından valans bandından iletkenlik bandına çıkarılmasıyla olur. Prensip olarak, yarıiletkene gelen herhangi bir enerjili parçacık, valans bandında bulunan bir elektrona en az yasak enerji aralığı kadar bir enerji aktarırsa çift oluşacaktır. Örgüdeki bağlanmaya göre bu durum kovalent bağın kırılması anlamına gelir. Elektron-hol çifti oluşturmanın en basit yolu yarıiletkeni aydınlatmaktır. Yeterli enerjiye sahip fotonlar soğurulur ve valans bandındaki elektronlara bu enerjinin aktarılmasıyla elektronları iletkenlik bandına çıkarır. Bu işlem soğurma olarak adlandırılır. Bunun tersi olan işlem, yani elektron-hol rekombinasyonu çiftin fazla enerjisini bırakmasıyla ilişkilidir. Rekombinasyon ışımalı veya ışımasız olabilir. Işımasız geçişte rekombinasyondan dolayı fazla enerji genellikle fononlara aktarılır ve ısı olarak açığa çıkar. Işımalı geçişte ise fazla enerji genellikle bant aralığına eşit enerjiye sahip foton olarak açığa çıkar. Bu bir ışık yayınlama işlemidir ve elektron-hol çiftinin üretilme metoduna göre sınıflandırılır. Fotolüminesans foton gönderilerek üretilen elektron-hol çiftinin ışımalı rekombinasyonun içerir. Kathado-lüminesans elektron bombardımanı ile üretilen elektron-hol çiftinin ışımalı rekombinasyon işlemidir. Elektrolüminesans p-n eklemi veya benzer bir aygıtta elektrik alan ile ışımalı rekombinasyon işlemidir.

Dengedeki bir yarıiletkende (fotona maruz kalmamış veya elektron enjeksiyonu olmayan durum) taşıyıcı yoğunluğu Fermi-Dirac veya Boltzman istatistikleri ile dengedeki Fermi seviyesinden hesaplanabilir. Fazla taşıyıcılar yukarıdaki tekniklerden biriyle üretildiği zaman dengede olmayan durum söz konusudur ve artık Fermi seviyesi kavramı quasi Fermi seviyesi ile ifade edilir;

$$f_n(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - E_{fn})/kT]} \Rightarrow \quad \text{elektronlar için denge dışı dağılım}$$
(2.1)

$$f_p(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - E_{fp})/kT]} \Rightarrow \text{ holler için denge dışı dağılım}$$
(2.2)

Bu dağılım fonksiyonlarında E_{fn} ve E_{fp} elektron ve hol için sırasıyla quasi Fermi seviyesini tanımlar. Fazla taşıyıcıları üreten uyarma etkisi ortadan kalkınca $E_{fp} = E_{fn} = E_f$ olur. E_{fn} ile E_{fp} arasındaki fark dengeden sapmanın bir ölçüsüdür.

$$f_n(E) \cong \exp[(E_{fn} - E)/kT] \Rightarrow$$
 dejenere olmamış durum için denge istatistiği (2.3)

$$f_p(E) \cong \exp[(E - E_{fp})/kT]$$
(2.4)

Denge dışı taşıyıcı yoğunluğu

$$n = N_c \exp[(E_{fn} - E_c)/kT], p = N_v \exp[(E_v - E_{fp})/kT]$$
(2.5)

olarak tanımlanır.

Quasi Fermi seviyesi kavramı bir yarıiletkende pozisyonunun fonksiyonu olarak taşıyıcı konsantrasyonunun değişimini hesaba katma anlamını sağladığı için oldukça faydalıdır. Doğru beslem altındaki bir p-n ekleminde deplasyon bölgesinde yüksek yoğunlukta fazla taşıyıcı bulunur ve bunlar her iki bölgeye sürüklenirler. Bu taşıyıcıların konsantrasyonu uygun yarı-fermi seviyesi tarafından belirlenir. Bir eklem laseri popülasyon tersinimi üretmek için bu tip bir doğru beslemde çalıştırılır. Basit bir örnek olarak; denge elektron yoğunluğu $n_0=N_D$ olan bir n-tipi yarıiletken farz edelim ve bant aralığından daha yüksek bir ışık ile aydınlatıldığında Δn elektron hol çifti G üretim oranı ile oluşturulur. Denge dışı elektron ve hol konsantrasyonu $n=\Delta n+n_0$ ve $p=\Delta n+n_i^2/n_0$ olarak tanımlanır.

Bir yarıiletkende üretilen fazla taşıyıcılar sonunda rekombinasyona uğrarlar. Aslında, denge durumunda rekombinasyon oranı üretim oranına eşit olmalıdır (G=R). Yasak enerji aralığı boyunca taşıyıcıların geçişlerini içeren üretim ve rekombinasyon işlemleri direk ve direk olmayan bant yapısına sahip yarıiletkenlerde farklıdır. Direk bant geçişli bir yarıiletkende valans bandı maksimumu ve iletkenlik bandı minimumu zon merkezi (k=0)'da bulunur. Dolayısıyla elektronun yukarı veya aşağı geçişlerinde momentum değişimi veya bir fonon içermez. Sonuç olarak GaAs gibi bir yarıiletkende elektron iletkenlik bandına foton soğurarak çıkarılır. Bu elektronun çok kısa bir süre bu bantta kalacak ve yasak enerji aralığına eşit bir foton yayınlayarak valans bandına geçerek rekombinasyon işlemini gerçekleştirecektir. Dolayısı ile ışımalı rekombinasyon ihtimali direk geçişli bant yapısına sahip yarıiletkenlerde çok yüksektir.

Direk geçişli bant yapısına sahip olmayan yarıiletkenlerde bu işlemler çok farklıdır. İletkenlik bandı minimumu k=0'da olmadığı için aşağı veya yukarı geçişler momentum değişimi dolayısıyla fonon içerir. Sonuç olarak, iletkenlik bandı minimumunda bulunan bir elektron ve k=0'da bulunan bir hol ile doğru enerjili bir fonon ve uygun momentum sağlamadan rekombinasyona uğrayamaz. Alta geçişler fonon yayınımı ve soğurması yardım eder. Doğru fonon çarpışması olması için iletkenlik bandında elektronun kalma zamanı artar.



Şekil 2.1. Bantdan banda soğurma ve rekombinasyon işlemleri **a**) Direk geçişli bir yarıiletken için 1 ile gösterilen işlem $\hbar w$ foton enerjisine sahip bir fotonun soğurulmasıyla iletkenlik bandına çıkan elektronu 2 ile gösterilen işlem ise iletkenlik bandında bulunan elektronun $\hbar w$ enerjisi salarak rekombinasyonunu gösterir **b**) direk geçişli bant yapısına sahip olmayan bir yarıiletkende soğurma işlemini göstermektedir. İşlem momentum korunumunu içerir. Ok yönleri ters çevrilirse iletkenlik bandında bulunan bir elektronun rekombinasyon işlemini gösterir.

Hiçbir yarıiletken kristal ideal olmadığı için, örgüde katkı atomları ve kusurlar gibi tuzak veya rekombinasyon merkezleri vardır. Elektron veya holün bu tip kusurlardan dolayı ışımasız rekombinasyona uğraması normaldir ve fazla enerji örgüye ısı olarak aktarılır. Si, Ge veya GaP gibi direk yasak enerji aralığına sahip olmayan bant yapılı malzemelerde ışımasız işlemler ışımalı rekombinasyon ihtimalini azaltır. Bu yarıiletkenler genellikle LED veya laserler gibi ışık kaynakları için uygun değildirler (Bhattacharya 1996).

2.1.2. Işımalı ve ışımasız geçişler

Optik uyarma ve enjeksiyonu ile sürekli taşıyıcı üretimi ile yarı denge durumu oluşturulur. Elektron veya holler çiftler halinde üretilir ve yok olurlar ve enjeksiyon seviyesine bağlı olarak denge durumunda fazla taşıyıcı yoğunluğu $\Delta n = \Delta p$ kristalde kurulur. Bu eşitlik aynı zamanda toplam yük nötralliği için geçerlidir. Uyarma kaynağı kapatıldığında fazla taşıyıcılar denge değerleri olan n₀ ve p₀ değerlerine geri dönerler. Fazla taşıyıcıların yok olması genellikle zamanla eksponansiyel olarak gerçekleşir; n=n₀+ $\Delta n \exp(-1/\tau)$ (2.6)

Burada τ fazla taşıyıcıların yaşama zamanıdır. Yaşama zamanı iç ve dış parametrelerin kombinasyonuna bağlıdır. Yarıiletkenin yüzeyine bağlı olarak, yüzey durumlarının yoğunluğuna bağlı olan yüzey rekombinasyon bileşeni çok güçlü olabilir. Genel olarak fazla taşıyıcıların ışımalı veya ışımasız rekombinasyonu ile fazla enerjinin fonon veya foton olarak açığa çıkmasıyla yok olur. Işımasız rekombinasyon genellikle yüzeyde, kusurlar ve tuzaklarda gerçekleşir ve malzemenin ışıma verimini azaltır. Sonuç olarak toplam yaşama zamanı

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}$$
(2.7)

 τ_r ışımalı rekombinasyonun yaşama zamanını verirken, τ_{nr} ışımasız rekombinasyonun yaşama zamanını verir ve toplam rekombinasyon oranı

$$R_{toplam} = R_r + R_{nr} = R_{sp} \tag{2.8}$$

Burada R_{sn} kendiliğinden rekombinasyon oranı olarak tanımlanır. Ayrıca

$$\eta = \frac{R_r}{(R_r + R_{nr})}$$
(2.9)

ışımalı rekombinasyon kuantum verimi olarak yukarıdaki denklemdeki gibi tanımlanır. Eksponansiyel yok olma işlemi

$$\tau_{r} = \Delta n / R_{r}, \tau_{nr} = \Delta n / R_{nr}, \eta_{r} = \frac{1}{(1 + \tau_{r} / \tau_{nr})}$$
(2.10)

ile verilir. Sonuç olarak ışımalı rekombinasyon olayının kuantum verimi yukarıdaki denklemdeki gibi ifade edilir.



Şekil 2.2. ışımasız rekombinasyon **a**) rekombinasyon merkezi **b**) elektron tuzağı **c**) hol tuzağı. Her bir durumda fazla enerji tek yada birkaç fonona harcanır

Yüksek kuantum verimine ulaşmak için τ_r / τ_{nr} olabildiğince küçük olmalıdır veya τ_{nr} olabildiğince yüksek olmalıdır. τ_{nr} değeri kusurların özellikleri ile kontrol edilir. Bant içinde yer alan bu seviyelerde rekombinasyona uğrayan taşıyıcılar sonucunda açığa çıkan fazla enerji fononlara harcanır. Diğer bir ışımasız işlem ise Auger rekombinasyonudur (Bhattacharya 1996).

2.1.2.a. Banttan banda rekombinasyon

En basit taşıyıcı rekombinasyonu işlemi banttan banda gerçekleşen rekombinasyondur ve oranı momentum korunumu olmadan

$$R_{sp} = B_r np \tag{2.11}$$

ile verilir. Burada B_r banttan banda rekombinasyon oranı olarak adlandırılır (cm³s⁻¹). B_r 'nin değeri yarıiletkenin yasak enerji aralığına ve direk veya direk olmayan geçişli bant yapısına sahip olmasına bağlı olarak değişir. Direk yasak enerji aralığına sahip olan yarıiletkenlerde B_r 10⁻¹¹ ile 10⁻⁹ arasında değişir ve direk olmayan geçişli yarıiletkenlerde ise 10⁻¹⁵ ile 10⁻¹³ cm³s⁻¹ arasında değişir. B_r geçiş ihtimali (P) ile orantılıdır. Denge ve fazla taşıyıcı yoğunlukları açısından

$$R_{sp} = B_r (n_0 + \Delta n)(p_0 + \Delta p) \qquad \Delta n = \Delta p \tag{2.12}$$

Fazla taşıyıcılar kendiliğinden ışımalı rekombinasyon oranı

$$R_{sp} = \frac{\Delta n}{\tau_r}$$
 ve dolayısıyla $R_{sp} = R_{sp}^{0} + R_{sp}^{ex} \rightarrow R_{sp}^{0} = B_r n_0 p_0$ olarak açıklanabilir ve

 R_{sp} burada termal dengedeki kendiliğinden emisyon oranıdır.

$$R_{sp} = B_r [n_0 p_0 + \Delta n (n_0 + p_0) + (\Delta n)^2]$$

$$R_{sp}^{ex} = B_r \Delta n [n_0 + p_0 + \Delta n]$$

$$\tau_r = \frac{1}{B_r (n_0 + p_0 + \Delta n)}$$
(2.13)

• $\Delta n \gg n_0$, p_0 olduğu zaman laser'in çalışmasına karşılık gelir ve $\tau_r \cong \frac{1}{\Delta nB_r}$ olur. Bu denklem $\Delta n \le 10^{18}$ cm⁻³ değerleri için geçerlidir.

• $\Delta n < n_0, p_0$ düşük enjeksiyon durumuna karşılık gelir ve $\tau_r \cong \frac{1}{B_r}(n_0 + p_0)$, asal yarıiletken için ise $\tau_r \cong \frac{1}{2B_r}n_i$

• Δn 'nin daha büyük değerleri için $\tau_r \cong \tau_0$ 'dır ve genellikle herhangi bir malzeme için sabittir (GaAs için $\tau_r \cong 0, 5ns$) (Bhattacharya 1996).

2.1.3. Eksiton kavramı

Bir yarıiletken ya da yalıtkan içinde bantlar arası geçişle bir fotonun soğurulması iletkenlik bandında bir elektron ve valans bandında bir hol meydana getirir. Uzayda aynı noktada oluşturulan zıt yüklü parçacıklar karşılıklı Coulomb etkileşmesi ile birbirlerini çekerler. Bu çekici etkileşme elektron-hol çiftinin oluşumuyla sonuçlanır ve bu nedenle optik geçişlerdeki oranda artar. Bununda ötesinde elverişli koşulların

sağlandığı durumda bağlı bir elektron hol çifti de oluşturulabilir. Bu nötr bağlı çifte eksiton denir. En basit şekilde eksiton birbiri etrafında sabit yörüngede hareket eden elektron ve hol ile bir pozitronyum atomuna benzer küçük hidrojenik sistem olarak düşünülebilir. Eksitonlar çoğu kristal yapıda gözlenirler. İki temel tipi vardır. Bunlar;

. Serbest eksiton olarak da adlandırılan Wannier-Mott eksitonlar

. Sıkı bağlı eksiton olarak da adlandırılan Frenkel eksitonlar

Frenkel eksitonları yalıtkan kristallerde ve moleküler kristallerde bulunurken Wannier-Mott eksitonları başlıca yarıiletkenlerde gözlenir.

Eksitonun iki genel durumu Şekil 2.3'de şematik olarak gösterilir. Şekiller bir kristal içinde birbiri etrafında yörüngesel hareket yapan elektron ve holü gösterir. Wannier-Mott tipi eksitonlar birçok atomu çevreleyen büyük bir yarıçapa sahiptir ve kristal içinde özgürce hareket edebildiklerinden dolayı serbest eksiton olarak da adlandırılırlar. Frenkel eksitonları birim hücrenin büyüklüğü ile mukayese edilebilecek kadar küçük yarıçapa sahiptirler. Bu atom veya moleküllere sıkı bağlı olarak sınırladığından dolayı sıkı bağlı eksitonlar olarak da adlandırılırlar. Sıkı bağlı eksitonlar serbest eksitonlardan daha az hareketlidirler ve kristal içerisinde bir atomdan diğerine geçerek hareket edebilirler.





Kararlı eksitonlar sadece çekici potansiyelin, eksitonu fononlara karşı çarpışmasına engel olmaya yeterli olduğunda oluşacaktır. T sıcaklığında termal olarak uyarılan fononun maksimum enerjisi yaklaşık olarak k_BT olduğu için (, bu durum eksitonun bağlanma enerjisi k_BT den daha büyük olduğunda sağlanacaktır. Wannier-Mott eksitonu (serbest eksiton) büyük yarıçaplarına uygun olarak aşağı yukarı 0,01 eV değerinde küçük bağlanma enerjisine sahiptir. Oda sıcaklığında k_BT \approx 0,025 eV olduğundan dolayı eksitonlar birçok maddede düşük sıcaklıklarda kolayca gözlenirler. Diğer taraftan Frenkel eksitonları (sıkı bağlı eksiton) oda sıcaklığında onları sabit yapan 0,1-1 eV civarındaki daha büyük bağlanma enerjilerine sahiplerdir (Fox 2001).

2.1.3.a. Serbest Eksitonlar

Serbest eksitonda elektron ve holün arasındaki mesafe Şekil 2.3.a'da gösterildiği gibi atomik mesafeden çok daha büyüktür. Bu Wannier eksitonunun etkin bir tanımıdır ve zayıf bağlı elektron-hol çiftine serbest eksiton denmesinin ne anlama geldiğini daha doğru bir şekilde açıklar. Elektron ve hol arasındaki mesafe çok fazla olduğundan dolayı, elektron ve hol arasındaki atomların ayrıntılı yapıları üzerinden ortalamalarının alınması iyi bir yaklaşımdır. Ayrıca parçacıkların sabit bir dielektrik ortamda madde içinde hareket ettiklerini düşünülmesi de iyi bir yaklaşım olacaktır. O zaman pozitronyuma benzer hidrojenik sistemde olduğu gibi serbest eksitonu modelleyebiliriz.

Hidrojenik atomların hareketinin, kütle merkezinin hareketine ve göreceli hareket olarak ayrıldığı bilinmektedir. Göreceli hareket iç yapıyı belirlerken kütle merkezinin hareketi bir bütün olarak atomun kinetik enerjisini tanımlar. Bağlı durumların enerjileri göreceli hareket için Schrödinger eşitliğinin öz değer fonksiyonları bulunarak veya varyasyon metodu gibi yaklaşım teknikleri kullanılarak belirlenebilir. Bununla birlikte esas sonuçlar Bohr modeli kullanılarak açıklanır ve bu yöntem burada kullanılacak olan yöntemdir. Bohr modelinin eksitonlar üzerindeki uygulamalarında elektron ve holün yüksek dielektrik sabitli bir ortam boyunca hareket ettiği gerçeğini dikkate almalıyız. μ indirgenmiş kütlenin bir hidrojen atomunda elektron proton sistemi uygulamalarındaki 0,995 m₀ değeri yerine $1/\mu=1/m_e^*+1/m_h^*$ gibi olacağına dikkat edilmelidir. Bu iki nitelik ile Bohr modelinin standart sonuçlarını kullanabiliriz. Bağlı durumlar baş kuantum sayısı n ile karakterize edilirler. İyonizasyon sınırında n. seviyenin enerjisi;

$$E(n) = -\frac{\mu}{m_0} \frac{1}{\varepsilon_r^2} \frac{R_H}{n^2} = -\frac{R_X}{n^2}$$
(2.14.a)

ile verilir. R_H hidrojen atomunun Rydberg sabitidir (13,6 eV)

$$R_X = \left(\frac{\mu}{m_0 \varepsilon_r^2}\right) R_H \tag{2.14.b}$$

Buradaki R_X niceliği eksiton Rydberg sabitidir. Elektron hol yörüngesinin yarıçapı

$$r_n = \frac{m_0}{\mu} \varepsilon_r n^2 a_H = n^2 a_X \tag{2.15}$$

ile verilir. Hidrojen atomunun Bohr yarıçapı a_H' dır (5,29x10⁻¹¹ m) ve $a_X = \left(\frac{m_0 \varepsilon_r}{\mu}\right) a_H$

eksiton Bohr yarıçapıdır. 2.14.a ve 2.14.b eşitlikleri en büyük bağlanma enerjisine ve en küçük yarıçapa sahip n=1 durumunu gösterir, n>1 olduğu durumlar daha zayıf bağlıdır ve daha yüksek yarıçapa sahiptir.

Direk bant yapısına sahip III-V ve II-VI yarıiletkenlerin bazıları için eksiton Rydberg sabiti ve Bohr yarıçapları Çizelge 2.1 de listelenmiştir. Bu tabloda ki verilerden genel bir nokta hemen dikkati çekmektedir ve bu yasak enerji aralığı artarken R_x 'in artmaya ve a_x 'in de azalmaya meyilli olmasıdır. Bu bant aralığının artmasıyla, ε_r 'nin azalmaya ve μ 'nün artmaya meyilli olması gerçeği ile açıklanır. 2.14.a ve 2.14.b eşitliklerinden bunun eksitonun bağlanma enerjisinde bir artışa ve yarıçapta bir azalmaya sebep olduğunu görürüz. Bant aralıkları 5 eV'dan daha büyük olan yalıtkanlarda, a_x birim hücrenin büyüklüğü ile mukayese edilebilir ve Wannier modeli artık geçerli değildir. Farklı bir durumda serbest eksiton etkilerini gözlemenin zor olduğu InSb gibi dar bant aralıklı yarıiletkenlerde R_x çok küçüktür. Bu nedenle serbest eksiton davranışları 1-3 eV
arasında	değişen	orta	büyüklükteki	bant	aralıklı	yarıiletkenlerde	daha i	iyi g	gözlenir	(Fox
2001).										

Kristal	E _g (eV)	R _x (meV)	a _x (nm)
GaN	3,5	23	3,1
ZnSe	2,8	20	4,5
CdS	2,6	28	2,7
ZnTe	2,4	13	5,5
CdSe	1,8	15	5,4
CdTe	1,6	12	6,7
GaAs	1,5	4,2	13
InP	1,4	4,8	12
GaSb	0,8	2,0	23
InSb	0,2	(0,4)	(100)

Çizelge 2.1. Birkaç direk bant aralıklı III-V ve II-VI bileşik yarıiletkenleri için hesaplanan serbest eksitonun Rydberg sabiti ve Bohr yarıçapı

2.1.3.b. Eksiton Soğurması

Serbest eksitonlar GaAs gibi direk bant aralıklı yarıiletkenlerde belirgin bir biçimde gözlenirler.¹ Eksitonlar valans ve iletkenlik bantları arasındaki direk optik geçişler boyunca oluşturulur. Böylece aynı k vektörüne sahip bir elektron hol çifti oluşur.

 E_g : Yasak enerji aralığı, R_x : Denk. 4.1 deki eksiton Rydberg sabiti a_x : Denk.4.2 deki eksiton Bohr yarıçapı. InSb için parantez içerisinde gösterilen değerler deneysel olarak doğrulanmamıştır.

¹Serbest eksitonlar silikon ve germanyum gibi indirek yarıiletkenlerin temel bant kenarı yanında da gözlenebilir. Elektron ve hol farklı k vektörlerine sahip olduklarından indirek eksitonları tanımlamak daha zordur. İletkenlik bandının minumumundaki elektron büyük bir k vektörüne sahip olmasına rağmen V_e=0 olduğundan dolayı V_e=V_h şartı sağlanır. Deneysel sonuçlar silikon ve germanyumdaki serbest eksitonların bağlanma enerjilerini yaklaşık 14 meV ve 4 meV olarak verir. Bu değerler Çizelge 4.1 de gösterilen direk bant aralıklı yarıiletkenlerin genel değerlerinin biraz üzerindedir. Bu durum Γ-noktasıyla karşılaştırıldığında zone kenarında elektron kütlesinin daha yüksek olmasından kaynaklanır. İndirek geçişlerin ihtimaliyeti azaltılmış olduğundan indirek eksitonların soğurmasını gözlemek zordur.

Eksitonlar sadece elektron ve hol grup hızları V_e ve V_h aynı olduğunda meydana gelebilirler. Bu elektron ve hollerin bağlı bir çift olarak birlikte hareket edebilmesi için gerekli bir şarttır. Bant içindeki bir elektronun grup hızı

$$V_g = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k}$$
(2.16)

ile verilir. Bu $V_e=V_h$ şartının sadece eğer iletkenlik ve valans bantlarının eğimleri geçişin gerçekleştiği Brillouin bölgesi noktalarında aynı olması durumunda yerine getirilebileceği anlamına gelir. Tüm bantlar zone merkezinde sıfır eğime sahiplerdir. Bu nedenle k=0'da direk geçiş boyunca eksitonlar oluşabilir. Direk bant aralıklı bir yarıiletkende bu geçişlerde foton enerjisi Eg'ye karşılık gelir. Bu nedenle temel bant aralığının yakınlarındaki spektral bölge içinde güçlü eksiton etkilerini gözlemeyi bekleriz.

k=0'da direk geçişle üretilen eksitonun enerjisi elektron hol çiftinin oluşması için gerekli enerjiye (Eg) eşittir ve 2.14.a eşitliği ile verilen bağlanma enerjisinden Coulomb etkileşmesinden dolayı bir miktar azdır. Bu nedenle eksiton enerjisi

$$E_{n} = E_{g} - \frac{R_{\chi}}{n^{2}}$$
(2.17)

ile verilecektir. Foton enerjisi E_n ye eşit olduğu zaman eksitonlar oluşturulabilir. Serbest elektron hol çiftiyle karşılaştırıldığında eksiton durumlarının oluşması enerji bakımından daha elverişli olduğundan eksitonların oluşma ihtimaliyetinin artması beklenir. Bu nedenle E_n ye eşit enerji seviyelerinde güçlü optik soğurma gözlenmesi beklenir. Bu temel bant aralığının hemen aşağısındaki enerjilerde optik spektrumlar içinde gözlenecektir. Bu durum bant spektrumu Şekil 2.4'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Eksitonik etkiler içeren direk bant aralıklı yarıiletkenler için bant diyagramı gösterimi

Serbest eksitonlar sadece çok saf numunelerin soğurma spektrumunda gözlenebilir. Bu durum serbest elektron ve holleri serbest bırakan kusurların eksiton oluşması sağlayan Coulomb etkileşmesini perdeleyen bir etkiden dolayıdır ve sonuçta bağlanma kuvvetleri güçlü bir şekilde azaltılır. Bu nedenle genellikle eksitonik etkiler serbest taşıyıcı yoğunluğu çok yüksek olduğu için katkılanmış yarıiletkenlerde ve metallerde gözlenmez (Fox 2001).

2.1.3.c. Frenkel Eksitonları

Denklem 2.14.a ve 2.14.b ile sonuçlanan serbest eksiton modelinde tahmin edilen yarıçap atomlar arası mesafe ile karşılaştırılabilir olduğunda bozulur. Bu durum küçük dielektrik sabitli geniş yasak enerji aralığına ve büyük etkin kütleye sahip malzemelerde meydana gelir. Bu malzemelerde Wannier eksitonları yerine Frenkel eksitonlarını gözleriz.

Frenkel eksitonları Şekil 2.3 (b)'de gösterildiği gibi üretildikleri atom yerinde konumlanırlar. Dolayısı ile eksitonlar konumları belirlenmiş her bir atom veya molekülün uyarılmış durumları olarak düşünülebilir. Bunlar çok küçük yarıçapa ve büyük bağlanma enerjisine (tipik olarak 0.1eV'dan birkaç eV'ye kadar) sahiptirler.

Bunun anlamı Frenkel eksitonlarının oda sıcaklığında genellikle kararlı olmalarıdır. Eksitonlar kristal boyunca bir atom yerinden diğerine spin uyarılmasıyla kristal boyunca hareket eden magnon dalgaları ile aynı yolla hareket ederler.

Frenkel eksitonlarının teorik yaklaşımı katıhal fiziğinden daha çok atomik ve moleküler fiziğe çok benzer. Serbest eksitonlar için denklem 2.14.a ve 2.14.b ile sonuçlanan benzer bir model yoktur. Eksiton enerjilerinin hesaplanması genellikle üretilen eksitonların atomik veya moleküler durumlara benzerliğini açıklamak için sıkı bağ yaklaşımını takip eder. Hesaplama daha sonra eksitonlar arasındaki birleşme (çift oluşturma) tarafından karmaşıklaşır ve kristal yapı genellikle çok güçlüdür. Bu durum kendini tuzaklama etkisi ile sonuçlanır. Ayrıca eksiton dalga fonksiyonunun konumlanmasına sebep olur. Frenkel eksitonları birçok organik ve inorganik malzemede gözlenirler. Geniş bir şekilde çalışılan kristallerin bazılarının özellikleri aşağıda kısaca açıklanmıştır.

2.1.3.d. Özet

• Eksitonlar birbirleri arasındaki karşılıklı Coulomb etkileşimi tarafından kararlı bir yörüngede birbirlerine bağlı elektron-hol çiftleridir.

• İki çeşit eksiton vardır. Wannier (serbest) eksitonları büyük yarıçapa sahiptir ve kristal içerisinde serbetçe hareket edebilirler. Frenkel (sıkıca bağlı) eksitonları özel atomlar yerinde konumlanmışlardır.

• Serbest eksitonların özellikleri hidrojen tipi atomlar gibi davranarak hesaplanabilir. Bağlanma enerjisi ve yarıçap sırasıyla denklem 2.14.a ve 2.14.b ile verilir.

- Serbest eksitonlar yarıiletkenlerde hemen E_g 'nin altındaki foton enerjilerinde gözlenirler. Bunlar oldukça küçük bağlanma enerjisine sahiptirler ve en iyi şekilde düşük sıcaklıklarda gözlenirler. Serbest eksitonlar elektrik alan ile kolayca iyonize olurlar.
- Serbest eksitonlar birbirleriyle etkileşebilirler ve yüksek yoğunlukta eksiton-eksiton etkileşmesinden dolayı çok farklı özellikler gösterirler.

• Frenkel eksitonları çok küçük yarıçapa ve büyük bağlanma enerjisine sahiptirler. Bunlar yalıtkan kristallerde ve moleküler malzemelerde oda sıcaklığında kolayca gözlenirler. Katı halde gözlenen eksitonlar ile her bir atomlar veya molekülün uyarılmış seviyeleri arasında güçlü bir benzerlik söz konusudur (Fox 2001).

2.1.4. Bant kenarı ışımalı geçişler

2.1.4.a. Eksiton soğurmasından dolayı ışımalı geçişler

Bant aralığına yakın enerjilere sahip fotonun soğurulması ile üretilen elektron ve hol eksiton oluşturmak için birleşebilir. Elektron-hol çiftinin rekombinasyonu emisyon spektrumunda keskin ve dar bir pik ile sonuçlanır. Yayınlanan fotonun enerjisi $\hbar w = E_g - E_{ex}$ (2.18)

 E_{ex} burada kuantize olmuş bir terimdir. Diğer bir değişle çok saf kristallerde taban durumuna ve daha yüksek durumlara karşılık gelen emisyon çizgileri görülebilir.

Yarıiletkenlerde katkı atomları, donorlar ve akseptörler bulunur. Serbest eksiton katkı atomu ile birleşerek bağlı eksitonları oluşturur. Bağlı eksitonlar, serbest eksitondan düşük foton enerjilerinde keskin pikler oluşturur. Ayrıca bağlı eksitonların çizgi genişliği serbest eksitonların çizgi genişliğinden yaklaşık 10 kat daha düşüktür. Yariletkenlerin çoğunda serbest ve bağlı eksiton, emisyon spektrumunda simültane olarak gözlenir (Bhattacharya 1996).

2.1.4.b. Banttan banda rekombinasyon

Malzemenin sıcaklığı $k_BT > E_{ek}$ olması için yeterince büyükse veya yarıiletkende eksitonları ayırmak için bölgesel alan oluşturacak yeterli sayıda serbest taşıyıcı varsa, foton yardımıyla üretilen taşıyıcıların çoğu bantlarda ayrı ayrı elektron ve hol olarak bulunurlar. Bu serbest taşıyıcıların çoğu ortalama bir hayat süresince yaşar ve

sonrasında ışımalı olarak rekombinasyona uğrarlar. Direk yasak enerji aralıklı yarıiletkenlerde bu işlem soğurma işlemini tamamlayıcısıdır ve elektronlar hollerle momentum korunumuyla birleşirler. Emisyon pikinin enerji pozisyonu sıcaklığa ve uyarmanın şiddetine bağlıdır. Düşük sıcaklıklarda ve düşük uyarma şiddetinde rekombinasyon $\hbar w = E_g$ enerjisindeki tek bir pik ile karakterize edilir. Sıcaklık veya uyarma enerjisi arttığında, elektronlar ve holler bulundukları bantlarda daha yüksek enerjideki durumları doldururlar ve bunlar daha yüksek enerjide fotonlar üreterek rekombinasyona uğrarlar. Bu emisyon spektrumunda yüksek enerji bölgesinde şiddet veya sıcaklığa bağımlı kuyruk (tail) olarak gözlenir. Benzer bir şekilde malzemenin katkı miktarı arttıkça bütün grafik bant kuyruğunun etkisinden dolayı düşük enerji bölgesine kayabilir (Bhattacharya 1996).

2.1.4.c. Donor-Akseptör ve Safsızlık-Bant Geçişleri

İsteyerek veya istenmeden yarıiletkende oluşan donor ve akseptör seviyeleri ışımalı geçişlerle sonuçlanır. Hidrojenik donor ve akseptör seviyelerinden geçişler sonucu yayınlanan foton enerjisi yasak enerji aralığına oldukça yakındır. GaAs'da tipik olarak donor enerji seviyeleri 4-8 meV ve akseptör enerji seviyeleri 25-40 meV aralığındadır. Soğurmada olduğu gibi yayınlanan fotonun enerjisi $E_g - E_D - E_A + q^2 / \varepsilon_0 \varepsilon_r r$ ile verilir. Buradaki son terim donor ve akseptör atomları arasındaki Coulomb etkileşimini verir. Sıcaklığa ve kusur seviyesinin işgal edilebilirliğine bağlı olarak bir elektron foton soğurmasıyla akseptör seviyesinden donor seviyesine çıkabilir (Şekil 2.5). Genel olarak donor-akseptör (D-A) geçişi emisyon spekturumunda yayvan bir pikle sonuçlanır.



Şekil 2.5. a) Donor-akseptör geçişinden dolayı foton soğurmasının gösterimi b) kusur merkezleri arasındaki r mesafesinin gösterimi

Diğer önemli bant aralığı yakın geçişi soğurma işleminin tamamlayıcısı olan banttan safsızlığa olan geçiştir (Şekil 2.6). Yarıiletkenlerde donor ve akseptör bağlanma enerjisi yaklaşık olarak eşittir (elektron ve hol etkin kütlelerinin yaklaşık eşit olmasından dolayı), iki tip safsızlık-bant (donor-bant ve akseptör-bant) geçişleri ayırt etmek oldukça zordur. Bu durumda malzemenin iletkenlik tipi bilinmelidir ve malzemenin sıcaklığı önemli bir faktör olabilir.



Şekil 2.6. a) Donor-bant ve b) akseptör-bant soğurmaları geçişleri

Safsızlık-bant ve D-A geçişleri arasındaki geçiş ihtimaliyetindeki farkı bilmek önemlidir, her iki geçişi de gerçekleştirebilecek taşıyıcılar olabilir. Bu geçiş ihtimaliyetleri kuantum mekaniksel olarak hesaplamalar ile belirlenebilir. Önemli olan parametre uygun işlem için taşıyıcı yaşama zamanıdır, ve bu enjeksiyon laserlerinin çalışması için kilit bir konudur. Bu hesaplamalardan safsızlık-bant taşıyıcı yaşama zamanını birkaç nanosaniye mertebesinde bulunurken, bantdan banda geçiş için bu birkaç yüz pikosaniye ile 1 nanosaniye arasında değişir. İletkenlik bandında ve donor seviyesinde elektronlar varsa, valans bandında ve akseptör seviyesinde holler varsa bantdan banda geçiş ihtimaliyeti yaklaşık olarak safsızlık-bant geçişinden 4 kat daha fazladır.

Donor-akseptör veya safsızlık-bant geçişleri ayrı olarak lüminesans spektrumunda bant kıyısı veya safsızlık seviyesinin ayrı ayrı işgal edilmesine sebep olarak gözlenebilir. Bu malzemenin sıcaklığının veya uyarma şiddetinin değiştirilmesiyle yapılabilir. Donor enerjisi 5 meV ve akseptör enerjisi 30 meV olan bir GaAs malzemesi düşünelim. Çok düşük sıcaklıklarda (4 K) hem donor hem de akseptör seviyeleri sırasıyla elektronlar ve holler tarafından işgal edilmiştir ve D-A geçişinden dolayı lüminesans spektrumunda

belirgin bir pik gözlenir. Sıcaklık 20 K'e yavaşça yükseltildiğinde bazı donor atomları iyonize olurlar ve bu seviyelerdeki elektronlar iletkenlik bandına çıkarlar. Akseptör seviyesi hala hollerle doludur. Lüminesans spektrumunda bant-akseptör geçişine karşılık gelen D-A pikinin yüksek enerji bölgesinde belirir. Sıcaklık artırılmaya devam edilirse B-A geçişi daha baskın olur ve D-A geçişi baskınlığını kaybeder. Aslında bu iki pik arasındaki enerji farkı donor iyonizasyon enerjisine karşılık gelir.

Donor seviyelerinin ve bant kıyısının ayrı olarak işgal edilmesi sabit (düşük) tek bir sıcaklıkta uyarma şiddetinin değiştirilmesiyle elde edilebilir. Düşük uyarma şiddeti seviyelerinde (foton şiddeti) D-A geçişi baskın olan piktir. Uyarma şiddeti arttıkça iletkenlik bandı elektronlar ile doludur ve B-A geçişi daha baskın hale gelir (Bhattacharya 1996).

2.2. Kristal Kusurları

Kristal yapı birbirine özdeş yapıların ard arda eklenmesi ile oluşur. Bu yapıtaşları tek atomlar veya atom grupları olabilir. Bir kristal bu atom ve atom gruplarının yerleştiği varsayılan üç boyutlu örgüden oluşur ve kristaller bu üç boyutlu örgü noktalarına yerleşen atomların periyodik dizilişi ile meydana gelir. İdeal bir kristalde atomların örgüdeki dizilişi mükemmeldir. Fakat bir yarıiletkenin 10²²cm⁻³ yoğunluğunda atom olduğu düşünülürse bütün atomların kristal örgüde yerleşmeleri gereken yerde bulunmaları beklenemez. Her zaman bazı atomlar kristal örgüde olmaları gereken yerde olmazlar. Sonuç olarak gerçekte mükemmel bir kristal örgü sistemi olmadığı gibi, kristal kusurlar ve bazı eksiklikler içerir.

Bu kusurların varlığı malzemenin özelliklerini çok az etkileyebileceği düşünülebilir. Fakat açıktır ki katıların elektriksel dirençleri, mekanik özellikleri gibi bazı parametreleri örgüdeki belirli türdeki kusurların varlığı ile belirlenir. Bir kristaldeki kusurlar ikiye ayrılır; bunlar son derece konumlanmış olan ve atomik boyutta olanlardır. Atomik boyutta olan kusurlar noktasal kusurlardır. Diğer konumlanmış (dislokasyonlar) kusurlar ise genellikle boyutlarına göre incelenir. Bunlar çizgisel kusurlar, düzlemsel kusurlar (dislokasyonlar) ve hacimsel kusurlardır.

Bir kristalde kusurların oluşmasında etkin olan önemli bir faktörde stokiyometridir. Genellikle bir AB şeklindeki bileşiğin eşit sayıda A ve B atomu içerdiğini düşünürüz. Bu tip bir kristalin stokiyometrik olduğu söylenir. Anyon katyon oranı birden farklı olan kristaller stokiyometrik değildir. Stokiyometrinin birden farklı olması bir çok katı için iyi bir üstünlük olmadığı gibi bu tip bileşik yarıiletkenler, yapılarını boşluklar, arayer atomları ya da her ikisi ile birlikte dengelerler (Rosenberg 2000).

2.2.1. Noktasal kusurlar

Bir katıdaki noktasal kusurlar başlıca iki gruba ayrılabilir. Bunlar kirlilikler (yabancı atomlar) ve doğal nokta kusurlarıdır. Nokta kusurların maksimum boyutları birkaç atomik aralıktan fazla değildir. Kirlilik atomları katının elektriksel özellikleri, optik, manyetik, termal ve mekanik özellikleri üzerinde bir çok etkiye sahiptir. İmpuriti atomları özellikle metal olmayan iletkenler üzerinde baskın bir etkiye sahiptirler. Ayrıca doğal kusurların denge konsantrasyonlarını etkilerler.

Noktasal kusurları kendi aralarında dörde ayrılırlar. Bunlar

- a) boşluklar (vacancy),
- b) arayer atomları (interstitial),
- c) ters yerleşim kusurları (antisite)
- d) kusur çiftleridir (pairs) (Rosenberg 2000).

2.2.1.a. Boşluklar

Boşluklar en basit doğal kusur türüdürler ve basitçe örgüde bir atomun bulunması gereken yerde bulunmaması ve yüzeye ilave bir atom yerleşmesi ile oluşur. Eğer örgüde atomik dizilişin tamamen düzgün olduğunu varsayarsak örgüden bir atomu ayırmak için E_v enerjisi gereklidir. Bununla birlikte bu atomun kristal yüzeyine yerleşmesi ile E_s enerjisi serbest bırakılır. Düzenli bir örgüde bir boşluğun oluşum enerjisi (E_v - E_s)'dir ve yaklaşık olarak 10eV/boşluk'tur. Örgü tam olarak düzgün ve değişmez yapıya sahip olmadığından boşluğun etrafındaki bölgede atomik düzenin tekrar ayarlanması için bir eğilim olacak ve bütün komşu atomların yerlerinden bir miktar hareketi ile örgü gevşeyecektir ve örgü gevşemesi ile E_v - E_s enerjisinin bir kısmı geri alınır. Bu gevşeme sonucunda kristal örgüsü değişmiş olur.

Kristal örgüde boşluğun varlığı atomları kristalin bir kısmından diğerine oldukça kolay bir şekilde hareket etmesini sağlar ve atom örgüde ayrıldığı yerde bir boşluk bırakır. Atomların bu hareketi boşlukların hareket yönünün tersi istikamettedir. İyonik bir kristalde pozitif iyon konumunda bir boşluğun varlığı kristalin elektriksel nötralliğini bozar ve boşluk etkin negatif yüke sahip olur. Bu da sistemin elektrostatik enerjisini artırır. Sonuç olarak elektriksel nötralliğin sağlanması için pozitif ve negatif iyon boşlukları eş olarak bulunur.

İyonik bir kristalde boşlukların varlığı sadece atomların örgüde hareketlerini sağlamakla kalmaz uygulanan elektrik alanda elektriksel iletkenliğe katkıda bulunur. Bir boşluğun oluşum enerjisi (E_v-E_s) ise N atom içeren bir kristalde n boşluğun varlığı düşünülürse, boşluk konsantrasyonu

$$n = N \exp\left(-\left(E_v - E_s\right)/kT\right)$$
(2.19)

ile verilir. Denklem 2.24'e göre boşluk sayısının sıcaklık ile arttığı söylenebilir. Boşluk konsantrasyonundaki değişim kristaldeki atomların difüzyon oranları ölçümleri ile veya iyonik kristalin elektriksel iletkenliğindeki artışın ölçülmesi ile belirlenir (Rosenberg 2000).

2.2.1.b. Arayer atomu

Fazla bir atom örgüde yerleşebileceği uygun bir yer yokken örgüye yerleşmesi için zorlanırsa örgünün sıkıştırılması ile örgü dışına yerleşir. Bu noktasal kusur arayer atomu

olarak adlandırılır. Bir arayer atomu kusurunun oluşması için gerekli olan enerji genellikle bir boşluk kusurunun oluşması için gerekli olan enerjiden daha fazladır (5 ile 10 kat arasında). Sonuçta verilen bir T sıcaklığında arayer kusuru konsantrasyonu boşluk konsantrasyonuna göre daha azdır. Bununla birlikte arayer atomları kristalin hızlı iyonlar ve nötronlar tarafından bombardıman edilmesi ile oluşturulabilirler. Ayrıca kristalin mekanik olarak bozulması sırasında da oluşturulabilir.

Metallerde özellikle bakır ve çinko gibi sıkı paketlenmiş kristal yapılarda bir arayer atomu kusuru oluşturmak hemen hemen imkansızdır. Bununla birlikte elmas gibi açık örgüye sahip kristallerde arayer atomu kusuru bolca bulunmaktadır.

Eğer arayer atomu örgüde arkasında bir boşluk bırakarak oluşmuşsa bu boşluk arayer çifti Frenkel çifti diye adlandırılır. Böylece toplam elektriksel nötrallik ve stokiyometride bir değişim olmaması sağlanmış olur. Frenkel kusuru termal dengede oluşabilir veya nükleon bombardımanı ile oluşturulabilir.

Ters yerleşim kusuru ise bileşikte yanlış atomik bölgeyi işgal eden atomların kombinasyonu ile karakterize edilir. Bu kusur sadece iki tür atomun boyutları karşılaştırılabilir olduğunda oluşur. Bununla birlikte ters yerleşim kusuru stokiyometriyi bozmaz (Rosenberg 2000).

2.2.2. Derin seviye kusurları

Bir yarıiletkendeki kusurlar yasak enerji aralığında bulundukları yere göre derin ve yüzeysel seviyeler diye ikiye ayrılır. Yüzeysel seviyeler basit hidrojenik kirlilikler ile benzer alınabilir. Hidrojenik kirliliklerde elektron uygun bant kenarında etkin kütlesiyle genişletilmiş seviyede Coulomb potansiyeli ile hafifçe bağlıdır. Bu tip dışındaki diğer seviyeler derindir ve kirlilik potansiyelinin daha güçlü şekilde konumlanması elektronların sıkıca bağlanmasına sebep olur ve bir enerji seviyesi oluşumuyla sonuçlanır. Genel yarıiletkenler için (Si, GaAs) derin seviyeler bant kenarından yaklaşık olarak 0.05 eV'dan daha büyüktür ve termal olarak iyonize olmazlar.

Eğer derin seviye kirliliği yeterli derecede büyük bir konsantrasyonda bulunuyorsa, belli sıcaklık aralıkları üzerinde Fermi seviyesinin pozisyonu belirler. Derin seviyeler üzerine yapılan çalışmaların çoğunluğu bazı malzeme özelliklerinden yararlanılarak yapılmıştır. Örnek olarak azınlık taşıyıcı tekrar birleşme ömrü bu merkezlerin çok düşük konsantrasyonu ile kontrol edilebilir. Bu aslında büyük bir öneme sahiptir. Çünkü azınlık taşıyıcı ömrü bir çok yarıiletken aletin kalitesini belirler. Birçok durumda derin seviye konsantrasyonu yüzeysel seviye konsantrasyonundan birkaç mertebe küçüktür. Dolayısı ile genellikle Fermi seviyesi pozisyonu ve serbest taşıyıcı konsantrasyonu yüzeysel seviyeler ile kontrol edilir.

Bazı durumlarda derin seviye merkezleri istenerek oluşturulabilir. Ama birçok durumda kristal büyütülürken istenmeyen kirlilikler ve kusurların sonucunda bulunurlar. Derin seviyelerin özelliklerinin ölçümü sadece onların taşıyıcı rekombinasyonu üzerindeki etkileri için değil onları sınıflandırmak ve nitelendirmek için çok önemlidir.

Derin seviyelerin dinamik elektronik davranışlarını açıklayan dört işlem vardır bunlar; elektron ve boşluklar için ayrı ayrı emisyon ve yakalama işlemleridir. Yakalama işlemi yakalama tesir kesiti ile karakterize edilir. N serbest elektron $\prec V_n \succ$ ortalama termal hızıyla hareket ederse birim zamanda ve alandaki elektronların sayısı $n \prec V_n \succ$ ile verilir. N_t derin seviyelerin toplam konsantrasyonu ise ve herhangi bir anda bunlardan n_t kadarı elektronlar tarafından işgal ediliyorsa $(N_t - n_t)$ kadarı elektronlar tarafından işgal edilmeyen enerji durumu sayısını verir. İşgal edilmeyen durumlara kısa zaman aralığında yakalanan elektronların sayısı

$$\frac{\Delta n_t}{\Delta t} = \sigma_n \prec V_n \succ n(N_t - n_t)$$
(2.20)

ile ve her bir işgal edilmeyen durum için yakalama oranı

$$c_n = \frac{\Delta n_t}{\Delta t} \frac{1}{(N_t - n_t)} , \quad c_n = \sigma_n \prec V_n \succ n$$
(2.21)

ile tanımlanır. Burada σ_n yakalama tesir kesitini ve alt indislerde elektronlar için yakalama kesitini temsil eder. Aynı şekilde boşluklar için yakalama oranı

$$c_p = \frac{\Delta(N_t - n_t)}{\Delta t} \frac{1}{n_t} = \sigma_p \prec V_n \succ p$$
(2.22)

ile verilir. Her taşıyıcı için yakalama oranı azınlık taşıyıcı ömrü ile ilgidir.

Düşük enjeksiyon durumu göz önüne alındığında azınlık taşıyıcıların sayısı çoğunluk taşıyıcılarından az olduğu için (n>>p olduğu durum) seviyedeki boşlukların yüksek yakalama oranı 2.22 denklemi ile karşılaştırıldığında, çoğunluk taşıyıcı durumlarının daima boş olduğunu belirtir. Sonuç olarak denge durumunda n_t =0'dır. Bir seviyenin işgal edilmesi emisyon yeteneği ve yakalama işlemi tarafından belirlenir.

Elektronlar ile işgal edilmiş seviyelerde boşluklar yakalanır ve elektronlar emisyon yaparlar, diğer yandan elektronlar tarafından işgal edilmemiş seviyelerde boşluklar emisyon yapar ve elektronlar yakalanır. N_t net katkılama oranı $(N_d - N_a)$ ile karşılaştırıldığında küçük olduğunda bu işlemlerin serbest taşıyıcı yoğunluğu üzerindeki etkileri ihmal edilecek kadar küçüktür.

Termal dengedeki tuzakların işgal edilmesinin düşünülmesi emisyon ve yakalama oranları arasındaki ilişki kurmak için faydalı olur. Termal dengedeki yakalama ve emisyon işlemleri sadece basit denge durumunun gereği olarak $\frac{dn_t}{d_t} = 0$ şartını değil ayrıntılı denge durumlarını sağlamalıdır. Ayrıntılı denge durumunda bir işlem için oran ve bu oranın tersi birbirine eşit olmalıdır. Dolayısı ile tuzakların termal denge durumunda işgal edilmesi

$$\frac{n_t}{N_t} = \frac{c_n}{c_n + e_n} = \frac{e_p}{e_p + c_n}$$
(2.23)

şartını sağlamalıdır (e_n emisyon oranı). Ayrıca termal dengedeki işgal edilebilme Fermi-Dirac dağılımı ile verilir.

$$\frac{e_n}{c_n} = \frac{g_0}{g_1} \exp(\frac{E_t - E_F}{kT}), \quad \frac{e_p}{c_p} = \frac{g_0}{g_1} \exp(\frac{E_F - E_t}{kT})$$
(2.24)

denklemi sırasıyla elektron ışımasını ve boşluk ışıması için termal dengede Fermi-Dirac dağılımını verir. Bu dağılım sonucunda üç koşul açığa çıkar. Bunlar

1) $E_t \prec E_F$ olduğunda $c_n \succ e_n$ ve $c_p \succ e_p$ sağlanır ve seviye elektronlar ile işgal edilir.

- 2) $E_t \succ E_F$ olduğunda $c_n \prec e_n$ ve $c_p \prec e_p$ sağlanır ve seviye boştur.
- 3) $E_t = E_F$ olduğunda $c_n \cong e_n$ ve $c_p \cong e_p$ olur ve işgal edilebilirlik ¹/₂'ye eşittir.

Yukarıda verilen 2.24 denkleminde 2.21 denkleminde verilen c_n yerine yazılırsa ışıma oranının sıcaklığa bağımlı olduğu gözlenir. $n = N_c \exp(\frac{-E_c - E_F}{kT})$ 'nin de göz önüne alınmasıyla,

$$e_n = \sigma_n < V_n > N_c \frac{g_0}{g_1} \exp\left(-\frac{E_c - E_t}{kT}\right)$$
(2.25)

Şeklini alır. Burada $\sigma(T) = \sigma \exp(-\frac{\Delta E}{kT})$ şeklinde sıcaklığa bağımlı bir yakalama tesir kesiti düşünüldüğünde;

$$e_n = \gamma T^2 \sigma_{na} \exp(-\frac{E_{na}}{kT}) \tag{2.26}$$

elde edilir. Burada $\langle V_n \rangle = (\frac{3kT}{m^*})^{1/2}$ ve $N_c = 2M_c (\frac{2\pi m^* kT}{h^2})^{3/2}$ olarak alınmıştır. Sonuç olarak e_n/T^2 'nin T^{-1} 'e karşı grafiği lineer bir grafik verir ve eğimi E_{na} aktivasyon enerjili bir kusura işaret etmektedir.

Fermi seviyesinin pozisyonu ile e_n ve c_n 'in $(e_p$ ve $c_p)$ birbirlerine göre değerlerinin değişiminin sebebi, yakalama oranının serbest taşıyıcı konsantrasyonu tarafından belirlenmesidir. c_p ve c_n 'in değeri numunenin katkılamasına bağlı olmasına rağmen e_n ve σ_n derin seviyenin kendi asal özelliğine bağlıdır.

Bir çok yarıiletkenin iletkenliği isteyerek katkılanmış sığ seviyeler ile belirlenmesine rağmen, yasak enerji aralığında yarıiletkenin iletkenliğine diğer özelliklerine etkileri olabilir. Derin seviyeler telafi etme mekanizmaları gibi çalışabilir. Telafi edilmiş yarıiletkenlerdeki $n = N_a - N_d$ değerindeki N_a parametresi yasak enerji aralığında sığ donor seviyesinin altındaki tamamen işgal edilmiş akseptör tipi seviyelerin yoğunluklarının toplamı olarak yorumlanabilir. Akseptör tipi derin seviyeler iyonize olurlar ve kirlilik saçılmasına katkıda bulunurlar ve böylece serbest taşıyıcı mobilitesini sınırlandırırlar. Ayrıca yarıiletkenin rekombinasyon özellikleri üzerinde önemli etkilere sahiptirler (Blood and Orton 1992).

2.2.2.a. Deplasyon bölgesi tekniklerinin temeli

Ters beslemin yokluğunda nötral malzemedeki derin seviyeler işgal edilir. Çünkü $c_n > e_n$ 'dir. Ters beslemin ani bir şekilde uygulanması elektronları X_d mesafesi kadar yüzeyden boşaltır. Bu yakalama işlemini bitirir ve tuzaklar termal ışıma ile boşalır. Işınım yapan elektronlar hızlıca deplasyon tabakasının dışına doğru ilerler ve pozitif uzay yük yoğunluğu artar. Bu da sabit besleme cevap veren kapasitans da artışa neden olur. Bu artışa deplasyon tabakası genişliğinin küçük miktarda bükülmesiyle ulaşılır. Uygulanan beslemin kesilmesiyle boş tuzaklar elektron yakalama işlemi ile tekrar doldurulabilir. Düşük beslemde tuzakların çoğu iletkenlik bandından elektron yakalama ile x₀ mesafesine doldurulur. V_r ters beslemi uygulandığı zaman iletkenlik elektronları hızlıca deplasyon bölgesini terk eder, yakalama işlemi ortadan kaldırılır ve tuzaklar sadece elektron ışınımı ile boşalır. Transienti dengelemek için uzay yükü yoğunluğu artar ve deplasyon bölgesi sabit voltajda kapasitansın artması için bükülür.

$$\Delta C(t)/C(\infty) = -n_t(t)/2N_d \qquad (N_t \ll N_d) \qquad \text{Kapasitansdaki değişim} \qquad (2.27)$$

$$\Delta C(t)/C(\infty) = -n_t(t)/2N_d \exp(-e_t) \quad (N_t \ll N_d) \qquad \text{Transient response} (vanit) \qquad (2.28)$$



Şekil 2.7. Deplasyon bölgesinde emisyon işlemini gösteren durum a) termal denge b) ters beslem durumunda

Kapasitans zamanla exponansiyel olarak artar. Yukarıdaki 2.28 denklemi kapasitans transient metodunun temel prensiplerini gösterir ve bu denklem sadece bazı sınırlandırılmış durumlarda uygulanır. Işıma işlemi öncesinde bütün tuzakların doldurulduğu kabul edilir ama yakalama kesit alanı çok küçük ise bu doğru olmayabilir. Işıma işleminin tam deplasyon bölgesi x_d genişliği boyunca olduğu farz edilir ve geçiş bölgesi p ihmal edilir. Ama aslında yüzeyde $(x_0 - \chi)$ kadar uzaktaki bölgedeki tuzaklar hiçbir zaman doldurulmaz ve $(x_d - \chi)'$ ye kadar olan tuzaklar hiçbir zaman bos olmaz. Aşağıdaki şekilde n-tipi yarıiletkende elektron tuzak seviyelerinden elektron ışıması sonucu oluşan kapasitans değişimi gösterilmiştir (Blood and Orton 1992).

2.2.2.b. Azınlık ve çoğunluk taşıyıcı tuzakları

İlk bakışta derin seviyelerin genel transient davranışı karışık görünür. Çünkü bu, n-tipi ve p-tipi malzemelerde elektron ve holler için hem yakalama hemde ısıma işlemine

bağlıdır. Bu karışıklık iki fiziksel duruma indirilebilir. E_1 enerjisine göre bant aralığındaki tuzak seviyesinin pozisyonu ile açıklanan e_n (elektron tuzağı) ve e_p (hol tuzağı) arasındaki ilişki ve E_f ve E_t 'nin pozisyonlarına göre açıklanan denge durumundaki yakalama oranı ve ısıma oranı arasındaki ilişki Şekil 2.7'de gösterilmektedir.

a) Farz edelim ki başlangıçta denge durumunda iken tuzakların işgali bozuldu. n-tipi malzeme için elektron tuzaklamasını $c_n > e_p$ ve $e_n > c_p$ dir. Belli bir sure sonra zaman sabitiyle $(e_n + c_n)$ son işgal durumuna geçer $(n_t/N_t = c_n/e_n + c_n)$. Çünkü E_f ve E_t ' nin birbirlerine göre pozisyonları sebebiyle $c_n > e_n$ dir ve $n_t(t) = N_t$ dir. Sekil (d) p-tipi malzemede hole tuzağı zaman sabiti

$$\tau^{-1} = e_p + c_p$$
 (2.29)

ile tanımlanır ve denge durumunda $p_t = N_t$ (hol yakalamasının baskın olmasından dolayı) dir. Bu iki durum çoğunluk taşıyıcıları n-tipi elektron ve p-tipi holler için eşit olarak düşünülebilir. n-tipi malzemede elektron tuzaklaması ve p-tipi malzemede hol tuzaklaması çoğunluk taşıyıcı tuzaklaması olarak adlandırılır. Her iki durumda da E_t çoğunluk taşıyıcısı bant kenarına yakındır.



Şekil 2.8. Işıma ve işgal edilme yönteminin şematik gösterimi

b) p-tipi malzemede elektron tuzağı için elektron yakalaması işlemi ihmal edilebilir.
 Çünkü n = 0 ve dolayısıyla

$$\tau^{-1} = e_p + c_p + e_n \tag{2.30}$$

olur. Bu durumda denge durumuna gelme prosesi her iki bantta da taşıyıcıların yer değiştirmesini içerir ve denge durumundaki işgali $p_t = N_t$ (hole ışıması üzerinde hole yakalaması ve elektron ışıması baskın olmasıyla).

d) Ayni şekilde hol tuzaklaması n-tipi malzeme için

$$\tau^{-1} = e_n + e_p + e_n \tag{2.31}$$

olur ve dengede elektron yakalaması ve hole ışımasının baskın olmasıyla $n_t = N_t$ kurulur. Yine bu iki durum aynıymış gibi düşünülebilir ve derin seviyelerde azınlık taşıyıcı tuzaklaması olarak açıklanır (E_t azınlık taşıyıcı bantlarına yakındır) (Blood and Orton 1992).

2.3. Schottky Kontak

Metal-yarıiletken kontaklar hakkında ilk bilgilerimiz 1874 yılında Braun'un çalışmalarına dayanmaktadır. Braun CuS ve FeS yapılarında metal kontakların simetrik olmayan elektriksel iletkenliğini gözlemiştir. Doğrultma mekanizması anlaşılmasına rağmen, metal kontaklar ve metalik sülfatlar arasındaki kontaklar ilk radyo deneylerinde dedektör olarak kullanıldı. 1906'da Pickard silikon kullanarak yaptığı dedektör için patent aldı ve 1907'de Pierce birçok farklı yarıiletkene metal saçtırmasıyla (sputtering) oluşturduğu diyotların doğrultucu karakteristiklerini yayınladı.

Metal-yarıiletken kontakların doğrultucu aktivitesini anlamaya ilişkin ilk adım Schottky, Störmer ve Waibel tarafından kontaktan akım geçtiği zaman potansiyel düşmesini dolayısıyla bir potansiyel engelinin varlığını göstermeleriyle 1931 yılında anlaşıldı. Bu sırada kuantum mekaniğinin doğru bir şekilde temelleri atılmıştı ve 1932'de Wilson ve diğerleri doğrultma etkisini engel boyunca elektronların kuantummekaniksel tünellemesiyle açıklamaya çalıştılar. Fakat daha sonradan bu mekanizmanın akımın yönünü yanlış belirlediği anlaşıldı. 1938 yılında Schottky ve Mott (birbirlerinden bağımsız bir şekilde) doğrultucu etkinin gözlenen yönü elektronların potansiyel engelini sürüklenme ve difüzyon gibi normal işlemlerle aştıkları varsayımı yapılarak anlaşılabileceğine dikkat çektiler. Mott'a göre potansiyel engeli metal ve yarıiletkenin iş fonksiyonları arasındaki farktan dolayı artmaktaydı. Buna zıt bir şekilde Schottky, engel bölgesinin sabit yoğunluklu yüklü katkı atomları içerdiğini ve dolayısıyla elektrik alanın lineer olarak arttığını ve elektrostatik potansiyelin dördüncü dereceden arttığı varsayımını Poisson denklemlerini dikkate alarak yaptı. Engelin şeklini belirlemede uzay yükünün rolü hakkındaki benzer fikirler 1939, 1941 yıllarında eski S.S.C.B.'den Davydov tarafından geldi.

Metal-yarıiletken kontaklar hakkındaki ileri düzeydeki bilgiler İkinci Dünya Savaşı sırasında Si ve Ge nokta kontaklı doğrultucuların mikrodalga radarlarının kullanılmasıyla geldi. Belki de bu dönemde gelen en önemli katkı Bethe'nin termiyonik emisyon teorisiydi. Buna göre akım metale elektronların (Mott ve Schottky tarafından yarıiletkene sürüklenme ve difüzyonunun varsayılmasının yerine) emisyon işlemi tarafından belirlenmesiydi (Rhoderick and Williams 1988).

2.3.1. Katıların bazı yüzey özellikleri

2.3.1.a. Gerçek yüzeyler

Kristal bir katıda atomlar düzenli bir sıra ile dizilmişlerdir. Dolayısı ile her bir atom üzerine etkiyen net kuvvet sıfırdır. Kristal bir katıda yüzey durumu bir çok önemli yönden gövde kısmından farklıdır. İlk olarak, komşu atomun eksikliğinden dolayı yüzey atomları tarafından karşılaşılan denge durumu mükemmel kristal yapıyla bu yönden farklıdır ve yüzey gevşememiş ya da tekrar oluşturulmuş denir.

Gevşeme durumu, yüzeyi, yüzeye paralel bir düzlemde bulk simetrisini korur, fakat atomlar arası mesafe ve atomların düzeni bulka dik olan düzlemde farklıdır.

Tekrar oluşturulmuş yüzey dendiği zaman yüzey düzlemindeki simetrinin bulk simetrisi ile aynı olmaması anlamına gelir. Silisyumun (100) ve (111) düzlemleri doğal olarak tekrar oluşturulur. Aslında (111) yüzeyinde birkaç farklı tekrar oluşum her biri farklı hazırlama koşullarına bağlı olarak gözlenir. Yüzeyin tekrar oluşumu ve gevşemesi genellikle sadece yüzeydeki atomik tabakayı değil ikinci ve üçüncü atomik tabakayı da içerir. Bu durumun oluştuğu derinliğe "selveedge" bölgesi olarak tanımlanır.

Bir katının yüzeyi ve gövdesi arasındaki ikinci önemli fark yüzeyin kimyasal doğasıyla ilişkilidir. Temiz yüzey, yani yüzeyin atom bileşenleri bulk ile aynı olduğu durum, bazı ideal şartlar da üretilir. Örneğin ultra-yüksek vakumda kristalin bölünmesi yada kırma işlemi ile elde edilir. Sonuçta, eğer silisyum kristali 10⁻¹⁰ Torr vakumda kırılırsa temiz (111) yüzeyi açığa çıkar. Sonrasında yüzeyi çevreleyen vakum ortamında yüzeyin üzerine bir tek tabaka atom oluşmadan birkaç saat temiz yüzey korunur. Sonrasında yüzeyi çevreleyen vakum ortamında yüzeyin üzerine tek bir tabaka atom oluşmadan birkaç saat temiz yüzey korunur. Sonrasında birkaç saat temiz yüzey korunur. Sonrasında yüzeyin üzerine tek bir tabaka atom oluşmadan birkaç saat temiz yüzey korunur. Fakat normal atmosferik şartlarda bölme işlemi sonucunda saniyenin küçük bir kesrinde çevreden adsorbe edilmiş atom tabakasının oluşmasıyla sonuçlanır. Sonuç olarak atmosferik şartlar altında metalin ve yarıiletkenin yüzeyi temiz değildir ve bir veya daha fazla kirlilik atomlarıyla genellikle karbon, hidrokarbon veya oksijen ile kaplıdır. Yani yüzeye paralel ve dik düzlemlerde periyodiklik açısından bulktan farklıdır.

Katıların yüzeyleri sonuçta kimyasal ve kristalografik açıdan oldukça farklı olan karmaşık bölgelerdir. Elektronların dağılımı ve bulara ait enerji seviyeleri yüzeyde genellikle bulk'a ait olan değerlerden farklıdır. Yüzeyler Schottky engelleri ve metal-yarıiletken arayüzeylerinin oluşumunda önemlidir (Rhoderick and Williams 1988).

2.3.2. Bir Schottky engelinin oluşumu

Schottky engelinin nasıl oluştuğunu görebilmek için, metal bir yarıiletken ile kontak haline geldiği zaman metal ve yarıiletkenin her ikisinin de elektriksel olarak nötral olduğunu ve birbirlerinden ayrı olduklarını kabul edelim. Aşağıdaki Şekil 2.9 (a)'da metalin iş fonksiyonundan küçük iş fonksiyonuna sahip bir n-tipi yarıiletken için enerji bant diyagramı gözükmektedir. Bu pratikte en önemli şarttır ve yüzey durumlarının olmadığını kabul ediyoruz. Eğer metal ve yarıiletken bir tel ile elektriksel olarak bağlanırsa elektronlar yarıiletkenden metale geçerler ve iki taraftaki Fermi seviyesi çakışmaya zorlanır. İki katının yüzeyi dışında durgun elektronların enerjileri artık aynı değildir ve sağdan sola doğru yönelmiş bir elektrik alan vardır. Metalin yüzeyinde yarıiletkende bir pozitif yükle dengelenmiş negatif bir yük olmalıdır. Metalin yüzeyindeki yük Thomas-Fermi perdeleme mesafesinde (~0,5Å) bulunan ekstra iletkenlik elektronları içerir. Yarıiletken n-tipi olduğu için pozitif yük yüzeyden uzaklaştırılan iletkenlik elektronları ile sağlanacaktır. Arkasında elektronların boşaltıldığı bir bölgede telafi edilmemiş pozitif donor iyonları bırakırlar. Donor konsantrasyonu metaldeki elektronların konsantrasyonundan birkaç mertebe düşük olduğu için, telafi edilmemiş donorlar belirgin bir kalınlıkta bir tabaka işgal ederler. Bu p-n eklemindeki deplasyon bölgesinin kalınlığı ile kıyaslanabilir ve yarıiletkenden bantları yukarı doğru bükülür. Metal ve yarıiletken yüzeyi dışındaki elektrostatik potansiyelleri arasındaki V_i farkı V_i= $\delta \varepsilon_i$ ile verilir. δ metal ve yarıiletken arasındaki mesafe, ɛi'de boşluktaki alandır. Metal ve yarıiletken birbirine yaklaştıkça Vi sıfıra gider ve sonuçta birbirlerine değdikleri zaman vakum seviyeleri arasındaki elektrostatik potansiyel farkı ortadan kalkar ve ideal metal yarıiletken kontak oluşur. Vi'nin sıfır olmasıyla Fermi seviyesine göre ölçülen engel yüksekliği Φ_b

$$\Phi_{\rm b} = \Phi_{\rm s} \cdot \chi_{\rm s} \tag{2.32}$$
ile verilir.



Şekil 2.9. Metal ve yarıiletken arasında engel oluşması a) nötral ve izole edilmiş surum
b) elektriksel olarak birleşmiş c) dar bir aralıkla ayrılmış d) mükemmel kontak

Birçok pratik metal yarıiletken kontakta yarıiletkenin yüzeyinde yaklaşık olarak 10-20 Å kalınlığında ince yalıtkan oksit tabakası var olduğu için ideal duruma asla ulaşılamaz. Bu tip yalıtkan film genellikle arayüzey tabakası olarak tanımlanır. Dolayısı ile pratikte kontaklar Şekil 2.9 (c)'de gösterildiği gibidir. Yinede oksit tabakası tarafından elektronların karşılaştığı engel genellikle elektronların tünelleme yoluyla kolayca geçebileceği kadar dardır ve iletkenlik elektronları göz önüne alındığında Şekil 2.9 (c) ve (d) birbirinden ayrıt edilemez. Bununla birlikte oksit filmindeki V_i potansiyel düşmesi çok düşüktür ve $\Phi_b = \Phi_s \cdot \chi_s$ hala iyi bir yaklaşımdır.

Bu denklem genellikle Schotky'e atfedilmesine rağmen ilk kez Mott tarafından (1938) öne sürülmüştür ve Schottky-Mott limiti olarak adlandırılır. Bu formül elde edilirken bir çok önemli varsayım yapıldı. Bunlar; metal ve yarıiletken kontak haline geldiğinde yüzey dipolünün Φ_m ve χ_s 'ye katkısı değişmediği, yarıiletkenin yüzeyinde lokalize olmuş hallerin olmadığı, metal ve yarıiletken arasında ideal bir kontak olduğu yani arada bir tabaka olmadığı gibi varsayımlardır. Pratik kontaklarda bu denklem işlemez ve bu varsayımların biri yada bir kaçının geçerli olmadığını gösterir.

Potansiyel engelinin şekli deplasyon bölgesi içindeki yük dağılımına bağlıdır. Eğer iletkenlik bandının tabanı bulk pozisyonundan yaklaşık 3kT/q kadar yukarı çıkarılırsa elektron yoğunluğu bir mertebe azalır ve bu düzlem ve metal-yarıiletken arayüzeyi arasındaki uzay yükü telafi edilmemiş donorlardan dolayıdır. Elektron yoğunluğunun donor yoğunluğundan az olduğu fakat bir mertebe kadar azalmadığı (deplasyon yaklaşımı) geçiş bölgesinde bant bükülmesini ihmal edersek, engelin şekli tamamen donorların uzaysal dağılımı ile belirlenecektir (Rhoderick and Williams 1988).

2.4 Yarıiletkenlerde Telafi Olayı

Yarıiletkenin kristal yapısına, saflığına ve hazırlanma işlemlerine yeterince önem gösterilmedikçe, belirgin bir yoğunlukta donor ve akseptör kusurları farklı enerjilerde farklı durumlara bağlı olması mümkündür. Termodinamik dengede, Fermi enerjisi kristalde bütün enerjilerde (konumlanmış veya konumlanmamış) bütün elektron durumlarının tanımına uygun olmalıdır. Yeterince yüksek karakteristik enerjili herhangi bir donorun sahip olduğu elektron konsantrasyonu kendisinden daha düşük bir enerjide bulunan bir akseptör seviyesi tarafından kabul edilmesi durumunda düşük enerjideki akseptör durumlarının daha yüksek enerjideki donor seviyesini telafi ettiği söylenir. Şekil 2.10 telafi edilmiş bir yarıiletkenin yasak enerji aralığında farklı enerjilerde bir çok çeşit donor ve akseptör kusurlarının temsilini gösterir. Yüksek enerjilerdeki donor seviyeleri daha düşük enerjideki akseptör seviyesinin iyonize olması ile iyonize olma eğilimindedir. Kusur durumlarının yoğunlukları ve telafi olma derecesi n₀ ve p_0 denge yoğunluklarının asal durumla nasıl ilişkili olduğunu belirler. Dengedeki toplam elektriksel nötralliğin durumu,

$$(n_0 - p_0) = N_r = \sum_j N_{dj} \left[1 - P_e(E_{dj}) \right] - \sum_k N_{ak} P_e(E_{ak})$$
(2.33)

ile verilir ve bir yarıiletken için herhangi bir sıcaklıkta verilen kusurların dağılımı tek bir Fermi enerjisi gerektiren bir durumdur.



Şekil 2.10. Durumların yoğunluğu ve işgal edilebilirliği

Denklem 2.33'ün sağındaki ilk terim elektronlarını kaybeden j türü donorun toplam etkisidir ve ikinci terim elektronları kabul eden k türü akseptörlerin toplam etkisidir. İki toplam terimi arasındaki fark N_r 'dir ve p_0 arasındaki farka zorlayan kusurların toplam etkilerini gösterir. Fermi enerjisinin iyice altındaki donor durumlarının ve Fermi enerjisinin fark edilir derecede üstündeki akseptör durumlarının denklem 2.33'e ihmal edilebilir derecede katkı sağlayacaklardır. Fermi enerjisinin iyice üzerindeki donor durumlarının ve iyice altındaki akseptör durumlarının katkıları belirgin derecede olacaktır fakat bu katkı sıcaklıktan etkilenmeyen bir katkı olacaktır. Fermi enerjisine yakın enerjilerdeki kusur durumları için işgal edilebilirliğin sıcaklığa bağlılığını çalışmak genellikle uygulanabilir. Fakat diğer durumlarını işgal edilebilirliğini T ve E_F değişimine oldukça duyarsız olduğu varsayımı yapılması gereklidir. Diğer bütün kusur durumları en azından Fermi enerjisinden $3k_0T$ kadar daha yüksek veya düşük olursa, bu varsayım fark edilir bir hataya sebep olmayacaktır (Blood and Orton 1992).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. İnce Film Büyütme; Reaktif Püskürtme (Reactive Sputtering) Tekniği

Genellikle katı bir malzemenin pozitif asal gaz iyonlarıyla bombardıman edilmesi ince film üretmek için kullanılan en eski vakum işlemidir. İstenmeyen bir etki olarak katodun aşınmasına sebep olan püskürtme (sputtering) Grove tarafından İngiltere'de 1852 yılında ve Almanya'da Plücker tarafından 1858 yılında keşfedilmiştir. Şekil 3.1 oldukça basitleştirilmiş bir katot saçtırma sisteminin şemasını göstermektedir. Büyütme işlemi daha önceden havası boşaltılmış bir vakum odasında gerçekleştirilir. Üretilecek olan filmin büyütme ortamı içerisinde istem dışı dahil olabilen gazların bulaşmasını engellemek için başlangıç basıncı 10⁻⁶ mbar veya daha düşük olmalıdır. Saçtırma işleminin kendisi 10⁻²-10⁻³ mbar arasındaki bir basınçta meydana gelir. Bir vakum pompası gerekliliği dolayısıyla mümkün olan en yüksek vakum ve mbar mertebesinde sabit ve yüksek pompalama hızı en iyi ortamı oluşturmak için gereklidir. Bu gereklilik difüzyon pompaları hatta daha iyi bir şekilde cryo veya turbo-moleküler pompalar vasıtasıyla karşılanabilir. Gaz boşalmasını sürdürmek için bir gaz girişi gereklidir. Asal gazlar (genellikle argon) çalışma gazı olarak kullanılır. Yine de özel uygulamalar için herhangi bir başka gaz veya gaz karışımı kullanılabilir.



Şekil 3.1. Reaktif püskürtme büyütme metodunun şematik gösterimi ve hedefin bombardıman edilmesiyle saçtırılan nötral Zn atomu

Vakum odasına iki elektrot yerleştirilir. Bunlardan birisi hedef olarak adlandırılır ve büyütülecek olan filmin kaynak malzemesini sağlar. Bu malzeme çok yüksek negatif voltajdadır. Taban malzeme tutucusu hedefin tam tersine bir noktaya konumlandırılır. Ayrıca bu tutucu ısıtılabilir veya soğutulabilir olarak tasarımlanır. Gaz boşalımıyla üretilen pozitif iyonlar negatif hedefe doğru ivmelendirilirler. Hedefin bombardıman edilmesinin ardından itme transferi olayı nedeniyle nötral parçacıklar hedeften fırlatılır. Fırlatılan parçacıklar çalışma gazı boyunca tamamen rastgele bir şekilde dolaşırlar ve taban malzemem üzerine yoğunlaşırlar. Katı bir yüzeyden saçtırma işlemi için kullanılan iyonların enerji aralığı genellikle 10 ve 5000 eV arasındadır. Bu yüzden katot saçtırma işleminin önemli bir bölümünü katı yüzeyin enerjili parçacıklarla bombardıman edilmesi olayı oluşturur (Pulker 1984).

Bu çalışmada kullanılan ZnO numunelerinin bir bölümü Reaktif Püskürtme metodu ile büyütülmüştür. Bu metodun avantajları arasında bileşik malzemenin metalik hedef kullanılarak oluşturulması ve filmlerin bileşiklerinin istenilen oranlarda elde edilmesi sayılabileceği gibi, içeriye gönderilen gazın kesrinin filmin özellikleri etkilemesi ve bu etkinin tahmin edilmesinin zor olması da dezavantajları arasında gösterilebilir. Şematik diyagramı Şekil 3.1'de gösterilen bu metotla, ZnO ince filmler 4N'lik (%99.99) Zn hedeften O₂/Ar atmosferinde turbo moleküler pompa tarafından havası boşaltılmış kapalı bir vakum odasında DC düzlemsel magnetron kaynağı kullanılarak büyütülmüştür.

3.1.1. Numunelerin büyütme parametreleri

Bu tez çalışmasında kullanılan ince filmler Amerika'da bulunan Wake Forest üniversitesinde Prof. R.T. Williams'ın grubu tarafından büyütülmüştür. Reaktif püskürtme metodu ile farklı O_2/Ar oranlarında büyütülmüş ZnO numunelerinin büyütülme parametreleri ile ilgi bilgiler Çizelge 3.1'de verilmiştir. Vakum odasına gönderilen O_2 ve Ar gazlarının büyütülen filmler üzerindeki etkilerini incelemek bu çalışmanın temelini oluşturacaktır. Tüm numuneler bir tarafı temizlenmiş (0001) safir taban malzemesi üzerine 20 W'lık saçtırma gücüyle büyütülmüştür. Aynı numaralı filmler aynı büyütme şartlarında elde edilmiş malzemelerdir.

Numune adı	Büyütme süresi	O2 basıncı (Torr)	Ar basıncı (Torr)	N ₂ basıncı (Torr)	O ₂ /Ar oranı	Taban sıcaklığı
452A- 452B	60 dakika	0,9x10 ⁻²	$2,2x10^{-2}$	-	0,41	410°C
453A- 453B	60 dakika	$3,1x10^{-2}$	$2,2x10^{-2}$	-	1,41	400°C
454A- 454B	60 dakika	2,6x10 ⁻²	5,1x10 ⁻³	-	5,1	410°C
N katkılı	70 dakika	$3,4x10^{-2}$	$2,0x10^{-3}$	$0,4x10^{-2}$	17	410°C

Çizelge 3.1. Reaktif püskürtme metodu ile büyütülmüş ZnO numunelerinin büyütme parametreleri

3.2. Numunelerin Ölçümünde Kullanılan Deneysel Teknikler ve Metotlar

3.2.1. X-ışını kırınımı

Bazı kristal katıların yapıları hakkındaki yararlı bilgiler bir malzemenin makroskopik ve mikroskopik gözlemleri sonucunda elde edilir. Örneğin görünür ışığın yüzey kusurlarından yansımasıyla kristal yapısı bilinen tek kristalin yapının kristalografik yönelimi hakkında değerli bilgiler elde edilir. Yinede görünür ışık veya morötesi ışıklar atomlar arası mesafenin ve konumlarının belirlenmesinde gerekli olan çözünürlüğe sahip değildirler. Atomlar arası mesafe yaklaşık olarak 1 A⁰ civarındadır. Dolayısı ile kristal yapı hakkında bilgi edinebilmek için kullanılacak olan enerji bu dalgaboyu civarında olmalıdır. Kristal yapıların belirlenmesinde kırınım teknikleriyle ilgilenilir. Kırınım bize düzlemlerin arasındaki ortalama mesafeyi, bu düzlemler arasındaki açıları, nokta grubu simetrileri ve atomların konumları hakkında bilgiler verir.

Laue tarafından bir kristalin dalgaboyu, atomik mesafe ile karşılaştırılabilir olan, belli bir enerjiye sahip elektromanyetik dalgalar için üç boyutlu bir kırınım ağı olarak davranabileceği öngörülmüştür. Elde edilen kırınım deseni atomların düzgün olan dizilişleri hakkında bilgiler sağlar. Bir kristal yapının belirlenmesinde üç tip dalga veya parçacık radyasyonu kullanılır. Bunlar x-ışınları, elektron ve nötron radyasyonudur. Bu üç tip radyasyonun sahip oldukları enerjiler birbirlerinden çok farklıdır.

X-ışını fotonları için; $\lambda = \frac{hc}{E}$, $\lambda = 1$ A⁰ için E = 12000 eV'dur. Elektron radyasyonu için dehe düçül elen:

için daha düşük olan;

$$\lambda = \frac{h}{mV} = \frac{h}{(2mE)^{1/2}}, \qquad \lambda = 1 \quad A^0 \text{ için } E = 150 \text{ eV enerjiye ve } v = 7x10^6 \text{ m/s hız}$$

gereklidir. Nötron radyasyonu için;

$$\lambda = \frac{h}{mV} = \frac{h}{(2M_n E)^{1/2}}, \quad \lambda = 1 \text{ A}^0 \text{ için } E = 0,08 \text{ eV enerjiye ve } v = 4000 \text{ m/s gibi çok}$$

daha düşük enerjili ve hıza sahip olan parçacıklar gereklidir.

Bu üç tip dalga-parçacık radyasyonu periyodik örgü ile aynı genel geometrik kanunlara göre etkileşirler. Foton enerjileri 10-100 keV arasında olan x-ışınları kristalin yüzeyinden aşağı tabakalara doğru hareket edebilir ve kristal yapısı bilinmeyen malzemeler için en uygun tekniğin temelini oluşturur. X-ışınları Hidrojen gibi çok hafif atomların yerlerini belirlemede başarılı değildirler fakat daha ağır elementler için çok iyi sonuçlar verir.

Elektronun bir tek kristalden veya bir kristal filmindeki kırınımı katıların periyodik yapısını ve elektronun dalga-parçacık ikilemini göstermesinden dolayı çok etkileyicidir. Elektronlar yüklü parçacıklar olduklarından dolayı madde ile çok güçlü bir etkileşime sahiptirler. Bunun sonucu olarak kristal içerisinde birkaç yüz A⁰ kadar ilerleyebilirler. Bu durum elektron kırınımını bulk malzemelerde kullanılmasını kısıtlar. Fakat iki durum için çok uygundurlar;

- Kristalin yüzey tabakalarının ve yüzey durumlarının incelenmesinde

- İnce filmlerin incelenmesinde

de-Broglie dalgaboyları atomik mesafe ile kıyaslanabilir olan ağır nötronlar katıyla bir çok şekilde etkileşime girebilirler. Manyetik olmayan katılarda sadece çekirdek ile etkileşime girerler. Çünkü nötronlar yüksüzdür ve elektronlara göre kütlesi çok büyüktür. Bu yüzden hafif atomların incelenmesinde daha uygundurlar. Bragg dalgaların paralel düzlemler takımı tarafından kırınıma uğramaları sonucunda basit bir formülasyon ve geometrik bir şart öne sürmüştür. Işığın bir yarıktan kırınımı ile x-ışınlarının bir kristalde kırınımı arasında fark vardır. Işığın kırınımında geliş açısı ve kırınım sonucu oluşan şuanın açısı birbirlerine eşit değildir ve bu iki açı arasında, dalgaboyu ile yarığın genişliği arasında bir ilişki söz konusudur. Bragg kırınım şartı geliş açısının ve yansıma açısının eşit olduğunu belirtir. Bununla birlikte, yansıma sadece geliş açısının dalgaboyuna uygun olduğu durumda ve ardışık iki düzlem arasındaki mesafenin uygun olduğu durumda gözlenebilir. Bragg kanunu tek bir düzlemdeki atomların dizilişi ile ilgili değildir.



Şekil 3.2. Bragg yansımasının gösterimi

X-ışınlarının paralel olarak tek kristale doğru yönlendirildiklerini düşünelim. Bu xışınları kristaldeki ilerleyebildikleri bölgelerdeki tüm atomlar ile etkileşime girerler. Burada x-ışınlarının θ açısı yapan atomların bir seri paralel düzlemleri ile etkileşime girdiğini düşünüyoruz. Bu düzlemlerden ilki ile olan etkileşim sonucu yansıma açısı θ olan bir yansıma bileşeni oluşacaktır ve bu bileşen eğer x-ışınları kristalde derinlere doğru ilerliyorsa oldukça zayıftır. Bu ilk düzlem periyodik bir düzene sahip olduğu için, bu düzlem x-ışınları için iki boyutlu bir kırınım ağı olarak davranır ve zayıf bileşenler farklı θ_m açılarında farklı kırınım derecelerine yansıtılacaktır. İkinci ve bunu takip eden bütün düzlemlerde, yansıtılan enerjinin bileşenleri benzer olarak özel yansıma açılarında oluşacaktır. X-ışınları kristalde derinlere doğru binlerce ardışık düzlemden farklı zayıf arasındaki geliş açılarının çoğunda yıkıcı girişimin iyi tanımlanmış düzlemlerin görünürlüğünü engelleyeceği açıktır. İkinci düzlemden yansımaya maruz kalan x-ışını şuasının birinci düzlemden yansıyan ışına göre $2dSin\theta$ 'lık fazla bir yol alacağı Şekil 3.2'den görülmektedir. Her bir yansıyan bileşen eğer düzlemler arası mesafe dalgaboyunun tam katları ise yapıcı bir girişimle birleşecektir. Sonuç olarak yansıma için verimli olan şart yani Bragg kanunu;

$$2d\sin\theta = n\lambda\tag{3.1}$$

olur burada n bir tamsayıdır. Genel olarak tek dalga boylu x-ışınları kristale doğru rastgele bir açıyla geldiklerinde yapıcı bir girişim oluşturmayacakları açıktır. Bragg kanununun gerçekleşebileceği bir durumu kadar hem dalgaboyu hem de açı değiştirilmelidir. Bragg yasası verimli bir yansıma elde etmek için gerekli olmasına rağmen, yansımayı etkileyen faktörlerden dolayı yeterli değildir. (hkl) gibi özel bir düzlemden elde edilecek olan verimli yansıma yapı faktörü ve atomik saçılma faktörü gibi parametrelerin bu yansımaya izin verip vermemesi ile alakalıdır (Blakemore, 1989).

3.2.1.a. Kristal büyüklüğünün ölçülmesi

Malzemenin kristal büyüklüğü x-ışını kırınımı vasıtasıyla ölçülebilir. Bu ölçüm x-ışını kırınımı sonucunda elde dilen pikin maksimum şiddetinin gözlendiği açıdaki yarı yükseklikteki genişlik ile ilişkilidir. Bu değişim Scherrer denklemi ile verilir;

$$\beta = \frac{\lambda}{t\cos\theta} \tag{3.2}$$

Yukarıda verilen formülde β x-ışını kırınımı sonucunda elde edilen pikin yarı yükseklikteki genişliği, *t* kristal büyüklüğü, λ kullanılan x-ışınının dalga boyu, θ düzlemin gözlendiği Bragg açısıdır. Scherrer denklemi normal olarak polikristal malzemelere uygulanır ve *K* (1'den çok faklı değil) gibi bir düzeltme faktörü içerir. Sonuç olarak Scherrer formülü;

$$\beta = \frac{K\lambda}{t\cos\theta} \tag{3.3}$$

şeklini alır. ZnO yarıiletkeni için bu sabit 0,9 gibi bir katsayıdır. Görüldüğü gibi kristal büyüklüğü ve yarı yükseklikteki pik genişliği birbiri ile ters orantılıdır. Geniş pikler

oldukça düşük kristal büyüklüğüne sahip olur ki; bu istenmeyen bir duruma karşılık gelmektedir. Dar pikler polikristal bir malzemede tek kristal bölgelerinin büyük olması ile sonuçlanır. Bu aynı zamanda kristalin kalitesi hakkında da bilgi vermektedir (Hammond, 2001).

3.2.2.b. İç esnek zor (internal elastic strain) büyüklüğünün ölçülmesi

Ölçülecek olan esnek zorlanma makro ölçekte ve mikro ölçekte gerçekleşen olmak üzere ayırt edilebilir. Makro ölçekte gerçekleşen esnek zorlanma tüm malzemenin belli bir doğrultuda gerginlik veya sıkıştırma durumu ile ilgilidir. Sonuçta oluşan zor, kristalde atomlar arası mesafe olan d mesafesinin artmasına (gerilme) veya azalmasına (sıkışma) göre ortaya çıkar ve ölçülen değerler yansımanın gözlendiği düzlemlerin yönelimiyle değişir. Böyle bir zoru difraktometrede ölçmek için (ve baskı eksenini belirlemek için) numunenin simetrik bir geometride döndürülmesi gereklidir.

Mikro ölçek iç zorun yönelimlerinin kristalden kristale göre değiştiği duruma karşılık gelir. Esnek zorlar pikte kaymaya değil de kırınım pikinin genişlemesi ile sonuçlanır. Konu ile ilgili denklem çözünürlüğün sınırında türetilir ve esnek zor ε ,

 $C = -cot\theta \delta \theta$

Sonuç olarak pik genişlemesi kırınımın gözlendiği pikin yarı yüksekliğindeki genişliği ile iç esnek zor katsayısı

 $\beta = -2C/cot\theta = -2Ctan\theta$

(3.5)

(3.4)

Bu denklem kristal büyüklüğü ile ortaya çıkan pik genişlemesi için verilen Scherrer denklemi ile oldukça benzerlik gösterir (Hammond, 2001).

X-ışını kırınım ölçümleri üniversitemizin kimya bölümünde bulunan XRD sistemiyle kaynak olarak Mo K α_1 ışını ile 0,02 derecelik adımlarla 10-30 derece aralığında gerçekleştirildi. Mo K α_1 kaynağın dalga boyu (0,7093 Å) genellikle kullanılan Cu K α 'ya (1,5406 Å) ile kıyaslandığında küçüktür. Kullanılan X-ışını kaynağının dalgaboyunun küçük olması çözünürlüğü artırmaktadır. Bu da malzemenin kristal yapısı

hakkında daha ayrıntılı bilgi edinmemizi sağlar. Bununla birlikte, Mo kaynağının dalgaboyunun küçük olması x-ışınlarının daha derinlere girmesi sağlamakta ve bazı durumlarda taban malzemeden gelen yansımaların daha kuvvetli olması ile sonuçlanmaktadır. Bu istenmeyen bir durum teşkil edebilir.

3.2.2. Optik karakterizasyon

3.2.2.a. Soğurma

Işık genellikle numunenin yüzeyinden yansır ve bu durum sıklıkla düz yüzeylerde gerçekleşir. Standart spektroskopi (örneğin; kızılötesi bölgesindeki spektroskopi) numunenin ön yüzeyinden yansıyan veya arka yüzeye geçen ışığın miktarını numunenin geometrisine bağlı olarak ölçer. Yansıma veya geçirgenlik spektroskopisi fotolüminesans veya raman spektroskopisi ölçümleri ile aynı değildir ve yinede bu spektroskopilerde olduğu gibi ışığın hava-yarıiletken ara yüzeyinde ki davranışı ölçümün anlamının ve durumunun belirlenmesinde önemlidir. Herhangi bir çeşit spektroskopi için eğer numune tek bir tip malzemeden oluşan bir külçe değilse ve farklı yarıiletken tabakalar içeriyorsa her bir ara yüzey arasında elektromanyetik dalganın (EMD) ilerlemesi etkilenir. EMD'nin ara yüzeydeki davranışı Maxwell'in kısmi diferansiyel denklemine eşlik eden sınır şartlarında belirlenir. Buradan gelen ışığın bir oranı olarak iki malzeme arasındaki ara yüzeyde yansıyan ışık miktarı (yansıma) ve ara yüzey boyunca geçen ışık miktarı (geçirgenlik) belirlenebilir. Şekil 3.3'deki gibi tek bir yarıiletken malzemeden oluşmuş külçe şeklindeki bir numune düşünün. Yansıma ve geçirgenlik gelen radyasyonun gelme açısına bağlıdır. Yüzeyin normali dışındaki herhangi bir gelme açısında ara yüzeydeki davranış ışığın polarizasyonuna bağlıdır. Polarizasyonun etken olmadığı bir geliş açısı ve ara yüzeyde ki dalga ilerleme yönü dik olarak alınırsa, ön yüzeyde yansıma ve geçirgenlik için Fresnel genlik katsayıları (Maxwell sınır koşullarında türetilmiş),

$$r = \frac{E_r}{E_i} = \frac{\dot{n}_1 - \dot{n}_2}{\dot{n}_1 + \dot{n}_2}, \ t = \frac{E_t}{E_i} = \frac{2\dot{n}_1}{\dot{n}_1 + \dot{n}_2}$$
(3.6)

burada E_i gelen, E_r yansıyan ve E_t geçirilen elektrik alan genliği ve \dot{n}_1 ve \dot{n}_2 iki ortamın kompleks kırıcılık indisidir.



Şekil 3.3. d kalınlığında yarıiletken bir malzeme için 1 ve 3 ortamlarında gelen yansıyan ve geçen şiddetleri göstermektedir. Her bir ortam kompleks kırıcılık indisi ile tanımlanmaktadır

Aslında deneyde asıl ölçülen gelen şiddetin bir oranı olan yansımadır ve R ile gösterilir veya geçirgenliktir ve T ile gösterilir. Şiddet genliğin karesiyle orantılıdır. Dolayısıyla $R = r * r = |r|^2$ ve $T = t * t = |t|^2$ olarak verilir. Eğer ortamlardan birisinin hava olduğu düşünülürse (yani $\dot{n}_1 = 1$ ve $k_1 = 0$) ve külçe şeklindeki numunenin kırıcılık indisi $\dot{n} = n - ik$ şeklinde olan bir yarıiletken olur. Buradan yansıma;

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$
(3.7)

olur ve sadece ilk yüzeyden olan yansımayı verir. Bu durum aslında ideal bir numune için (z-ekseni boyunca yarı sonsuz uzunlukta veya numunenin arka yüzünün sonsuz uzakta olması durumu) tam olarak yansıma ifadesini verir. Buradan sonlu uzunluktaki bir malzeme az miktardaki ışığın numunenin arka yüzeyine ulaşsın (ön yüzeydeki yansımayı fazlaca etkiler) diye oldukça yüksek soğurması olan bir durum için yaklaşım yapılabilir. Sıklıkla kullanılan başka bir yaklaşım en azından spektral aralığın bir bölümü için geçerli olabilen n>1 ve k<<1 olduğu kabulüdür. Dolayısıyla denklem 3.7

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$$
(3.8)

şekline dönüşür. Bu durumda yansıma davranışı kırıcılık indisinin gerçek kısmını temsil eder ve soğuran kısmı temsil etmez. Fakat yansıma iki farklı durum altında R=1 toplamı olabilir

- boyuna mod yakınlarında, $\varepsilon(w)=0$ ve dolayısıyla n=0 durumudur.

Yinede sonlu bir külçe şeklindeki numune için soğurmanın olmadığı ve dolayısıyla varlık katsayısının (extinction) küçük olduğu durumlar vardır. Böyle bir durum saf, yüksek özdirençli bir yarıiletken için bant aralığının ve örgü soğurmasından uzak olan dalgaboylarında iyi bir yaklaşım olabilir. Sonrasında arka yüzeydeki davranışta dâhil edilmelidir. Işık arka yüzeyden denklem 3.6 ile uygun bir kırıcılık indisiyle belirlendiği gibi yansıtılır veya geçirilir. Bazıları ön yüzeye döner ve yansımayı değiştirir. Yeni bir etki olarak ön yüzeyden yansıyan dalgalarla arka yüzeyden yansıyanların birleşip girişim oluşturduğu zaman ortaya çıkar. Bu durum için hava ortamındaki bir yarıiletken için yansıma R' ve geçirgenlik T';

$$R' = \frac{4R\sin^2\theta}{(1-R^2)^2 + 4R^2\sin^2\theta}, \ T' = \frac{(1-R)^2}{(1-R^2)^2 + 4R^2\sin^2\theta}$$
(3.9)

Burada $\theta = \omega nd/c$ film kalınlığı boyunca giden ışın demeti için faz açısını ve R denklem 3.7'den hesaplanan ön yüzeyde gerçekleşen yansımasıdır. Bu ifadeler açıkça sin θ teriminde (periyodik bir yapı üretir) girişimin etkilerini göstermektedir. sin θ =0 olduğunda yansıma bir minimuma, geçirgenlik ise bir maksimuma sahiptir. Dalga sayısı f 'nin bir fonksiyonu olarak spektral bir veri için yansıma minimumu ve geçirgenlik maksimumu f = m/2nd değerlerinde ortaya çıkar. Burada m = 0,1,2... gibi bir tamsayıdır. Böyle iki maksimum veya minimum arasındaki mesafe $\Delta f = 1/2nd$ 'dir. Sonuç olarak böyle bir girişim saçağının gözlenmesi eğer kırıcılık indisi biliniyorsa tabakanın kalınlığını belirlemek için basit bir yol üretir.

Belirgin bir soğurmaya sahip bir külçe için denklem 3.9 aşırı bir şekilde karmaşık olur. Yinede gerçek ölçümlerde sıklıkla oluşan basit bir durum vardır. Eğer spektrometrenin çözünürlüğü bu girişim saçağının aralarındaki mesafeden büyükse denklem faz açısı üzerinden ortalaması alınabilir. Bu da soğuran bir külçe geçirgenliği için;

$$T' = \frac{\left[(1-R)^2 + 4R\sin^2 \Phi \right] e^{-\alpha d}}{(1-R^2 e^{-2\alpha d})}$$
(3.10)

olur. Burada iki yeni değişken tanımlanmıştır ve bunlar $\Phi = \tan^{-1}(2k/1 - n^2 - k^2)$ ve soğurma katsayısı da $\alpha = 2\omega 2/c = 2\pi fk$ 'dır. Denklem 3.10'daki sin ϕ terimi genellikle ihmal edilecek kadar küçüktür ve bu terimin ihmal edilmesi halinde daha basit bir denklem elde edilir.

$$T' = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}}$$
(3.11)

Denklem 3.11 külçe numune boyunca geçirilen şiddetin hem önyüzdeki yansımadan hem de eksponansiyel kayıptan etkilendiğini gösterir. $e^{-\alpha d}$ teriminin anlamı numunenin ön yüzeyinden herhangi bir yansımanın olmadığı sınır durumunda açıkça belli olur. Dolayısıyla geçirilen ışığın şiddeti yansımadan dolayı azalmaz ve arka yüzeyden ayrılan şiddet gelen ışığın şiddeti ile ilişkilidir;

$$I_t = I_i e^{-\alpha d} \tag{3.12}$$

ve anlamı soğurma katsayısı α birim uzunluk başına giriciliğinin şiddetteki oransal değişimidir. Fiziksel bir işlemle direk alakalı olan bu ilişki α 'yı geçirgenlikten daha fazla kullanışlı bir spektroskopik bir değişken haline getirir (Perkowitz 1993).

Soğurma ölçümleri aşağıda fotoğrafi verilmiş olan Perkin Elmer firması tarafından üretilmiş UV-Vis Lambda-2 spektrometresi tarafından alınmıştır. Spektrometre yaklaşık 3 nm çözünürlüğe sahiptir ve 200-1100 nm arasında ölçüm yapabilmektedir. Tüm ölçümler sıcaklığa bağlı olarak alınmış olup, sıcaklığın değiştirilmesinde kapalı devre He kryostat kullanılmıştır. Ölçümler bu kryostat yardımıyla 10-320 K sıcaklık aralığında ve 300-1110 nm arasında gerçekleştirilmiştir. Alınan tüm soğurma sonuçları yukarıda verilen şekliyle denklem 3.11'un kullanılmasıyla her bir numune için soğurma katsayısı değerlerine dönüştürülmüştür.

3.2.2.b. Fotolüminesans (PL)

Fotolüminesans malzemenin dış bir ışık kaynağı ile uyarılması ile sebep olunan denge dışı durum neticesinde yayınlanan optik radyasyondur. Sistemden ışık yayınımı ile sonuçlanan üç ayrı durum gerçekleşir. Bunlar;

- Uyarıcı ışığın soğurulması ve elektron-hol çifti oluşturulması
- Bu elektron-hol çiftinin kısmi ışımalı rekombinasyonu
- Bu radyasyonun sistemden çıkışı

Elektron-hol çifti soğurulan uyarıcı ışık tarafından üretildiği için, bunların en yüksek yoğunluğu numunenin aydınlatıldığı yüzey yakınındadır. Dolayısıyla sonuçta oluşan taşıyıcı dağılımı hem homojen değil hem de denge dışıdır. Fazla taşıyıcılar ışımalı ve ışımasız rekombinasyona uğrayarak yüzeyden difüze olurlar. Yayınlanan ışın kendiliğinden soğurmaya bağımlıdır; dolayısıyla emisyon bölgesinden daha uzağa ilerleyemez. Sonuç olarak işlemlerin çoğunluğu aydınlatılan yüzeyin soğurma uzunluğu içinde ve aydınlatılan yüzeyin çoğunlukla kenarı boyunca kaçan ışık bölgesinde gerçekleşir. Tipik bir PL ölçüm sistemi uyarma kaynağı, numune tutucu, yüksek çözünürlükte tarayıcı spektrometre ve dedeksiyon sistemi içerir. PL sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.4'te gösterilmiştir. PL ölçüm sisteminde laser kaynağı uyarıcı ışık kaynağı olarak kullanılır. Bunun yanında Şekil 3.4'te gösterildiği gibi numune yüzeyine belli bir açıyla düşmesi sağlanır. Böylece yansıyan ışınlar toplayıcı lenslere gitmez ve dedeksiyon cihazı tarafından sayılmazlar.

Asıl elektron-hol çiftinin uyarılması genellikle yasak enerji aralığından oldukça yüksek enerjilerde üretilir ve yarıiletkende lüminesans aşağıdaki işlemlerin gerçekleşmesinden sonra ortaya çıkar.

• fonon yayınlaması ile fazla taşıyıcıların enerjilerinde hızlı (5-20 piko saniye) bir azalma

- taşıyıcıların termalizasyonu
- taşıyıcıların ışımalı veya ışımasız geçişleri
- Rekombinasyon işlemi oran denklemi ile karakterize edilir ve bu denklemde
$$\frac{dn}{dt} = G - \frac{n}{\tau} \tag{3.13}$$

n fazla taşıyıcı toplam sayısı ve *G* üretim oranıdır.



Şekil 3.4. PL ölçüm sisteminin şematik gösterimi

Zaman sabiti denklem 2.7'de verildiği gibi ışımalı ve ışımasız geçişlerin zaman sabitleriyle orantılıdır. Külçe yarıiletkenlerde rekombinasyon zamanı 500 pikosaniye (ps) ile birkaç nanosaniye (ns) arasında değişir. Zaman çözümlü PL ölçüm sistemi yukarıda verilen PL sistemine benzerdir (dedeksiyon ve uyarma kaynağı dışında) ve Şekil 3.5'de gösterilmiştir. Uyarma işlemi genellikle dye laser kullanılarak 1-5 pikosaniyelik pulslarla yapılır. Numuneden alınan luminesans uygun lenslerle toplanır ve yüksek çözünürlüklü otomatik taramalı spektrometrenin dar aralığına odaklanır. Analiz edilmiş spektrum 10 ps çözünürlüğe sahip streak kamera tarafından algılanır ve görüntülenir (Perkowitz 1993).

PL ölçümleri RF 5301 PC Shimadzu spectrofluorometer cihazı tarafından gerçekleştirilmiştir. Cihazın uyarma kaynağı Xe lambadır ve 250-800nm aralığında ölçüm yapabilmektedir. Hayat süresi ölçümleri ise ışık kaynağı dye laser olan LaserStrobe Model TM-3 lifetime fluorometer sayesinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5. Zaman çözümlü PL ölçüm sisteminin şematik gösterimi

3.2.3. Schottky diyot karakterizasyonu

3.2.3.a. Akım-voltaj karaterizasyonu

I-V ölçümleri yardımıyla diyotun düz beslem tarafındaki değişiminden idealite faktörü hesaplanabilir. İdealite faktörü; diyotun kalitesini belirleyen önemli bir birimsiz parametre olup n ile gösterilir. İdeal bir diyot için akımın iletiminde termiyonik emisyon mekanizmasının etkin olduğu düşünüldüğünde n=1'dir ve n değeri 1'den uzaklaştıkça diyot idealden uzaklaşıyor demektir. I-V ölçümleri yardımıyla elde edilen diyotun düz beslem karakteristiğinden idealite faktörü ve metal-yarıiletken kontak arasında oluşan engel yüksekliği değerlerine ulaşılabilir.

İdealite faktörünü hesaplamak için,

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right]$$
(3.14)

denklemi kullanılır. Bu denklem bir diyottan elde edilen akımın voltaj bağımlılığını verir. Bu ifade de eV >> nkT olması durumunda 1 terimi, üstel terim yanında ihmal edilebilir. İfadenin yeni hali;

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) \right]$$
(3.15)

olur. (3.15) ifadesinin her iki tarafının tabii logaritması alınıp, sonrada V'ye göre türevi alınacak olursa idealite faktörü için,

$$n = \frac{e}{kT} \frac{dV}{d(\ell nI)}$$
(3.16)

ifadesi elde edilir. Burada *e* elektronun yükü (1.6x10⁻¹⁹ C), *k* Boltzmann sabiti (8.625x10⁻⁵ eV/K) ve *T* Kelvin olarak sıcaklıktır. ln(I-V) grafiği çizildiğinde, grafiğin düz beslem tarafındaki lineer kısmına doğrusal fit uygulanarak, bu doğrunun eğiminden $dV/d(\ell nI)$ değeri elde edilir. Bu değerle birlikte yukarıda verilen sabitler de denklem (3.16) ifadesinde yerine yazılarak idealite faktörü elde edilir. Fit edilen doğrunun V=0'da düşey ekseni kestiği nokta I_0 doyma akım değerini verir. Bu değer,

$$I_0 = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_b}{kT}\right) \tag{3.17}$$

ile verilmektedir. (3.17) eşitliğinin her iki tarafının tabii logaritması alınarak Φ_b 'ye göre düzenlenecek olursa engel yüksekliği,

$$e\phi_b = kT\ell n \left(\frac{AA^*T^2}{I_0}\right) \tag{3.18}$$

ifadesiyle elde edilir. Burada *A* diyotun etkin alanı, A^* Richardson sabiti ve ZnO yarıiletkeni için 32 AK⁻²cm⁻², *T* Kelvin cinsinden ortam sıcaklığı ve *k* Boltzmann sabitidir (Rhoderick and Williams 1988).

Elde edilen Schottky diyotların Akım-Voltaj (I-V) karakteristikleri aşağıda blok diyagramı verilen sistem tarafında gerçekleştirildi. Akım ölçme ve gerilim uygulama işlemi 10⁻¹² A hassasiyetine sahip Keithley 487 piko ampermetre kullanılarak gerçekleştirildi. Akım-Voltaj ölçümleri otomatik olarak bilgisayar ile IEEE kartı aracılığı ile gerçekleştirildi.



Şekil 3.6. Ölçümlerde kullanılan I-V ölçüm sisteminin blok diyagramı

3.2.3.b. Numunelerin temizlenmesi

Schottky diyot yapımı çalışmasında University Wafer firmasından satın alınan n-tipi külçe ZnO malzemesi kullanılmıştır. Yarıiletken yüzeyindeki kirliliklerin ve doğal olarak oluşan oksit tabakasının giderilmesi için numune yüzeyinin temizlenmesi gerekmektedir. Özellikle malzemenin yüzeyi aygıt çalışma performansında oldukça önemlidir. Yarıiletken yüzeyinde oluşan oksit tabakası, numunenin yüzeyinde bulunan doymamış bağların havadaki oksijen atomu ile bağ yapmasından kaynaklanır. Dolayısıyla yarıiletken yüzeyinde bir yalıtkan tabaka oluşur ve bu istenmeyen durumdur. Bu durumu nispeten ortadan kaldırmak için aşağıdaki verilen ve organik çözücüleri ihtiva eden temizleme işlemi genellikle kullanılan temizleme işlemidir.

- Trichlorethylen 3dk
- Deiyonize su 2dk
- Aseton 3dk
- Deiyonize su 2dk
- Metanol 3 dk
- Deiyonize su 2dk

Bu işlemler ardından numune %10 seyreltik HF içinde 3 dakika yıkandı ve Azot gazı ile kurutulduktan sonra yapılacak diğer işlemler için hazır hale getirildi.

3.2.3.c. Omik ve Schottky Kontakların Hazırlanması

Numune temizleme işlemi bittikten sonra yüzeye omik kontak yapmak için Leybold Heraeus buharlaşma ünitesi kullanıldı. Omik kontak için kullandığımız molibden ısıtıcı %10 HCl ile yıkanıp, deiyonize su ile iyice yıkandıktan sonra kurutularak vakum cihazındaki yerine yerleştirildi ve kirliliklerden arındırmak için üzerinden yüksek akım geçmesi sağlanarak yakıldı ve temizlendi. Numunenin omik kontak yapılacak tarafi önceden çalıştırılarak işlem yapmaya hazır hale getirilen vakum sistemi içine yerleştirildi. Vakum içindeki basınç yaklaşık olarak 4x10⁻⁶ torr değerine düşünce, kimyasal temizliği yapılmış ve ısıtıcı üzerine yerleştirilmiş olan Alüminyum buharlaştırıldı. Kısa bir süre sonra vakum cihazına hava verilerek numune vakum cihazından çıkartılıp kimyasal olarak temizlenmiş quartz pota içine yerleştirildi. Numune N₂ ortamında 350°C'de 3 dakika tavlanmasıyla omik kontak işlemi tamamlandı. Elde edilen kontağın omik kontak olup olmadığını anlamak I-V ölçümü gerçekleştirildi ve Şekil 3.7'de gösterildiği gibi omik kontak oluşumu gözlendi.



Şekil 3.7. Al/ZnO kontağı için ölçülen I-V karakteristiği

Schottky kontak malzemesi olarak kullanılacak olan gümüş yukarıda bahsedilen temizleme işlemi sonrasında, Mo ısıtıcı potaya yerleştirildi. Gölge maske ZnO numunesi yüzeyinde 12 kontak olacak şekilde ayarlandı. Metalizasyon işlemi $4x10^{-6}$ torr'luk basınç altında gerçekleştirildi. Basıncın düşmesi beklenildikten sonra içeriye hava verilerek numune vakum ortamından çıkartıldı ve işlem tamamlanmış oldu. Elde edilen Schottky kontakların yukardan ve yandan görünüşü Şekil 3.8'de verilmektedir.



Şekil 3.8. Yapılan Schottky kontakların a) yukardan görünüşü b) yandan görünüşü

3.2.3.d. Derin seviye geçiş spektroskopisi (DLTS)

DLTS yarıiletkenlerde derin seviyelerin elektriksel karakterizasyonunu yapabilen güçlü bir kapasitans tekniğidir. İlk defa D.V.Lang tarafından ortaya konulan DLTS tekniği; yarıiletkenlerde tuzak seviyelerini geniş bir enerji aralığında inceleyen, azınlık ve çoğunluk taşıyıcı tuzaklarını ayırt edebilen ve yüzey sızıntı akımı ile gürültüyü diğer kapasite tekniklerine göre daha iyi analiz edebilen yüksek frekans eklem kapasitans tekniğidir. Teknik sıcaklığın bir fonksiyonu olarak iki boyutta pozitif ve negatif pikler olarak bir kristalde tuzakların spektrumunu göstermeyi amaçlar. Teknik aynı zamanda kusurları hızlı, hassas ve kolayca analiz imkânı vermektedir. Tuzakların yerlerini gösteren pikler iletkenlik veya valans bantlarına yakın olup olmadığını gösterir. Derin seviye (DL) merkezlerinin özellikleri kapasite ya da eklem ölçümleriyle ortaya çıkabilir. Bu ölçüm sonucunda aşağıdaki durumlar belirlenir.

1) Seviyelerin enerji durumları

- 2) Her bir seviyenin yoğunluğu
- 3) İletkenlik veya valans bandına bir seviyenin bağlanması
- 4) Çoğunluk ve Azınlık taşıyıcılar için bir seviyenin işgal edilme tesir kesiti

Derin seviyelerle ilgili bu parametreleri karakterize edebilmek için kullanılan teknikler kapasite veya akımın transienti esasına dayanır. Bunların en başında gelen teknik DLTS dir. Bu teknikte Schottky kapasitans kullanılır. Çünkü bir derin seviyenin iletkenlik bandının 0,2 eV altında olduğu düşünüldüğünde, bu kusur seviyesinde tuzaklanan bir elektronu iyonlaştırmak için yaklaşık 3000 K sıcaklık gerekmektedir. Bu sıcaklıkta numune erir. Bunun için termal yolla tuzak iyonlaştırılamaz. Bundan dolayı Schottky kapasitansı kullanılır.

DLTS tekniğinde farklı sıcaklıklarda kapasitans transientlerin zamanla değişimi ve termal yolla incelenmesiyle kusur seviyeleri ile ilgili bilgileri elde edilir. Bu teknik derin seviyelerde iyonlaşan veya bu seviyeden geçerken tuzaklanan elektronların vermiş olduğu sinyalleri ölçme esasına dayanır. DLTS yaklaşık 10¹¹ cm⁻³ konsantrasyonuna kadar derin seviyeleri detekte edebilir.

DLTS ölçüm sistemi; beslem altındaki diyotta çabuk değişmeler üretebilmek için bir ya da iki puls jeneratörü, X-Y kaydedici, kapasitans sayacı, rate window gibi ölçüm sistemleri ile güç kaynağı ve kryostattan ibarettir. DLTS'nin temel özelliği rate window ölçüm aletinin sadece bu window içerisinde bir transient göründüğünde tepki verecek şekilde ayarlıyor olmasıdır. Tuzağın emisyon oranı sıcaklığın değişmesiyle değişkenlik gösterirse window içerisindeki tuzak emisyonunun oranındaki sıcaklıkta pik gösterecektir. Bu emisyon oranları termal olarak aktif olurlar. Şematik olarak DLTS sistemi Şekil 3.9'da ve sahip olduğumuz deney sistemi de Şekil 3.10'da görülmektedir. Her tuzağın varlığı sıcaklığın fonksiyonu olarak iki boyutta çizilen negatif ve pozitif pikler vasıtasıyla belirlenmektedir. Bu piklerin yükseklikleri tuzak yoğunluklarıyla orantılıdır. Her bir pikin işareti çoğunluk veya azınlık taşıyıcı tuzağına bağlı olup olmadığını gösterir. Deneysel parametrelerin uygun seçilmesiyle termal ışıma oranının

ölçülmesi, aktivasyon enerjisi, yoğunluğu ve her tuzağın işgal edilme hızlarını bulmak mümkün olmaktadır.



Şekil 3.9. Bir DLTS blok diyagramı



Şekil 3.9. Sula Technologies marka kompak DLTS ve kryostat sisteminin fotoğrafi

Hazırlanan Schottky diyot, termal iletkenliği yüksek olan safir üzerine gümüş pasta sayesinde yapıştırılarak ölçü alacağımız kryostat içine yerleştirildi. DLTS ölçüsü alabilmek için aşağıdaki kablo bağlantıları yapıldı. Şekil 3.10 ölçümlerin alındığı Sula Technologies marka kompak DLTS ve azot kryostat sisteminin fotoğrafi gösterilmektedir.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1 Yapısal Karakterizasyon

4.1.1 X-ışını kırınımı sonuçları

Çizelge 3.1'de büyütülme parametreleri verilen numunelerin X-ışını kırınım sonuçları Şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.1. O₂/Ar oranı 0,41 olan ZnO ince filmin tavlanmış (mavi) ve tavlanmayan (kırmızı) XRD grafikleri



Şekil 4.2. O₂/Ar oranı 1,41 olan ZnO ince filmin tavlanmış (mavi) ve tavlanmayan (kırmızı) XRD grafikleri



Şekil 4.3. O₂/Ar oranı 5,1 olan ZnO ince filmin tavlanmış (mavi) ve tavlanmayan (kırmızı) XRD grafikleri



Şekil 4.4. Eagle Picher Tecnologies firmasından alınan tek kristal numunenin (kırmızı) ve azot katkılı ZnO: N (mavi) ince filminin XRD grafiği

 O_2/Ar basıncının değiştirilmesi ile elde edilen ince filmlerin çoğunluğunda üç pik hâkimdir. Bu piklerin 20 açıları 16,00°, 18,84° ve 27,26° açıları civarındadır. Bu açıların Cu Kα kaynağı kullanılarak yapılan çalışmalara karşılık gelen değerleri ise sırasıyla 36,82°, 44,56° ve 84,14°'dir. Elde edilen pikler sırasıyla ZnO-(0002), Safir(0006) ve ZnO-(0104) düzlemlerine ait oldukları belirlenmiştir.



Şekil 4.5. (001) Si taban malzemesi üzerine büyütülen p-tipi ve n-tipi ZnO ince filmlerinin (kırmızı, mavi) ve külçe ZnO (yeşil) numunesinin XRD grafiklerinin beraber gösterimi

Şekil 4.5'de Si taban malzeme üzerine büyütülen n-tipi ve p-tipi malzemelerle birlikte külçe numunenin XRD grafiğini göstermektedir. Bu filmler ile safir taban malzemesi üzerine büyütülen filmler benzer karakteristik göstermektedir. Bununla beraber, farklı olarak (0112) piki yer almıştır. Aynı düzlemlere ait olan piklerin gözlenme açılarında ufak farklılıkların olmasından dolayı her bir numune için piklerin gözlenme açıların, şiddetleri ve denklem (3.1) yardımıyla hesaplanan düzlemler arası mesafe (d_{hkl}) Çizelge 4.1'de verilmiştir. Bununla birlikte (0002) düzlemi için elde edilen XRD grafikleri yardımıyla denklem 3.2 ile verilen Scherrer formülü kullanılarak kristal büyüklükleri ve denklem 3.3 ile iç esnek zor parametreleri yarı pik yüksekliklerinin genişliği kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan kristal büyüklükleri ve iç zor parametrelerinin değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Şekil 4.6 hesaplanan kristal büyüklüklerinin ve pik yarı yüksekliği genişliklerinin O₂/Ar oranına göre değişimini göstermektedir.

Numune adı	d _{hkl} (0002) düzlemi için (Å)	(0002) düzlemi için		(0104) düzlemi için		(0112) düzlemi için	
		Açı	Şiddet	Açı	Şiddet	Açı	Şiddet
452a	1,28120	16,07	9,22	27,15	86,69	-	-
452b	1,31797	15,61	84,00	27,75	8,28	-	-
453a	1,28900	15,97	201,91	-	-	-	-
453b	1,29374	15,91	272,11	27,15	65,55	-	-
454a	1,31962	15,59	128,35	27,27	61,70	-	-
454b	1,32312	15,57	71,78	27,09	73,74	-	-
N katkılı	1,67611	15,92	6,60	27,76	8,23	25,68	58,66
p-tipi ZnO	1,31051	15,71	35,21	-	-	25,03	92,34
n-tipi ZnO	1,31229	15,69	96,24	-	-	25,01	53,14
Külçe	1,42195*	14,45*	769,68*	-	-	25,09	258,92
Tek kristal	1,31395	15,68	85,78	27,68	27,30	-	-

Çizelge 4.1. Reaktif püskürtme metodu ile büyütülmüş ZnO ince filmlerinin ve tek kristal ile külçe malzemenin (0002) düzlemi için hesaplanan kristal büyüklükleri ve iç esneklik zor katsayısı

^{*}değerler (0100) piki için geçerlidir

Çizelge 4.2. Reaktif püskürtme metodu ile büyütülmüş ZnO ince filmlerinin ve tek kristal ile külçe malzemenin (0002) düzlemi için hesaplanan kristal büyüklükleri ve iç esneklik zor katsayısı

Numune	O ₂ /Ar Oranı	Pik Genişliği	Kristal Büyüklüğü	İç esnek
adı	(torr)	(derece)	(nm)	zor
452a	0,41	0,42814	8,88588	0,01304
452b	0,41	0,396	9,58878	0,01237
453a	1,41	0,38544	9,86836	0,01177
453b	1,41	0,48037	7,91583	0,01472
454a	5,1	0,3658	10,37863	0,01146
454b	5,1	0,35797	10,60467	0,01122
N katkılı	17	0,37921	7,30226	0,0118
p-tipi ZnO	-	0,31264	12,15121	0,0097
n-tipi ZnO	-	0,3715	10,22513	0,01155
külçe	-	0,26412	14,29891	0,00894
Tek kristal	-	0,42814	10,01606	0,01304



Şekil 4.6. Farklı O₂/Ar oranları için filmlerin a) kristal büyüklüklerinin gösterimi b) pik yarı yükseklik genişliğinin değişimi

4.2. Optik Karakterizasyon

4.2.1. Soğurma

Si taban malzemesi üzerine büyütülmüş numuneler dışındaki filmlerin ve tek kristal olarak adlandırılan ZnO malzemesinin soğurma grafikleri bölüm 3.2.1.1'de verildiği şekliyle alınmıştır. Alınan ham soğurma grafikleri her bir numune için 15 (bazen 10, 12, veya 20 K), 50 K, 100 K, 150 K, 200 K, 250 K, 300 K sıcaklıkları için çizilmiş ve aynı grafikte verilmiştir. Çizilen soğurma grafikleri Şekil 4.7 ile 4.14 arasında verilmiştir. Her numune için sıcaklığa bağlı olarak çizilen 3 grafik mevcuttur. Bu grafikler genel olarak eksitonik geçişlerin daha iyi gözlenebilmesi için bant kenarı soğurması (büyük grafik) 340-400 nm arasında, bant içinde herhangi bir soğurmanın var olup olmadığının anlaşılması için bant içi soğurması (küçük grafik) 400-1100 nm arasında ve tüm spektrumun genel bir görünüşü (küçük grafik) 320-1100 nm arasında verilmiştir.



Şekil 4.7. O_2 /Ar oranı 0,41 olan film için **a**) bant kenarı soğurmasının **b**) bant içi soğurmasının **c**) 320-1100 nm arasındaki genel soğurma spektrumunun gösterimi



Şekil 4.8. O₂/Ar oranı 0,41 olan diğer filmin **a**) bant kenarı soğurmasının **b**) bant içi soğurmasının **c**) 320-1100 nm arasındaki genel soğurma spektrumunun gösterimi



Şekil 4.9. O_2 /Ar oranı 1,41 olan filmin **a**) bant kenarı soğurmasının **b**) bant içi soğurmasının **c**) 320-1100 nm arasındaki genel soğurma spektrumunun gösterimi



Şekil 4.10. O₂/Ar oranı 1,41 olan diğer filmin **a**) bant kenarı soğurmasının **b**) bant içi soğurmasının **c**) 320-1100 nm arasındaki genel soğurma spektrumunun gösterimi



Şekil 4.11. O_2/Ar oranı 5,1 olan filmin **a**) bant kenarı soğurmasının **b**) bant içi soğurmasının **c**) 320-1100 nm arasındaki genel soğurma spektrumunun gösterimi



Şekil 4.12. O₂/Ar oranı 5,1 olan diğer filmin **a**) bant kenarı soğurmasının **b**) bant içi soğurmasının **c**) 320-1100 nm arasındaki genel soğurma spektrumunun gösterimi



Şekil 4.13. O₂/Ar oranı 17 olan ve N ile katkılanmış filmin **a**) bant kenarı soğurmasının **b**) bant içi soğurmasının **c**) 320-1100 nm arasındaki genel soğurma spektrumunun gösterimi



Şekil 4.14. Tek kristal numunenin a) bant kenarı soğurmasının b) bant içi soğurmasınınc) 320-1100 nm arasındaki genel soğurma spektrumunun gösterimi

Yukarıdaki Şekil 4.7 ile 4.14 arasında ham soğurma dataları verilen ince filmlerin yasak enerji aralıklarının belirlenmesi ve şiddetleri arasında yorum yapılabilmesi için tüm soğurma verileri soğurma katsayısına bölüm 3.2.2.1'de verilen denklem 3.11 yardımıyla dönüştürüldü. Soğurma katsayılarının elde edilmesi ile soğurma olayı ile ilgili nicel bir veri elde edilmiş oldu.

Şekil 4.15 ile 4.19 arasında üç farklı O_2 /Ar oranı için (0,41, 1,41 ve 5,1), Azot katkılı film için ve tek kristal için soğurma katsayıları, soğurma katsayısının kareleri (yasak enerji aralığının hesaplanması) ve yasak enerji aralığının değişimi gösterilmiştir.



Şekil 4.15. O₂/Ar oranı 0,41 olan ZnO ince filminin a) soğurma katsayısının (şekil eksitonik geçişlerin daha iyi gözlenmesi için üst üste çizilmiştir) b) soğurma katsayısının karesinin ve c) bant aralığının sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.16. O₂/Ar oranı 1,41 olan ZnO ince filminin **a**) soğurma katsayısının (şekil eksitonik geçişlerin daha iyi gözlenmesi için üst üste çizilmiştir) **b**) soğurma katsayısının karesinin ve **c**) bant aralığının sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.17. O₂/Ar oranı 5,1 olan ZnO ince filminin **a**) soğurma katsayısının (şekil eksitonik geçişlerin daha iyi gözlenmesi için üst üste çizilmiştir) **b**) soğurma katsayısının karesinin ve **c**) bant aralığının sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.18. Azot katkılı ZnO:N ince filminin **a**) soğurma katsayısının (şekil eksitonik geçişlerin daha iyi gözlenmesi için üst üste çizilmiştir) **b**) soğurma katsayısının karesinin ve **c**) bant aralığının sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.19. Tek kristal malzemenin **a**) soğurma katsayısının (şekil eksitonik geçişlerin daha iyi gözlenmesi için üst üste çizilmiştir) **b**) soğurma katsayısının karesinin ve **c**) bant aralığının sıcaklıkla değişimi

4.2.1.a. Tavlamanın etkisi

Vakumda tavlama işleminin etkisinin anlaşılması için bazı numuneler farklı sıcaklık ve sürelerde tavlama işlemine maruz bırakılmıştır. 452a numunesi ve 453a numunesi seri bir takım vakum tavlama işlemine maruz bırakılmışlardır. 452a numunesi (O₂/Ar=0,41) ilk önce 30 dakika 400 ^oC derecede tavlandıktan sonra ölçümler alınmış ve arkasından 30 dakika 500 ^oC'de tavlanarak ölçümler yinelenmiştir. 453a numunesi ise vakum ortamında 400 ^oC 10 dakika tavlanmış sonra sıcaklığa bağlı soğurma ölçümleri alındı ve bu ölçümler 20 dakika, 30 dakika, 40 dakika, 50 dakika ve 60 dakika tavlamayla tekrarlanmıştır. Alınan soğurma ölçümleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak 452a numunesi için grafikleri Şekil 4.20 ve 4.21'de 453a numunesi için Şekil 4.22-4.27 arasında gösterilmiştir.



Şekil 4.20. O_2 /Ar oranı 0,41 (452a) olan ve 400°C'de vakum ortamında 30 dakika tavlandıktan sonra filmin **a**) bant kenarı soğurmasının **b**) bant içi soğurmasının **c**) 320-1100 nm arasındaki genel soğurma spektrumunun gösterimi



Şekil 4.21. O_2/Ar oranı 0,41 (452a) olan ve 400°C'de vakum ortamında 30 dakika tavlamanın ardından 500 °C'de yine vakumda 30 dakika tavlandıktan sonra filmin **a**) bant kenarı soğurmasının **b**) bant içi soğurmasının **c**) 320-1100 nm arasındaki genel soğurma spektrumunun gösterimi



Şekil 4.22. O₂/Ar oranı 1,41 (453a) olan ve 400°C'de vakum ortamında 10 dakika tavlamanın ardından filmin **a**) bant kenarı soğurmasının **b**) bant içi soğurmasının **c**) 320-1100 nm arasındaki genel soğurma spektrumunun gösterimi



Şekil 4.23. O_2 /Ar oranı 1,41 (453a) olan ve 400°C'de vakum ortamında 10+20 dakika tavlamanın ardından filmin **a**) bant kenarı soğurmasının **b**) bant içi soğurmasının **c)** 320-1100 nm arasındaki genel soğurma spektrumunun gösterimi



Şekil 4.24. O₂/Ar oranı 1,41 (453a) olan ve 400°C'de vakum ortamında 10+20+30 dakika tavlamanın ardından filmin **a**) bant kenarı soğurmasının **b**) bant içi soğurmasının **c)** 320-1100 nm arasındaki genel soğurma spektrumunun gösterimi



Şekil 4.25. O_2 /Ar oranı 1,41 (453a) olan ve 400°C'de vakum ortamında 10+20+30+40 dakika tavlamanın ardından filmin **a**) bant kenarı soğurmasının **b**) bant içi soğurmasının **c**) 320-1100 nm arasındaki genel soğurma spektrumunun gösterimi



Şekil 4.26. O_2 /Ar oranı 1,41 (453a) olan ve 400°C'de vakum ortamında 10+20+30+40+50 dakika tavlamanın ardından filmin **a**) bant kenarı soğurmasının **b**) bant içi soğurmasının **c**) 320-1100 nm arasındaki genel soğurma spektrumunun gösterimi



Şekil 4.27. O_2 /Ar oranı 1,41 (453a) olan ve 400°C'de vakum ortamında 10+20+30+40+50+60 dakika tavlamanın ardından filmin **a**) bant kenarı soğurmasının **b**) bant içi soğurmasının **c**) 320-1100 nm arasındaki genel soğurma spektrumunun gösterimi

Yine tavlamı işlemlerinin ardından alınan soğurma ölçümleri de soğurma katsayısına dönüştürülmüştür. Tavlama işleminin etkisinin anlaşılması için 30 K sıcaklığında hem 452a hem de 453 a numuneleri için elde edilen sonuçlar Şekil 4.28 ve 4.29'da verilmiştir.



Şekil 4.28. Tavlama işlemleri sonucunda O₂/Ar oranı 0,41 (452a) olan malzemenin 30 K sıcaklığındaki soğurma katsayısının enerji ile değişimi



Şekil 4.29. Tavlama işlemleri sonucunda O₂/Ar oranı 1,41 (453a) olan malzemenin 30 K sıcaklığındaki soğurma katsayısının enerji ile değişimi

4.2.2. Fotolüminesans

PL ve hayat süresi ölçümleri üniversitemizin kimya bölümünde bulunan ve bölüm 3'de şematik diyagramı verilen bir sistemle gerçekleştirilmiştir. PL ölçümlerinde uyarma ışığı kaynağı olarak Xe lamba kullanılmıştır ve ölçümler dalgaboyuna bağlı olarak 290-600 nm aralığında oda sıcaklığında yapılmıştır. Ölçümler her bir numune için 300, 330, 340 ve 350 nm uyarma ışığı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu dalgaboylarının hepsi ZnO malzemenin yasak enerji aralığından büyüktür ve elektron-hol çifti oluşturmak için uygundur. Farklı dalgaboylarında kullanılan ışık kaynağının şiddeti ve gücü farklı olacağından numuneler üzerinde farklı ayrım güçlerine sahip olabileceklerdir. Bu anlamda ölçümler genel olarak 4 farklı dalgaboyunda gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.30 ile 4.38 arasında farklı O₂/Ar oranlarında büyütülmüş filmlerin tek kristal ve külçe ZnO malzemelerinin alınmış PL sonuçları enerji ve dalgaboyuna bağlı olarak verilmiştir.



Şekil 4.30. O_2 /Ar oranı 0,41 (452a) olan ince filmin oda sıcaklığındaki PL ölçümünün dalgaboyu ve enerjiye karşı gösterimi. Numune 400 $^{\circ}$ C'de 30 dakika ve 500 $^{\circ}$ C'de 30 dakika tavlandıktan sonra alınmıştır.



Şekil 4.31. O₂/Ar oranı 0,41 (452b) olan ince filmin oda sıcaklığındaki PL ölçümünün dalgaboyu ve enerjiye karşı gösterimi.



Şekil 4.32. O_2 /Ar oranı 1,41 (452b) olan ince filmin oda sıcaklığındaki PL ölçümünün dalgaboyu ve enerjiye karşı gösterimi. Ölçüm numunenin 400 $^{\circ}$ C'de toplam 210 dakika tavlandıktan sonra alınmıştır.



Şekil 4.33. O₂/Ar oranı 1,41 (452b) olan ince filmin oda sıcaklığındaki PL ölçümünün dalgaboyu ve enerjiye karşı gösterimi



Şekil 4.34. O₂/Ar oranı 5,1 (454a) olan ince filmin oda sıcaklığındaki PL ölçümünün dalgaboyu ve enerjiye karşı gösterimi



Şekil 4.35. O₂/Ar oranı 5,1 (454b) olan ince filmin oda sıcaklığındaki PL ölçümünün dalgaboyu ve enerjiye karşı gösterimi



Şekil 4.36. O₂/Ar oranı 17 olan ve N ile katkılanmış (455) olan ince filmin oda sıcaklığındaki PL ölçümünün dalgaboyu ve enerjiye karşı gösterimi



Şekil 4.37. Tek kristal malzemenin oda sıcaklığındaki PL ölçümünün dalgaboyu ve enerjiye karşı gösterimi



Şekil 4.38. Külçe malzemenin oda sıcaklığındaki PL ölçümünün dalgaboyu ve enerjiye karşı gösterimi

PL ölçümlerini ardından hayat süreleri yine bölüm 3'te şematik olarak verilen bir sistemle ölçümler alınmıştır. Alınan ölçümler ve ölçümler sonucunda yapılan eksponansiyel fitle hayat süreleri bulunmuş ve Şekil 4.39 ile 4.46 arasında verilmiştir.



Şekil 4.39. O₂/Ar oranı 0,41 (452a) olan ince filmin oda sıcaklığındaki hayat süresi ölçümünün gösterimi



Şekil 4.40. O₂/Ar oranı 1,41 (453a) olan ince filmin oda sıcaklığındaki hayat süresi ölçümünün gösterimi



Şekil 4.41. O₂/Ar oranı 1,41 (453b) olan ince filmin oda sıcaklığındaki hayat süresi ölçümünün gösterimi



Şekil 4.42. O₂/Ar oranı 5,1 (454a) olan ince filmin oda sıcaklığındaki hayat süresi ölçümünün gösterimi



Şekil 4.43. O₂/Ar oranı 5,1 (454b) olan ince filmin oda sıcaklığındaki hayat süresi ölçümünün gösterimi



Şekil 4.44. O₂/Ar oranı 17 olan ve N ile katkılanmış ZnO:N (455) olan ince filmin oda sıcaklığındaki hayat süresi ölçümünün gösterimi



Şekil 4.45. Tek kristal olan malzemesinin oda sıcaklığındaki hayat süresi ölçümünün gösterimi



Şekil 4.46. Külçe olan malzemenin oda sıcaklığındaki hayat süresi ölçümünün gösterimi
Numune Adı	O ₂ /Ar oranı	τ ₁ (ps)	τ ₂ (ns)	Not
452a	0,41	568,23		Vakumda 400 ve 500 °C 30'ar dakika tavlanma
453a	1,41	389,83	-	Vakumda 400 0 C toplam 210 dakika tavlama
453b	1,41	397,65	1,82	tavlanmamış
454a	5,1	797,46	-	tavlanmamış
454b	5,1	599,91	-	tavlanmamış
455, ZnO:N	17	577,35	-	tavlanmamış
Tek kristal	-	343,95	5,72	tavlanmamış
Külçe ZnO	-	2,73 ns	-	tavlanmamış

Çizelge 4.3. Farklı O₂/Ar oranlarında büyütülmüş ince filmler ile tek kristal ve külçe numune içi alınan hayat süreleri ölçümleri (τ_1 ve τ_2 serbest eksiton ve elektron için, sırasıyla)

Elde edilen hayat süreleri ölçümleri yukarıdaki tablo da her bir numune için verilmiştir. Çizelge 4.3'den de gözlendiği gibi ince filmler için elde edilen hayat süresi ps mertebesinde iken külçe halde ki malzemelerde ns mertebesindedir.

4.3. Elektriksel Karakterizasyon

4.3.1. Schottky diyot karakterizasyonu

ZnO'da Schottky diyot için kullanılan ZnO malzemesi University Wafer firmasından alınan ve şeffaf, külçe halindeki bir malzemedir. Schottky diyot ve omik kontaklar arkalı önlü yüzeylere buharlaştırılarak yapılmıştır. Schottky diyot malzemesi olarak Ag metali ve Al metali de omik kontak için kullanılmıştır. Diyot üretimi için kullanılan gölge maske daireseldir ve yarıçapı 0,5 mm'dir. Sonuçta oluşan diyotun alanı 7,86x10⁻³ cm²'dir. Yapılan Schottky diyotun oda sıcaklığındaki yarı logaritmik ve lineer I-V karakteristiği Şekil 4.47'de verilmiştir. Üretilen Schottky diyot için düz beslem I-V karakteristiği yardımıyla idealite faktörü 1,55 ve doyma akım yoğunluğu I₀ yardımıyla da engel yüksekliği 0,82 eV olarak bölüm 3'de anlatıldığı gibi hesaplanmıştır.



Şekil 4.47. Ag/n-ZnO Schottky diyotun oda sıcaklığında a) yarı logaritmik ve b) lineer I-V grafiği

Sıcaklığa bağlı alınan I-V ölçümleri aşağıdaki şekilde hem yarı logaritmik gösterimle hem de lineer gösterimle verilmiştir.



Şekil 4.48. Ag/n-ZnO Schottky diyotun yarı a) logaritmik ters ve düz beslem ve b) lineer düz beslem I-V grafiği

Ters beslem akımı engel yüksekliğinin sıcaklığa bağlılığının, $\ln(I_0/T^2)$ 'nin 1/T'ye karşı grafiğinden Richardson sabitinin deneysel değerinin belirlenmesinde kullanıldığı için önemlidir. Ters beslem akımının sıcaklıkla değişimi lineer eksenlerle Şekil 4.49'da gösterilmiştir.



Şekil 4.49. Ag/n-ZnO Schottky diyotun ters beslem I-V eğrisinin sıcaklığa bağımlılığı

Hesaplanan idealite faktörü ve engel yüksekliğinin sıcaklığa bağlılığı da Şekil 4.50'de verilmiştir.



Şekil 4.50. Ag/n-ZnO Schottky diyotun idealite faktörü ve engel yüksekliğinin sıcaklığa bağımlılığı

Deneysel olarak Richardson sabiti ve engel yüksekliği Richardson grafiği denilen grafikle bulunur. Bu grafik $\ln(I_0/T^2)$ 'nin 1/T'ye karşı çizilen bir grafiktir ve grafiğin

eğiminden engel yüksekliği ve y eksenini kestiği yerden de Richardson sabitinin değeri deneysel olarak bulunur.



Şekil 4.51. Ag/n-ZnO Schottky diyot için Richardson grafiği. İçteki grafik nkT/q'nün kT/q'ya karşı değişimi

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

5.1. Numunelerin Büyütme Parametreleri

Her türlü formdaki ZnO malzemelere (külçe, ince filmler; epitaksiyel veya polikristal, toz) olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Bunun sebebi ZnO yarıiletkeninin geniş ve direk bant yapısına, yüksek eksiton bağlanma enerjisine (60 meV) sahip olması ve yüksek enerjili parçacık radyasyonuna bilinen en dayanıklı malzeme olması olarak gösterilebilir. Bu avantajları, bu yarıiletkeni UV ve mavi bölgede çalışan optoelektronik aygıt üretiminde kullanılmasını sağlar. Ancak bu anlamda p-tipi iletkenlik elde edilmesi en önemli gerekliliklerin başında gelmektedir. Aslında ZnO yeni keşfedilen bir malzeme olmamasına rağmen (1950'li yıllarda oldukça ilgi çeken bir malzemedir), yukarıda verilen özelliklerinden dolayı son on yılda oldukça fazlaca çalışılan bir yariiletken olmuştur. ZnO yariiletkenin tarihi anlamda literatürdeki yeri Hutson et al. (1957) tarafından 1957 yılında yayınladıkları makalenin ilk cümlesinden anlaşılabilir; "ZnO yariiletkeni birçok yıldan beri n-tipi bir yariiletken olarak belirlenmiştir". Bu anlamda tarihi olarak oldukça eski bir malzeme olmasına rağmen son on yıldaki bu artan ilgi, 1997 yılında Minegishi et al. (1997) tarafından p-tipi iletkenliğin azot katkısıyla bildirilmesidir. Sonuç olarak kararlı yapıda p-tipi ZnO elde etmek oldukça önemli bir çalışma alanıdır.

Şekil 5.1. (a) ve (b) birbirinden bağımsız olarak Xiong *et al.* (2002) ve Singh *et al.* (2003) tarafından gerçekleştirilmiş olup, sadece büyütme ortamındaki O_2 gazı basıncı değiştirilerek p-tipi iletkenlik elde edilebileceğini gösterilmiştir. Xiong *et al.* (2002) tarafından yapılan çalışmada ZnO filmleri RS büyütme metodu ile büyütülmüş olup büyütme ortamındaki $O_2/(O_2+Ar)$ gazı oranlarına bağlı olarak p-tipi iletkenlik elde edildiği bildirilirken, Singh *et al.* (2003) tarafından yapılan çalışmada ise O_2 kısmi basıncının değişimiyle p-tipi iletkenlik elde edildiği gösterilmiştir.

Bu çalışmalardan daha önce, yine ortamdaki O_2 gazı basıncının değiştirilmesi ile Tüzemen *et al.* (2001) tarafından p-tipi iletkenlik elde edilmiş ve elde edilen filmlerin vakum tavlama işlemlerine maruz bırakıldıktan sonra mobilitelerinin 130 cm²/Vs ve taşıyıcı yoğunluklarının 5x10¹⁵ ve özdirençleri 30 Ωcm olarak bildirmişlerdir. Bunun yanında n-tipi ZnO numunesi üzerine büyüttükleri bu p-tipi filmle birlikte literatürdeki ilk p-n homo eklemlerinden bir tanesini bildirmişlerdir. Bu p-n ekleminin I-V karakteristiği Şekil 5.1 (c) de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Büyütme ortamındaki O₂ basıncının değiştirilmesi ile p-tipi ZnO edilmesi a) $O_2/(O_2+Ar)$ (Xiong *et al.* 2002) b) Oksijen kısmi basıncı (Singh *et al.* 2003) c) ilk homo p-n eklemi (Tüzemen *et al.* 2001)

Yukarıda bahsedilen çalışmaların tamamı büyütme ortamındaki O_2 basıncının değiştirilmesiyle ZnO'da p-tipi iletkenlik elde edilebileceğini göstermektedir. Böyle bir bulgu, O_2 miktarı değişimiyle n-tipi iletkenlikten p-tipi iletkenliğe geçişin yarıiletkende elektron sağlayan donor kusur oluşumundan yüksek yoğunluklu bir akseptör oluşumuna

sebep olmasıyla açıklanabilir. Alternatif bir açıklama olarak yüksek yoğunluklu bir donor seviyesinin oluşmaması gösterilebilir. Böylece yarıiletkende oluşmuş olan akseptör seviye veya seviyelerinin telafi edilememesi neticesinde p-tipi iletkenlik oluşabilir. Nokta kusurların etkisiyle yarıiletkenlerin iletkenliklerinde bu tip büyük değişimler yarıiletken fiziğinde oldukça yaygındır. Örneğin, InP yarıiletkenine Fe katkısının yasak enerji aralığı ortasında yerleşen bir nokta kusur oluşturduğu ve yarıiletkenin yarıyalıtkan karakteristiklere sahip olmasını sağladığı bilinmektedir. Benzer bir durum yine GaAs yarıiletkenin de EL2 kusuru ile karşımıza çıkmaktadır. ZnO yarıiletkeni için iletkenlik tipindeki değişime yukarıda öngörülen ikinci model biraz daha uygun gibi gözükmektedir. V₀ kusurunun donor özellik gösterdiği düşünülürse, yüksek O₂ basıncı altında bu elektron kaynağı özelliği gösteren kusurun oluşması engellenir. Bu engelleme akseptör(ler)in telafi edilmesini önler ve p-tipi iletkenliğe dönüşüm gerçekleşebilir. ZnO'da oluşum enerjisi açısından en düşük enerjiye sahip olan kusurların başında V_{Zn} gelmektedir (Kohan *et al.* 2000). Dolayısıyla ikinci modelin etkin olması oldukça muhtemeldir.

Bu çalışmada kullanılan filmler için, oksijen eksikliğinin n-tipi iletkenlikte etkin olduğu göz önüne alınırsa (Tüzemen *et al.* 2001), O₂/Ar basıncının 5,1 olduğu 454a-454b numunelerin p-tipi iletkenliğe, O₂/Ar basıncının 0,41 olduğu 452a-452b numunelerinin ise n-tipi iletkenliğe yakın olduğu düşünülebilir. Bununla birlikte O₂/Ar basıncı oranının 1,41 olduğu numune ise yüksek dirençli ve nispeten asal yarıiletken yapısında olması beklenen bir filmdir. ZnO'da p-tipi elde etme yollarından bir tanesi olarak N₂ katkılamak olarak gösterilebilir. Bu anlamda 455 numaralı ZnO ince filmi N₂ katkılanmış ve O₂/Ar basıncının da yüksek olması ile p-tipi olması beklenir.

5.2. XRD Kırınım Sonuçlarının Değerlendirilmesi

II-VI yarıiletkenlerin çoğu çinko blend veya hekzagonal wurtzite yapıda kristalleşirler. Wurtzite kristal yapısının birim hücresinde iki anyon ve iki katyon olmak üzere dört atom bulunur. Bu yarıiletkenler genellikle geniş bant aralıklı olma eğilimindedirler (Kobayashi *et al.* 1983). Tetrahedral bağlanma durumu tipik sp³ kovalent bağlanmasına örnektir. Fakat bu malzemeler aşırı iyonik karaktere sahiptirler. Öyle ki; ZnO % 62 gibi oldukça yüksek iyonik karakter göstermektedir (Özgür *et al.* 2005). Bu da bağ yapısının çok kuvvetli olmasını sağlar ve yarıiletkenin yüksek güç elektroniği uygulamalarında kullanılmasını sağlayan temel sebeptir. Bilindiği gibi hekzagonal yapı a ve c gibi iki örgü parametresine sahiptir ve ZnO yarıieltkeni c/a oranı 3,250/5,206 olan bir yarıiletkendir (Yıldırım *et al.* 2005).

Oksijen basıncının değiştirilmesi ile üretilen ince filmlerin XRD grafikleri aşağıdaki şekilde (Şekil 5.2) toplu olarak verilmiştir. Şekilden de gözüktüğü gibi filmlerin genelinde üç pik bulunmaktadır. Bunlardan 2θ =18 derece civarında gözlenen pik taban malzeme olarak kullanılan safir (Al₂O₃) (0006) düzlemine aittir. Bu pik safir taban malzemesi üzerine üretilen ZnO filmlerinin XRD sonuçlarında oldukça sık rastlanmaktadır (Porter *et al.* 2005).



Şekil 5.2. O₂/Ar oranının 0,41, 1,41, 5, 1 olan ZnO ince filmlerinin XRD grafiklerinin birlikte gösterimi

Safir (0006) düzlemine ait pikin farklı O₂/Ar oranına sahip filmlerde ve tavlama işlemi neticesinde şiddetlerinde değişimler gözlenmektedir. Bu değişimin aslında filmlerin

kalınlıklarındaki değişimlerden kaynaklandığı söylenebilir. Üretilen filmlerin kalınlıkları azaldıkça x-ışınlarının daha derinlere girebilmekte ve derinlerden yani taban malzemeden gelen yansımaların şiddetleri artmaktadır.

Numunelerde gözlenen diğer pikler ZnO'ya ait olup genellikle filmler c-eksenli (0002) yönelimine sahip olduğu gözlenmektedir. Yinede 452a numunesi 30 dakika 400 ^oC'de ve arkasından 30 dakika 500 ^oC'de vakumda tavlandıktan sonra (0104) tercihli yönelime sahiptir. Düzlemler ((0002) ve (0104)) için gözlenen açılar aynı O₂/Ar basıncı oranları için yaklaşık olarak aynı kalırken, bu oranın değişimiyle gözlenen pik açılarının pozisyonlarında ufak değişimler gözlenmektedir. Buda farklı O₂/Ar basıncı oranlarının malzemeler üzerinde oluşturmuş olduğu baskıların farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, O₂/Ar basıncı oranının 1,41 olan filmlerde pik şiddetleri diğerlerine göre kıyaslandığında oldukça yüksektir.

Bu filmlerin bazılarında uygulanan (452a ve 453a) vakum tavlama işlemi filmlerin kristalografik yapılarında büyük değişimler ile sonuçlanmıştır. Örneğin; O₂/Ar basıncı 0,41 olan 452b numunesi (0002) düzlemli tercihli yönelime sahipken aynı büyütme şartlarına sahip olan 452a numunesi vakum tavlama işlemine maruz bırakıldıktan sonra (0104) tercihli yönelime sahip olan bir filme dönüşmüştür. Bunun yanında 453a ince filmi de 400 ⁰C'de toplam 210 dakika vakum tavlama işlemine maruz bırakılmış ve aynı büyütme şartlarıyla büyütülen 453b filmine göre kıyaslandığında (0104) pikinin kaybolduğu ve filmin kristal yapısında iyileşme olduğu gözlenmiştir.

Şekil 4.4'de verilen N katkılı ZnO ince filminin kristal yapısı diğer filmler ile kıyaslandığında oldukça bozuk olduğu gözlenmektedir. Azot katkısıyla kristal yapıdaki bozulma literatürde genellikle karşılaşılan bir problem olarak ortaya çıkmaktadır (Zhang *et al.* 2004). Bunun yanında ZnO:N filminin (0002) pikinin zayıf olduğu ve (0112) pikinin baskın olduğu gözlenmektedir. Yine azot katkısıyla (0002) pikinin zayıflaması gözlenen bir durum olarak ortaya çıkmaktadır (Bian *et al.* 2004).

Si üzerine büyütülen filmler p-tipi ve n-tipi olarak belirlenmiş olup (Doğan 2001), bunların XRD sonuçları birbirlerine oldukça benzerlik göstermektedir. Özellikle piklerin gözlendikleri açılar birbirlerine yakın ve safir taban malzemesi üzerine büyütülen filmlerden farklı olarak bu filmlerde oluşan ikinci pik (0104) yerine (0112) pikidir. Bu çalışmada kullanılan külçe numune USA'de Wright State Üniversitesi personeli Prof. D.C. Look'dan temin edilmiştir. Buhar fazı taşıma metoduyla büyütülen ZnO külçe malzemesi 205 cm²/Vs mobiliteye ve 6x10¹⁶ cm⁻³ konsantrasyona sahip olduğu bildirilmiştir (Look *et al.* 1997). Külçe ZnO tüm filmlerden farklı olarak (0100) yönelimi baskın olarak büyümüştür. Bunun yanında kalınlığının ince filmler ile kıyaslandığında oldukça yüksek olması piklerin şiddetlerinin yüksek olmasının sebebini açıklamaktadır. Eagle Picher firmasından alınan tek kristal ZnO numunesi de (0002) düzleminde büyüme gösterdiği Şekil 4.4'de belirlenmiştir.

Şekil 5.3'de pik yarı yükseklik genişliklerinin ve kristal büyüklüklerinin büyütme ortamındaki O₂/Ar basıncı oranlarına göre değişimleri verilmiştir. Bu şekilden de görüldüğü gibi kristal büyüklüğü ve pik yarı yükseklik genişliği 3. bölümde verilen denklem 3.3 ile ters orantılıdır. Geniş pikler oldukça düşük kristal büyüklüğüne sahip olur ki; bu istenmeyen bir duruma karşılık gelmektedir. Bu anlamda farklı O₂/Ar basınçlarında büyütülmüş filmler için hesaplanan kristal büyüklüğü değerleri tablo 4.2'de verildiği gibi 10 nm mertebesinde olup literatürde benzer malzemelerle iyi bir uyum içerisindedir (Zhu *et al.* 2006).



Şekil 5.3. (0002) düzlemi için pik yarı yüksekli genişliğinin ve kristal büyüklüğünün değişimi

Şekil 5.3'den gözüktüğü gibi pik yarı yükseklik genişlikleri başlangıçta büyütme ortamındaki O₂/Ar basıncı artarken artmakta ve basıncın daha da büyük bir artışı için azalmaktadır. Kristal büyüklüğü ise bu davranışın tam tersi bir değişim göstermektedir. Bunun yanında tavlanmış numunelerin kristal büyüklükleri için farklı bir durum söz konusudur. Tavlama işlemi ile büyütme ortamında O₂/Ar basıncı artarken kristal büyüklüğü artma eğilimi göstermektedir. Tavlama işleminin süresi arttıkça kristal büyüklüğü artma eğilimi göstermektedir. Tavlama işleminin süresi arttıkça kristal büyüklüğünün arttığı dolayısıyla da kristalleşmenin düzeldiği sonucu çıkarılabilir. İç esnek zor katsayısı da kristal büyüklüğü ile aynı tip bir değişime sahiptir. XRD verilerinde piklerin gözlenme açılarındaki farklılıklar genellikle kristalin farklı zor katsayılarına sahip olduğundan kaynaklanmaktadır (Dong *et al.* 2007). Dolayısıyla aynı düzlemin farklı bir açıda gözlenmesinin sebebi, O₂/Ar basıncının değişimiyle kristal örgüdeki atomun farklı bir baskıda oluşturan bir atomik çevreye sahip olmasını sağlamakta ve örgüde bulunan atom üzerine etkiyen baskıdaki değişiklik de düzlemin farklı bir açıda gözlenmesini sağlayabilmektedir.

5.3. Soğurma Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Tüm soğurma ölçümleri 10–320 K sıcaklıkları arasında gerçekleştirilmiş olup sıcaklık helyum kapalı devre kryostatı sayesinde düşürülmüştür. Elde edilen her bir soğurma verisi bölüm 3.2.2.1'de verildiği şekliyle aşağıdaki denklem kullanılarak soğurma katsayısı değerlerine dönüştürülmüştür.

$$T' = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} = e^{-A}$$
(5.1)

Yukarıdaki denklemde A terimi ham soğurma verisini ifade etmektedir ve soğurma katsayısına dönüştürebilmek için malzemenin R yansıma katsayısının bilinmesi gereklidir. İdeal bir yarıiletken için yasak enerji aralığındaki bölgede elektronların veya hollerin bulunabileceği müsaade edilmiş bir enerji seviyesin bulunmamasından dolayı, bant içerisindeki bölgede soğurmanın olmadığı kabul edilebilir. Bununla beraber, ideal yarıiletkenlere sahip olamamamız ve yarıiletkenlerin kusurlar içermesinden dolayı bant içindeki bölgede soğurma gözlenmesi oldukça karşılaşılan bir durumdur ve bu genellikle derin seviye kusurlarına atfedilir. Fakat bu kusurlar tarafından üretilen soğurmanın gözlenebilmesi için o kusur seviyesinin yeterince yüksek yoğunlukta taşıyıcıya sahip olması gereklidir. Ölçümlerimizde bant kenarında ki bölgede soğurma şiddeti 2 civarlarındayken bant içindeki soğurmanın 0,5 civarlarında olması derin seviye kusurlarının soğurmasından çok ışık şiddetinin numune yüzeyinden yansımasıyla azalmasından kaynaklandığı söylenebilir. Elde ettiğimiz soğurma ölçümlerinde en düşük soğurma değerleri hemen hemen her numune için 1100 nm (1,127 eV) dalgaboyu değerinde gözlenmiştir. Bu anlamda soğurmanın en düşük olduğu 1100 nm değerinde soğurma katsayısının değerinin sıfır olduğu kabul edilerek malzemenin R yansıma katsayısı bulunabilir. Böylece denklem 5.1;

$$T' = \frac{(1-R)^2}{1-R^2} = e^{-A}$$
(5.2)

şeklini alır. Buradan her bir numune için 1100 nm'de yansıma katsayıları hesaplandı ve tablo 5.1'de verilmiştir.

Numune adı	O ₂ /Ar oranı	Yansıma Katsayısı (%)	Numune adı	O ₂ /Ar oranı	Yansıma Katsayısı (%)
452a	0,41	20,68	454a	5,1	21,20
452b	0,41	20,08	454b	5,1	17,90
453a	1,41	20,30	ZnO:N	17	54,48
453b	1,41	16,30	Tek kristal	-	20,65

Çizelge 5.1. ZnO filmlerinin ve tek kristal numunenin 1100 nm dalgaboyundaki 300 K'deki yansıma katsayıları

Elde edilen bu yansıma katsayıları numunenin ön yüzünden ve arka yüzünden olan yansımaların her ikisini birlikte içermektedir. ZnO:N filmi dışındaki numuneler için verilen bu değerler yaklaşık olarak %16 ile %22 arasında değiştiği Çizelge 1'den gözükmektedir. Bu değerler Ciobanu *et al.* (2006) tarafından bildirilen %10–20 değeriyle uyumluluk göstermektedir. Ayrıca Ma *et al.* (2007) tarafından da benzer olarak %15 civarında bildirilmiştir. *R* katsayısı belirlendikten sonra soğurma verileri denklem 5.1'de yerine yerleştirilerek soğurma katsayısına dönüştürülebilir.

Soğurma katsayısı değerleri filmler için yaklaşık olarak 10³ cm⁻¹ mertebesindedir. Tek kristal için bu değer yaklaşık 1 mertebe daha büyüktür ve bu beklenen bir etkidir. Çünkü soğurma katsayısının değeri kalınlıkla doğru orantılı olarak değişir ve tek kristal malzemenin kalınlığı ince filmlere oranla oldukça yüksek olmasından dolayı bu fark gözlenir. Farklı O₂/Ar oranlarında büyütülmüş ince filmlerin kendi arasındaki soğurma şiddetleri Şekil 5.4'de beraberce gösterilmektedir. Şekilden de gözüktüğü gibi 452a numunesi genel olarak bant kenarı bölgesinde diğer filmlere göre yüksek soğurma katsayısı değerlerine sahiptir. Bu malzeme büyütme ortamındaki en düşük O₂/Ar oranına sahip olan numunedir. Büyütme ortamındaki O₂/Ar oranı yükseldikçe soğurma katsayısının değeri azalmaktadır ve bu oranın daha da yükselmesiyle (454a numunesi) ile birlikte tekrar küçük bir miktar artmaktadır. Soğurma katsayılarının değerlerindeki bu değişim, (0002) düzlemi için XRD kırınımı sonuçlarıyla hesaplanan kristal büyüklüklerinin (Çizelge 4.2'de) değişimine benzer bir değişim göstermektedir.



Şekil 5.4. O₂/Ar oranı 0,41, 1,41 ve 5,1 olan numuneler için bant kenarı bölgesinde soğurma katsayısının enerjiye karşı değişimi

Yukarıda bahsedilen soğurma katsayısı değerlerinin farklı olmasının yanında, bant kenarı soğurma karakteristiklerinde de farklılıklar gözlenmektedir. Yukarıdaki şekilde gösterilen serbest eksiton geçişleri her üç numunede de gözükmektedir. Fakat bu geçiş 452a numunesi için oldukça belirginken diğer numuneler için bu kadar belirgin değildir. Bu ilk olarak serbest eksiton yoğunluğunun 452a numunesinde oldukça fazla oluştuğu anlamına gelmektedir. Bu farklılığın yanında ayrıca Şekil 5.4'de de gösterildiği gibi bu geçişin gerçekleştiği enerji değerinde malzemeler arasında bir fark gözükmektedir. Bu fark daha sonra açıklanacağı üzere malzemelerin eksiton bağlanma enerjileri arasındaki farkla sonuçlanmaktadır. Ayrıca 452a numunesinde belirgin bir şekilde gözlenen ve diğer filmlerde daha az belirgin olan bir bağlı eksitonik geçiş söz konusudur. Bu geçiş Şekil 5.5'de ayrıntılı olarak gösterilmektedir. Serbest eksiton geçişi ile bağlı eksiton geçişi arasındaki enerji farkı tüm sıcaklık aralığı boyunca yaklaşık olarak 75 meV'dur.



Şekil 5.5. O₂/Ar oranı 0,41 olan numune için eksitonik geçişlerin gösterimi

ZnO'da gözlenen bağlı eksitonik geçişin genellikle nötral donora mı yoksa nötral akseptöre mi bağlı olduğu konusunda literatürde bir uyuşmazlık söz konusudur. Gutowski et al. (1988) tarafından yapılan çalışmada II-VI yarıiletkenler için nötral donora bağlı eksiton (D^0X) komplekslerinin nötral akseptöre bağlı eksitonlara (A^0X) oranla daha düşük enerjili olacaklarını göstermişlerdir. Ayrıca ZnO'daki eksitonik geçişleri üzerine kapsamlı bir fotolüminesans çalışması Teke et al. (2004) tarafından gerçekleştirilmiş ve çalışmalarındaki bulgular Gutowski et al. (1988) tarafından bulunan bulgularla benzerlik göstermektedir. Teke et al. (2004) tarafından yapılan çalışmada nötral donora bağlı eksiton geçişinin serbest eksiton geçişinden sadece 17 meV kadar farklı olduğunu göstermişlerdir. Bu çalışmada serbest eksiton geçişiyle bağlı eksiton geçişi arasındaki enerji farkın 75 meV olduğu düşünüldüğünde bu geçişin nötral akseptöre bağlı eksiton geçişi olduğu öne sürülebilir. Bunun yanında Hall ölçümleriyle genellikle ZnO'da gözlenen akseptör seviyesinin 120 meV civarında bildirilmektedir (Ryu et al. 2003). Bu çalışmada gözlenen bağlı eksitonun enerjisi, serbest eksiton enerjisine ilaveten 75 meV eklendiğinde yaklaşık olarak 120 meV civarında bir enerji değerine ulaşır ki; buda ZnO'da gözlenen akseptör enerjisinin yaklaşık olarak aynı değerini verir. Sonuç olarak gözlenen bağlı eksitonun nötral akseptöre bağlı bir eksiton olduğunu kabul etmek yanlış olmaz. Benzer olarak Look et al. (2003) kendi

ölçümlerinde 59 meV olarak ölçtükleri eksiton geçişi yine nötral akseptöre bağlı bir geçiş olarak bildirmişlerdir.

Şekil 5.6'da filmlerin ve Şekil 5.7'de de azot katkılı film ile birlikte tek kristal malzemenin yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Malzemelerin yasak enerji aralıkları soğurma katsayısının karesinin enerjiye karşı çizilen grafiği yardımıyla hesaplanmıştır. Bu malzemeler için yasak enerji araklığının sıcaklıkla değişimi ayrı ayrı olarak Şekil 4.15 ile 4.19 arasındaki grafiklerde verilmiştir. Yasak enerji aralığının hesaplanmasında genel olarak kullanılan yöntem, bant kenarı bölgesinde soğurmanın hızlı artışının olduğu kısımda, lineer değişimin gözlendiği bölgeden enerji eksenine yapılan ekstrapolasyonla elde edilir. Yasak enerji aralığının elde edilmesinde kullanılan yöntem yine Şekil 4.15 ve 4.19 arasında α^2 'nin enerjiye karşı çizilen grafikleriyle gösterilmiştir.



Şekil 5.6. Farklı O₂/Ar oranları için filmlerin yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişimi



Şekil 5.7. Tek kristal ve ZnO:N numuneleri için yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişimi

Yukarıda verilen grafiklerde genel olarak yasak enerji aralığının sıcaklıkla parabolik bir değişime sahip olduğu görülmektedir. Hong et al. (2005) tarafından yapılan çalışmada da yasak enerji aralığının sıcaklığa bağımlılığı parabolik olarak verilmiştir. Bununla beraber genel olarak O₂/Ar oranı en düşük olan filmin yasak enerji aralığı tüm sıcaklık aralığı boyunca diğer filmlere göre daha büyüktür. Oksijence zengin filmlerdeki daha düşük yasak enerji aralığı genellikle filmlerin yüzeyindeki O içeriğine bağlı olduğu verilmektedir (Hong et al. 2005). Tek kristal numunenin yasak enerji aralığının sıcaklığa bağımlılığı, filmler ile kıyaslandığında oldukça büyük olduğu Şekil 5.7'den gözlenebilir. Bunun sebebi olarak filmlerin büyütüldüğü safir taban malzemesinin bir etkisi olarak, ara yüzeyde ki bölgede sıcaklığın filmlere iyi iletilmemesi öngörülebilir. Bu yüzden tek kristal malzemenin yasak enerji aralığının sıcaklığa daha fazla bağımlı olması gözlenir. Ayrıca 454a filmi yani büyütülme ortamındaki O₂/Ar oranı 5.1 olan film ile ZnO:N filminin (O₂/Ar oranı 17) yasak enerji aralığının sıcaklığa bağımlılığı hemen hemen aynıdır. Buradan elde edilen önemli bir sonuçta büyütme ortamındaki O miktarının artması ile filmlerin yasak enerji aralıklarındaki farklılık ortadan kaldırılabilir.

ZnO yarıiletkeninin en önemli özelliklerinden bir tanesi yüksek eksiton bağlanma enerjisine sahip olmasıdır. Genel olarak eksiton bağlanma enerjisi 60 meV olarak bildirilmektedir (Liang ve Yoffe *et al.* 1968; Tüzemen *et al.* 2006). Bu enerjinin oda sıcaklığında ki termal enerjiden (25 meV) 2 kattan daha büyük olduğu göz ününe alındığında üretilecek olan bir optoelektronik aygıtın (laser, laser diyot, LED) oda sıcaklığında ve hatta üzerindeki sıcaklıklarda soğutmaya ihtiyaç duymadan çalışması anlamına gelmektedir.



Şekil 5.8. İnce filmlerin serbest eksiton bağlanma enerjisinin sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.15 ile 4.18 arasında verilen büyük grafiklerde filmlerin soğurma katsayısının enerjiye bağlılığı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak verilmiştir. Verilen bu şekillerden de gözükmektedir ki; sıcaklık arttıkça eksitonik geçişlerin gözlendiği pikler sıcaklığın etkisiyle genişlemektedir ve belirginlikleri kaybolmaktadır. Yukarıdaki verilen Şekil 5.8'da farklı O₂/Ar basıncı oranlarında büyütülmüş filmlerin serbest eksiton bağlanma enerjisi gösterilmektedir. Genel olarak büyütme ortamındaki O₂/Ar oranı arttıkça filmlerin eksiton bağlanma enerjisinin artmasının gözlenmesine rağmen 210 K'den daha büyük sıcaklıklarda şekilden de gözüktüğü gibi tüm filmler için klasik değeri 60 meV değerine ulaşmaktadır.

5.3.1. Tavlamanın soğurmaya etkisi

Tavlanmadan önce filmlerin büyütme ortamındaki O2/Ar oranı azaldıkça (Zn-zengin durum) karakteristik olarak artan dar bir serbest eksiton (ZnO'da bu A-serbest eksitonu olarak adlandırılır) geçişi Şekil 5.4'de açıkça gözlenmektedir. Porter et al. (2005) tarafından yapılan çalışmada bizim elde ettiğimiz soğurma spektroskopisine benzer bir spektrum elde edilmiş ve 77 K sıcaklığında belirgin bir A-serbest eksiton geçişi gözlemişlerdir. Bu durum Şekil 5.9'de gösterilmiştir. A-serbest eksiton geçişinin şiddeti büyütme ortamındaki oksijen miktarı arttıkça (yani O-zengin durum) azalmaktadır. Bunun sebebi Şekil 5.1. (a)'da gösterildiği gibi O-zengin büyütme durumunda filmlerin p-tipi iletkenliğe dönüşmesidir. Başka bir değişle oluşan yüksek miktardaki akseptör durumlarının serbest elektronları tuzaklamasıyla bu geçişin şiddetinin zayıflamasına sebep olduğu söylenebilir. Dolayısıyla çıkarılan önemli bir sonuç serbest eksiton bağlanma mekanizmasında büyütme ortamında ki O2 miktarı önemli bir rol oynamaktadır. Optoelektronik uygulamalar genel olarak eksiton lüminesansına dayalı olarak ışıma oluştururlar. Dolayısıyla Zn-zengin ZnO filmlerinin yüksek eksiton yoğunluğuna sahip olması ve keskin bir eksiton geçişinin gözlenmesinden dolayı optoelektronik uygulamalarda istenen bir durum teşkil etmektedir. Bununla birlikte Ozengin büyütme şartı ise, ZnO'da p-tipi iletkenlik elde edilmesi anlamında, doğal olarak oluşan donor durumlarının O-zengin durumla üretilen akseptörler tarafından telafi edilmesiyle gerçekleştirilebilir. Yani ZnO'da p-tipi iletkenlik elde etmek için O-zengin büyütme durumu tercih edilecek bir büyütme şartı oluşturmaktadır. Bu anlamda Ozengin filmlerin de karakteristik yüksek yoğunluklu ve keskin bir A-serbest eksiton geçişine sahip olması istenir. Bunu gerçekleştirebilmek amacı ile farklı süre ve sıcaklıklarda vakum tavlama işlemi filmlere uygulanmıştır.



Şekil 5.9. Porter *et al.* (2005) tarafından ZnO film üzerine yapılan soğurma çalışması. İç figürde ilk keskin pik A-serbest eksitonu geçişine atfedilmiş olup bizim çalışmamızla benzerlik göstermektedir.

ZnO filmlerin vakumda tavlanmasıyla genel olarak aşağıda verilen mekanizmanın gerçeklesmesi kuvvetle muhtemeldir.

 $ZnO \rightarrow Zn_i + V_O (O'nun buharlaşması)$ (5.3)

Çünkü oksijenin buhar basıncı çinko ile kıyaslandığında küçüktür ve herhangi bir ısıl işlem mutlaka oksijenin ZnO'dan ayrılması ile sonuçlanacaktır. Burada önemli olan bir diğer nokta ise tavlama ortamıdır. Eğer tavlama işlemi hava ortamında gerçekleştirilirse yukarıda verilen işlem (oksijenin buharlaşması) malzemeden ayrılan oksijenin havada bulunan oksijen tarafından telafi edilmesiyle gerçekleşmeyebilir. Bu anlamda bu çalışmadaki ince filmler böyle bir durumun gerçekleşmesini önlemek amacı ile vakum ortamında tavlanmıştır. Sonuç olarak vakumda tavlama işlemi genellikle donor olarak davrandığı düşünülen Zn-zengin kusurlu filmler üreteceği öngörülmektedir. Chen *et al.* (2003) tarafından yapılan çalışma yukarıdaki varsayımı ispatlamaktadır.

Tavlama işlemi sonucunda Şekil 4.29'da açıkça 400 0 C'de tavlama zamanı arttıkça O_{2}/Ar oranı 1,41 olan filmin A-serbest eksiton geçişinin şiddetinde artma gözlenmektedir. Bunun yanında nötral akseptöre bağlı eksiton (A⁰X) geçişinin şeklinde

çok az bir değişiklik olduğu gözlenmektedir. Pik şiddetlerini artışı hakkında daha iyi karar verebilmek için piklerin (A-serbest eksiton ve A⁰X) normalizasyonunu 3,6 eV' daki şiddetler baz alınarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.10'da pik şiddetlerinin normalizasyonunda kullanılan yöntem gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi A-serbest eksiton geçişi ve nötral eksiton geçişi şiddetleri 3,6 eV enerjideki şiddetten çıkarılarak elde edilmiştir.



Şekil 5.10. A⁰X ve FX pik şiddetlerinin normalize edilmesinin gösterilmesi

Şekil 5.11'da gösterildiği gibi normalize edilmiş pik şiddetlerine göre A-serbest eksiton geçişinin şiddeti tavlama süresi arttıkça artmakla birlikte nötral akseptöre bağlı eksiton geçişinin şiddeti ilk artıştan sonra sabitlenmektedir. Bu çok önemli bir sonuç ortaya koymaktadır. O-zengin filmin vakumda tavlanmasıyla akseptör durumlarında çok büyük bir değişiklik meydana getirmeden serbest eksitonik geçişin şiddetini arttırılabilmektedir. Sonuç olarak burada O-zengin durumda büyütülmüş filmlerin serbest eksitonik geçişi önerdiğimiz vakum tavlama işlemiyle artırılabilir.



Şekil 5.11. Zn-zengin durum için A⁰X ve A-eksitonun pik şiddetlerinin gösterimi



Şekil 5.12. O-zengin durum için A⁰X ve A-eksitonun pik şiddetlerinin gösterimi

Benzer olarak A-eksiton pik şiddetindeki artış, Zn-zengin durumda büyütülmüş ince filmde de gözlenmiştir. Şekil 5.12'da görüldüğü gibi A-serbest eksiton pikinin şiddetinde artış gözlenirken nötral akseptöre bağlı eksiton geçişinin şiddeti hemen hemen sabit kalmaktadır.

5.3.2. Bant içi soğurma

Aşağıda verilen Şekil 5.13'den de gözüktüğü gibi ince filmler büyütme ortamındaki O₂/Ar oranına göre farklı bant içi soğurmalarına sahiptirler. Aşağıdaki şeklin içinde verilen küçük şekilde 1,1 ile 3 eV aralığındaki bölge gösterilmektedir. Bant içindeki bölgede gözlenen en büyük soğurma şiddetine 453a ince filmi sahiptir ve bu soğurma pikinin maksimumu yaklaşık olarak 1.75 eV enerjide yerleştiği söylenebilir. Bunun yanında O₂/Ar oranı 0,41 olan filmin ise iki pik değişimine sahip olduğu gözlenmektedir. Bunlardan birisi O₂/Ar oranı 1,41 olan film ile aynı olan 1,75 eV'de yerleşmiş diğeri ise yaklaşık olarak 2,25 eV civarında gözlenmiştir. 454a filminin bant içindeki soğurma şiddeti diğer filmlerle kıyaslandığında oldukça düşüktür ve pikin 1,75 eV enerjisi civarında yerleşmiş bir maksimumda olduğu söylenebilir.



Şekil 5.13. Büyütme ortamındaki O₂/Ar oranına göre filmlerin bant içindeki bölgede soğurma katsayılarının dalgaboyuna karşı değişimi

Bu piklerin oldukça yayvan olmalarından dolayı iletkenlik veya valans bandından bir kusura geçiş olması yerine bant içindeki kusurlar arasındaki bir geçişten kaynaklandığı söylenebilir (Bhattacharya 1996). Aslında 452a numunesi için yüksek enerji bölgesindeki pikin konumu 2,25 eV civarında olmasına rağmen, şekilden de gözüktüğü bant içerisindeki soğurmanın iki gauss pikinden oluştuğu göz önüne alınarak pikin konumu 2,5 eV olarak alınabilir.

Tavlama işlemiyle bant içindeki soğurmaların gösterimi O-zengin numunesi için Şekil 5.14'de, Zn-zengin numunesi için ise Şekil 5,15'de gösterilmektedir. Şekillerden de gözüktüğü gibi 2,5 eV enerjisindeki pik sadece Zn-zengin numunesinde gözükmektedir ve tavlama işlemi ile bu enerjideki soğurmanın miktarı artmaktadır. Soğurmada ki artış aslında bu enerjide yerleşen kusurun konsantrasyonundaki artışa işaret etmektedir. Sonuç olarak bu kusurun Zn-zengin kusurlarından kaynaklandığı (yani V₀ veya Zn_i) söylenebilir. Çünkü vakumda tavlama işlemi Zn-zenginliğini artırırken 2,5 eV'da yerleşen kusurunda şiddetinin artması bunun bir işaretidir. Aslında bu pik genellikle Van de Walle (2001) tarafından yapılan çalışmaya göre ZnO'da genellikle foto lüminesans (PL) çalışmalarında gözlenen ve yeşil ışıma merkezi olarak adlandırılan V₀ merkezinin (2+/0) geçişine atfedilmektedir. Bununla beraber 1,75 eV yerleşen pikin Znzengin durumdan kaynaklanıp kaynaklanmadığına karar vermek hem O-zengin hem de Zn-zengin ince filmlerinin her ikisinde de gözlenmesinden dolayı zordur. Yinede Znzengin numunede vakum tavlama işlemiyle birlikte bu pikin şiddetinde de küçük bir miktar artış gözlenmektedir. Ayrıca O-zengin numunesinde de baskın bir şekilde gözükmektedir. Kohan et al. (2000) tarafından yapılan çalışmada O-zengin kusurların (Vzn ve Ozn) oluşum enerjileri düşük Zn kısmi basıncında p-tipi ZnO göz önüne alınarak 1,5 eV civarında olduğu bildirilmiştir. O-zengin durumda bu kusurun baskın olmasından dolayı ve sonuç olarak O-zengin kusurları tavlamayla da üretilebileceği için bu enerjideki kusurun V_{Zn} veya O_{Zn} ile ilişkili olduğu söylenebilir.



Şekil 5.14. O-zengin numune için vakum tavlama süresi ile bant içindeki soğurmanın enerjiye bağlı değişimi



Şekil 5.15. Zn-zengin numune için vakum tavlama süresi ve sıcaklığı ile bant içindeki soğurmanın enerjiye bağlı değişimi

Genel olarak Zn-zengin kusurları, Zn-zengin numune ve O-zengin numune için Aserbest eksiton geçiş şiddetini arttırma eğilimindedirler. Çünkü Zn-zengin numune yüksek Zn-zengin kusuru yoğunluğuna sahiptir ve vakum tavlama işlemi de Zn-zengin kusuru oluşturduğundan dolayı A-serbest eksiton geçişi şiddeti hem Zn-zengin hemde O-zengin numunelerinde vakum tavlama işlemi sonucunda artmaktadır. Bununla birlikte, 2,5 eV'daki soğurma katsayısı şiddetinin artışı ile A-serbest eksiton geçişini şiddetindeki artış birbirleriyle iyi bir ilişkiye sahiptirler. Bu durum Şekil 5.16'de gösterilmektedir.



Şekil 5.16. 2,5 eV'daki soğurma katsayısı artışı ile A-serbest eksiton geçişi arasındaki ilişki

5.4. PL Sonuçlarının Değerlendirilmesi

4. bölümde verilen hemen hemen tüm PL grafikleri dört farklı uyarma dalgaboyunda alınmıştır. Farklı dalgaboylarında farklı PL spektrumları elde edilmesinin sebebi kaynağının değişen dalgaboyları için farklı güçlerde olmasından uyarma kaynaklanmaktadır. Farklı güçteki uyarma kaynağı farklı elektron-hol oluşumu ile sonuçlanabilir. Dolayısıyla farklı şiddetlerde spektrumlar elde edilebilir. Bununla birlikte bant içinde yer alan kusur merkezlerinin emisyon ve soğurma tesir kesitleri farklıdır ve bu tesir kesitlerin de dalgaboyuna bağlı olması farklı PL spektrumları elde edilmesini sağlayabilir. Bu anlamda PL ölçümleri farklı ve yasak enerji aralığından daha büyük olan dört farklı dalgaboyunda gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.31'de O₂/Ar oranı 0,41 olan film için farklı dalgaboylarında uyarılma (300, 330, 340 ve 350 nm) sonucunda elde edilen PL spektrumları verilmiştir. Bu ve diğer filmler için elde edilen PL grafiklerinden de gözlendiği gibi (Şekil 4.30-36) filmlerin farklı ışık kaynağı ile uyarılması sonucunda farklı çözünürlükler elde edilmiştir. Örneğin; Şekil 4.31'de uyarma ışık kaynağının 300 nm olduğu spektrumda 3,263 ve 3,116 eV enerji değerindeki emisyonlar, uyarma ışık kaynağının 330, 340 ve 350 nm olduğu spektrumlarda çok belirgin bir şekilde gözlenirken bu spektrum için ayırt edilememiştir.

Büyütme ortamındaki O₂/Ar oranı 0,41 (452a) olan film için verilen PL spektrumunda banttan banda geçiş dışında bir yayvan pik dikkat çekmektedir. Bu pik bant içerisinde yaklaşık olarak 2,400 eV civarında yerleşmiştir. Bu filmde banttan banda olan geçiş 3,483 eV enerji değerinde gözlenmiştir. Gözlenen bu enerji değeri ZnO'da serbest eksitonik geçişin 3,370 eV civarında olduğu düşünüldüğünde yüksektir. Diğer filmler içinde bu geçiş yine yüksek enerji değerinde gözlenmiştir. 452b, 453b ve 454b filmleri için sırasıyla FX geçişi 3,454, 3,435 ve 3,425 eV'dur. FX geçişinin yüksek enerji değerlerinde gözlenmesi, Koida *et al.* (2003) tarafından örgü ve termal genişlemenin uyuşmazlığının sebep olduğu anistoropik zordan kaynaklandığı bildirilmiştir. Bunun yanında Zhang *et al.* (2003) yaptıkları PL çalışmalarında, 270 nm dalgaboyunda Xe lamba ile aydınlatma sonucunda bu geçişi 3,48 eV enerji değerinde gözlemişlerdir. Soğurma deneylerinde 3,25 eV olarak öçlükleri bu geçişin PL ölçümlerinde 3,48 eV enerjisinde gözlenmesini, numunenin güçlü bir ışıkla uyarılmasının quasi-Fermi seviyesinin iletkenlik bandı içerisine girmesine sebep olduğunu ve dolayısıyla valans bandına geçişlerin yüksek enerji ile sonuçlandığı şeklinde açıklamışlardır.

2,400 eV civarında yerleşen pikin aslında malzemedeki eksikliğinden 0 kaynaklanabileceği söylenebilir. Çünkü bu ince film hem büyütme şartları açısından en düşük O₂/Ar oranına sahiptir, hem de vakum tavlama işlemi ile malzemeden O atomu difüzyonu soğurma sonuçlarının değerlendirilmesi bölümünde anlatıldığı gibi oldukça muhtemeldir. Bununla beraber büyütme şartları aynı olan ve herhangi bir tavlama işlemine maruz bırakılmayan numunede (452b) bu bölgede böyle bir pik bulunmaması aslında bu pikin V₀'lardan kaynaklandığının ve tavlama işlemi ile malzemede artan V₀ konsantrasyonun bir ispatıdır. Bu pikin oldukça yayvan bir yapıda olması bu geçişin banttan banda bir geçiş olmasından ziyade donor-akseptör arasındaki bir geçişten kaynaklandığı öne sürülebilir. Bunun yanında Şekil 5.17 ve 5.18'de gösterildiği gibi genel olarak soğurma ve PL spektrumlarında bir uyum söz konusudur. Spektroskopik özellikten dolayı eksitonik geçişler soğurma ölçümlerinde daha yüksek, PL ölçümlerinde daha düşük enerjilerde gözlenir.



Şekil 5.17. Tavlama işlemine tabi tutulmuş malzemenin PL ve soğurma spektrumlarının beraber gösterimi



Şekil 5.18. Tavlama işlemine tabi tutulmuş ve tavlanmamış malzemenin PL ve soğurma spektrumlarının beraber gösterimi

Hem vakumda tavlama işlemine maruz bırakılmış hem de ısıl işleme tabi tutulmamış ince filmin her ikisinde birlikte 2,600 eV civarındaki enerji değerinde bir küçük pik mevcuttur. Bu pikin her iki numunede de gözlenmesi bu geçişin kaynağı hakkında bilgi edinmemizi zorlaştırmaktadır. Yine de bu pikin nispeten dar bir yapıda olması bu geçişin banttan bir derin seviye kusuruna geçişi göstermektedir. Borseth *et al.* (2006) yaptıkları tavlama ortamı ile PL arasındaki ilişkiye yönelik çalışmada 2,53, 2,35 ve 2,17 eV civarlarında emisyonlar gözlemişlerdir. Bu sonuçlar bizim gözlediğimiz sonuçlarla oldukça benzerdir ve bu kusur ile ilişkili geçişleri sırasıyla V₀, V_{Zn} ve Li kusurlarına atfetmişlerdir.

452b numunesinde iki baskın emisyon piki gözükmektedir. Şekil 5.18'de gösterildiği gibi bu emisyonlar 3,263 ve 3,116 eV enerji değerlerinde ortaya çıkmaktadır. Bu geçişlerden 3,263 eV enerji değerinde gözlenen emisyon ZnO'da genellikle donorakseptör çifti geçişine atfedilir. Literatürde bu geçişin enerji değerinde bir konsensüs yoktur. Jen *et al.* (2005) tarafından yapılan sıcaklığa bağlı PL çalışmasında bu geçiş 3,307 eV civarında bildirilmiştir. Donor-Akseptör çifti geçişi yine 3,21 eV civarında Teke *et al.* (2004) tarafından da gözlenmiştir. 3,116 eV (397,9 nm) enerjisinde gözlenen mor emisyonu bu film için baskın geçiştir.

O₂/Ar oranı 1,41 olan numunelerin PL spektrumları, yukarıda tartışılan düşük O₂/Ar oranına sahip filmlerden oldukça farklı bir karakteristik göstermektedir. Öyle ki; derin seviye kusurlarına ait olan geçişlerden kaynaklanan bant içi lüminesans şiddeti bant kenarı lüminesansı ile kıyaslandığında oldukça yüksektir. Bunun yanında 453a numunesi tavlama işlemine maruz kalmış olmasına rağmen ısıl işleme tabi tutulmamış ince film ile PL spektrumları aralarında pek bir fark gözükmemektedir. Bu filmlerde uyarma dalgaboyuna bağlı olarak çok büyük bir değişim olmamakla birlikte (piklerin şiddetlerinin artması dışında), 300 nm uyarma dalgaboyuna sahip spektrumda ufak bir fark mevcuttur. Bu fark düşük enerji bölgesinde Şekil 5.19'da gösterildiği gibi bir ufak pikin bulunmasıdır. Bu pik sadece 300 nm uyarma dalgaboyuna sahip olan PL spektrumunda gözlenmektedir. Bu uyarma dalgaboyuna sahip spektrumun ayrıntılı bir analizi piklerin gauss dağılımına sahip olduğu kabul edilerek aşağıdaki şekilde gösterilmiştir. Aşağıdaki şekilde siyah çizgi ile gösterilmiş spektrumla oldukça iyi bir uyum içerisindedir.



Şekil 5.19. Tavlama işlemine tabi tutulmuş ve O_2/Ar oranı 1,41 olan filmin 300 nm dalgaboylu ışık ile uyarılmış PL spektrumunun ayrıntılı gösterimi

Şekil 5.19'dan da gözlendiği gibi en baskın pik 3,002 eV enerjisinde gözlenen piktir. 2,850 eV ve 2,689 eV enerjisinde gözlenen piklerin şiddetleri baskın olan pike göre bir miktar daha azdır. Ayrıca 3,262 ve 3,464 eV enerjilerinde de iki lüminesans piki mevcuttur. 3,464 eV enerjisindeki pik banttan banda geçişi işarettir. Bu aslında soğurma ölçümlerinde gözlenen 3,20 eV civarındaki değerden oldukça yüksektir. Buna benzer bir durum daha önce açılandığı gibi Wang et al. (2003) tarafından gözlenmiştir. 3,48 eV civarında reaktif saçtırma metodu ile farklı taban malzemeler üzerine (safir, kuartz, Si) büyüttükleri filmlerin hepsinde oldukça baskın bir UV emisyonu gözlemişler ve bu geçişi bantlar arası foton yardımıyla üretilmiş elektronlar sayesinde gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Bunun yanında 2,8 eV civarında gözledikleri mavi lüminesans merkezi tanımladıkları lüminesans merkezinin malzemedeki V₀ kusurundan olarak kaynaklandığını bildirmişlerdir. Bizim ölçümlerimizde de 2,850 eV enerjisinde gözlenen pikin sebebi oksijen eksikliğinden kaynaklandığı öngörülebilir. O₂/Ar oranı 0,410lan filmde de 2,661 eV civarında gözlenen pik bu ince filmde de yaklaşık olarak aynı enerji değerinde gözlenmiştir ve çinko boşluğu kusuruna atfedilebilir. Bu filmde D-A geçişi 3,262 eV enerjisinde gözlenen pik kabul edilebilir.

Büyütme ortamındaki O_2/Ar oranı 5,1 olan ince filmin PL spektrumu da O_2/Ar oranı 0,41 ve 1,41 olan filmlerle farklılıklar göstermektedir. Fakat banttan banda geçiş yine soğurma ölçümleri ile gözlenen yasak enerji aralığından büyük 3,425 eV enerji değerinde gözlenmiştir. Diğer filmlerle benzer olarak bu filmde de 2,661 eV civarında V_{Zn} kusuruna atfedilen geçiş gözlenmektedir. O_2/Ar oranı en düşük olan filme göre bu sefer bu geçişin şiddeti oldukça artmıştır. Benzer olarak D-A geçişi 3,163 eV enerjisi değerinde gözlenmektedir. 454a ve 454b filmlerinin her ikisinin de gözlenen PL spektrumu hemen hemen aynıdır. XRD sonuçlarının da oldukça benzer olması, aslında reaktif saçtırma metoduyla üretilen filmlerin O_2/Ar oranının sabit olduğu filmlerde aynı kristalografik ve optik özelliklere sahip olabileceğini göstermektedir.

Azot ile katkılanmış filmde banttan banda geçişe karşılık gelen zayıf UV emisyonu yine diğer filmlerde de gözlendiği gibi yasak enerji aralığından büyük 4,435 eV gibi bir enerji değerinde gözlenmiştir. O₂/Ar oranı arttıkça daha yüksek şiddette gözlenen 2,661

eV'daki V_{Zn} kusuruna atfedilen geçiş bu filmde oldukça yüksek şiddette gözlenmiştir. Diğer filmlerden farklı olarak bu filmde en baskın pik olan bu pikin bir akseptör seviyesine ait olan geçiş olması oldukça muhtemeldir. Bununla birlikte bu geçişin FWHM değeri diğer malzemelerle kıyaslandığında oldukça dar bir yapıdadır. Bu da oluşan kusur seviyesinin azot katkısıyla oluşan V_{Zn} miktarındaki artışa işaret etmektedir.

Tek kristal malzemenin ve külçe olan malzemenin PL spektrumları birbirlerine oldukça benzerdir. İki malzemede de 2 ile 3,6 eV arasında 1) banttan banda, 2) ZnO da yeşil lüminesans bandı olarak bilinen ve 3) D-A geçişine ait olan üç lüminesans piki mevcuttur. Şekil 5.20'de bu durum ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Tek kristal malzemede 3,123 eV enerji değerinde gözlenen D-A geçişi baskın geçişken, külçe malzemede 2,525 eV enerji değerinde gözlenen geçiş baskındır. Bununla birlikte filmlerde gözlenen lüminesans merkezlerinin enerji değerlerinde ufak kaymalar söz konusudur. Bu kayma büyük bir ihtimalle malzemelerin oluşmasında karşılaşılan farklı zor parametresinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.20. Tek kristal ve külçe malzemenin PL spektrumunun enerjiye bağlılığı

Çizelge 4.3'de verildiği gibi malzemelerin hayat süresi ölçümleri farklılıklar göstermektedir. Özellikle büyütme ortamındaki artan O₂/Ar oranı daha büyük yaşam süresi ile sonuçlandığı söylenebilir.

Yarıiletkenlerde zaman çözümlü PL ölçümleri oldukça sık kullanılan bir ölçüm metodu olup, ölçüm sırasında numuneye herhangi bir zarar vermeyen bir tekniktir. Serbest taşıyıcı veya eksiton geçişlerinin hayat sürelerinin ölçümü malzeme kalitesi veya aygıt performansı ile doğrudan ilişkili olan bir parametredir. Eksiton yaşam süresi kristal kalitesine göre değişir ve kristalin kalitesi artarken hayat süresi de artar (Özgür et al. 2005). Taşıyıcıların yaşam süresinin yüksek olması taşıyıcının bir kusur tarafından rekombinasyona uğrama zamanının gecikmesi anlamına gelmektedir ki; bu durum yariiletkenin kusur yoğunluğunun az olması ile ilişkilendirilebilir. Reynolds et al. (2000) tarafından serbest eksitonların müsaade edilmiş Γ_5 ve yasaklanmış Γ_6 ışımalı rekombinasyon sürelerini sırasıyla 259 ps ve 245 ps olarak ölçmüşlerdir. Özgür et al. (2005) tarafından yapılan çalışmada reaktif saçtırma metodu ile büyütülen filmler üzerinde tavlama sıcaklığına göre rekombinasyon zamanlarını belirlemişlerdir. 800, 950 ve 1000 ⁰C tavlama sıcaklıkları için sırasıyla 30, 59 ve 74 ps olarak gözlemişlerdir. Bu anlamda aynı metotla büyütülen bu calışmada kullanılan ince filmlerin ölçülen yaşam süreleri; O₂/Ar oranı 0,41 olan film için 568,23 ps, 1,41 için 389,83 ps ve 5,1 için 797,46 ve 599,91 ps olarak ölçülmüştür. Ölçülen rekombinasyon zamanlarının oldukça yüksek olması büyütülen filmlerin kaliteleri hakkında önemli bilgiler vermektedir. Bunun yanında büyütme ortamındaki O2/Ar oranı 1,41 olan ve ısıl işleme tabi tutulmamış filmin rekombinasyona uğrama zamanı bi-eksponansiyel bir özellik gösterir. Böyle bir durum Koida et al. (2003) tarafından tek kristal ZnO'da gözlenmiş ve bu τ_1 =180 ps ve τ_2 =14 ns zamanlarının serbest eksiton ve serbest taşıyıcı rekombinasyon zamanları olduğunu bildirmişlerdir. Bu anlamda bizim bu ince film için gözlediğimiz duruma benzer bir özelliktir ve bu ince film için gözlemlediğimiz hayat süreleri 397,65 ps ve 1,82 ns'dir. Bi-eksponansiyel geçiş aynı zamanda tek kristal filmde de gözlenmiştir. Bu malzemede serbest eksiton yaşama süresi 343,95 ps ve serbest taşıyıcı hayat süresi de 5,72 ns olarak ölçülmüştür. Yine benzer olarak Teke et al. (2004) tarafından yapılan çalışmada da bi-eksponansiyel geçiş gözlenmiş ve bu geçişlerde gözlenen zamanlar 170,4 ps ve 0,86 ns'dır. Külçe malzemede ise hayat süresi 2,73 ns olarak belirlenmiştir. Genel olarak hayat süresi ölçümleri külçe malzemeler için filmlere göre oldukça yüksektir. Bu durum ince filmlerin büyütüldükleri taban malzeme ile arayüzeyde oluşan yüksek yoğunluklu kusurlara atfedilebilir ve genel olarak gözlenen biri durumdur (Koida et al. 2003). Azot katkılı ince film için ölçülen hayat süresi ise Yang *et al.* (2006) tarafından ölçülen azot katkılı filme oldukça yakındır. Yang *et al.* (2006) tarafından yapılan çalışmada azot katkılı film N akseptörü ile ilişkili olan geçiş için rekombinasyon zamanını 750 ps ve donora bağlı eksitonik geçiş için ise 526 ps olarak bildirmişlerdir. Azot katkısı ile genel olarak malzemenin yapısal, elektriksel ve optiksel özelliklerinde bozulmalar olması oldukça gözlenen bir durumdur. Bu filmde gözlenen yüksek hayat süresi aslında azot katkılı filmin oldukça kaliteli bir yapıda oluştuğunun göstergesidir.



Şekil 5.21. Kristal büyüklüğü ve serbest eksitonun rekombinasyon zamanı arasındaki ilişki

Yukarıdaki şekilde XRD sonuçları sonucunda bulunan kristal büyüklüğü ile serbest eksitonun rekombinasyon zamanı arasındaki ilişki gösterilmiştir. Buna göre kristal büyüklüğü artarken rekombinasyon zamanı da artmaktadır. Yaşam süresinin yüksek olması ile kristal yapıdaki iyileşme arasındaki ilişki yukarıdaki şekil göz önüne alındığında yanlış olmayacaktır. Buradan elde edilen en önemli sonuç, reaktif püskürtme metodu ile film büyütmede ortamdaki O₂ basıncının artmasının hem kristal yapıdaki iyileşmeye sebep olduğu, hem de serbest eksiton rekombinasyonu zamanında artışa sebep olduğudur.

5.5. Schottky Kontak ve DLTS Sonuçlarının Değerlendirilmesi

ZnO II-VI bileşik yarıiletkeni optoelektronik anlamda birçok önemli avantajlarının yanında, yüksek kırılma voltajı, yüksek termal iletkenliğe, yüksek elektron doyum hızına ve parçacık radyasyonuna dayanıklılığı gibi üstün elektronik özellikleri de sahiptir. Yukarıda sayılan parametreler Si ve GaAs gibi klasik yarıiletkenler ile kıyaslandığında daha iyi olmakla beraber GaN ve SiC gibi geniş yasak enerji aralıklı yarıiletkenlerle de kıyaslanabilirlerdir. Bu parametreler yüksek sıcaklık, yüksek güç elektroniği için önemlidir ve bu aygıtların üretimi aynı zamanda yüksek kalitede metal-yarıiletken kontak özellikleri gerektirmektedir. Bu anlamda bu çalışmada yapılan metal-ZnO yarıiletkeni kontak özelliklerinin sıcaklığa bağlı olarak araştırılması literatürde önemli bir yer tutmaktadır.

ZnO yarıiletken tabanlı metal-yarıiletken kontaklar hakkındaki bilgimiz oldukça sınırlıdır. Yinede ZnO'da Ag, Au, Pd, Pt gibi birçok metalin oluşturmuş olduğu Schottky kontakların özellikleri bildirilmiştir. Bu metallerin oluşturmuş olduğu Schottky diyotlar genel olarak 0,6-0,8 eV civarına engel yüksekliği ve 1,5 civarındaki idealite faktörü ile sonuçlanmaktadır. Bu durum aşağıda verilen Çizelge 5.2'de özetlenmiştir. İdealite faktörü anlamında daha iyi kontak parametrelerine sahip olan Schottky diyotlarda literatürde bildirilmiştir ve bunlar genel olarak bir şekilde oksijen plasmasına veya oksijen gazı ile işlenmiş yüzeylerde oluşturulmuş kontaklardır. Coppa *et al.* (2003) tarafından yapılan çalışmada O₂/He plasmasıyla işlenmiş yüzeye yapılan Au/n-ZnO Schottky kontağının 1,03 idealite faktörüne ve 20 pA sızıntı akımına sahip olduğu bildirilmiştir. ZnO'nun O-polar yüzeyine üretilen Ag/n-ZnO Schottky diyotun 1,1 idealite faktörüne ve 0,77 eV engel yüksekliğine sahip olduğu da bildirilmiştir (Allen *et al.* 2006). Bunun yanında Nagata *et al.* (2006) tarafından ZnO'nun O-polar yüzeyinin Zn-polar yüzeyinden daha yüksek engel yüksekliği oluşturduğu bildirilmiştir.

ZnO tabanlı kontaklardaki gelişmeler umut veriyor olmasına rağmen, bu kontakların aslında en önemli parametresi olan sıcaklılığa bağımlılığı hakkında çok fazla bir bilgimiz yoktur (özellikle yüksek sıcaklığa bağımlılıkları). Grossner *et al.* (2004)

tarafından Pd/n-ZnO kontağının 130-340 K sıcaklığı arasında karakteristiklerinin kararlı olduğu bildirilmiştir. Sheng *et al.* (2002) tarafından ise 265K ile 340 K arasında idealite faktörünün 1,37'den 1,29'a değiştiğini bildirmişlerdir. von Wenckstern *et al.* (2006) Pd metalizasyonu ile oluşturdukları Schottky diyotun sıcaklığa bağımlı I-V karakteristiklerini 210-300 K arasında bildirilmiş ve engel yüksekliğinin sıcaklık artışı ile arttığını göstermişlerdir.

Ag/n-ZnO diyotunun Şekil 4.47'de gösterilen I-V karakteristiğinden yaklaşık olarak 4 kat doğrultma katsayısı gözükmektedir. -1 V'da 6 nA sızıntı akımı gözlenmiştir ve bu değer literatürle kıyaslandığında oldukça düşüktür. 0,4 V civarındaki yarı logaritmik I-V eğrisindeki lineerlikten sapmanın gövdenin seri direnç etkisindendir. Denklem 3.14'ün 0,08 V'dan daha büyük değerlere denk gelen oda sıcaklığındaki I-V eğrisine fit yapılmasıyla elde edilen engel yüksekliği 0,82 eV ve idealite faktörüde 1,55 olarak bulunmuştur. Sıcaklığa bağlı I-V eğrilerinden (Şekil 4.48) gözlendiği gibi sıcaklık arttıkça düz beslem akım değerleri artmakta ve I-V eğrisi daha küçük voltaj kısmına doğru kaymaktadır. Ters beslem akım değerleri de sıcaklık arttıkça artmaktadır. Ters beslem akımının değerinin düşük olması en azından kapasitans değişimi ölçümleri için istenir. Ürettiğimiz Ag/n-ZnO diyotun 500 K sıcaklığında elde edilen ters beslem akımının değeri DLTS ölçümleri için verilen 10 μA'lik sınırından küçüktür (Blood ve Orton, 1992).
Referans	Schottky malzemesi	İşlem	Engel yüksekliği (eV)	Sızıntı akımı (nA)	İdealite faktörü
Liang <i>et al</i> .	Ag	-	0,84	1V'da 1	1,5
Sheng et al.	Ag	-	0,89	1V'da 0,1	1,33
Polyakov <i>et</i> al.	Au Ag	O.Ç. + HCl (3 dak.)	0,65 0,69	0,5 V'da 2,1- 2,5x10 ³	1,6 1,6
	Au Ag	O.Ç. + HNO ₃	0,65 0,68	0,5 V' da 1,6-2x10 ³	1,8 1,8
Grossner <i>et al</i> .	Pt	Aseton ve alkol	0,83	2 V'da 10	~1,03
Yuan <i>et al</i> .	Au integrated	Yüzey 20 dak. NH ₃ ve Si ₃ N ₄ maruz bırakılmış	0,586	1V'da 14	1,5
	Au	-	-	1 V'da 56	1,9
Wenckstern et al.	Pd	Yüzeyi asetonda ultrosonik yıkama 3 dak.	0,63 0,74		1,7 2,0
		Aseton + toulene + dimethylsulfoxide 3 dak.	0,68 0,7		1,4 1,75
	ince film bulk	HCl asitte etch etme 3	0,6		1,4
		N ₂ O plasma ile yüzey muamelesi	0,6		1,95
Auret <i>et al</i> .	Au	Aseton + toulene + dimethylsulfoxide 5'er dakika	-	1 V'da 1	1,19
Coppa <i>et al</i> .	Au	%20 O ₂ /%80 He 30 dak. Plasma temizleme	0,67	4 V'da 36	1,86
	Au	Plasma temizleme	0,60	20 pA	1,03
Oh et al.	Au	O. Ç. O-polar yüzeyi	0,37	-	3,5
	Au	O. Ç. Zn-polar yüzeyi	0,66	-	1,8
Kim et al. a	Pt	O.Ç.+Kaynayan (NH ₄)S _x çözeltisinde 30s etch edilmiş	0,79	5 V'da 0,38	1,51
Ip et al.	Pt	-	0,613	J _s =1,5x10 ⁻⁴ Acm ⁻²	1,7
	Pt	1 dak. 300° C'de N ₂ ortamında taylanmış	0,423	J _s =0,229 Acm ⁻²	4,3
	Pt/Au	UV Ozon temizleme	0,70	J _s =6,2x10 ⁻⁶ Acm ⁻²	~1,5
	W/Pt/Au	UV Ozon temizleme+700 °C'de tavlama	0,49	-	~2
Kim <i>et al.b</i>	Pt	O.Ç 5'er dak.+H ₂ O ₂	0,89	1 V'da 6,4x10 ⁻⁷ Acm ⁻²	1,15

Çizelge 5.2. Literatürdeki bazı Schottky diyotların özellikleri

O.Ç.; Organik Çözelti

Schottky diyotun ters beslem akımının voltajdan bağımsız olması ve voltaj artarken doyuma ulaşması, kontrol edilebilir bir engel yüksekliğinin elde edilebilmesi için önemlidir. Şekil 4.47 (a)'dan ters beslem akımının elektrik alana bağımlı olduğu gözükmektedir. Bunun anlamı aslında imaj-kuvvet azalması gibi engel düşürücü etkilerin baskın olmasıdır (Rhoderick and Williams 1988).

Ters beslem akımının sıcaklıkla değişiminin lineer gösteriminde gözüktüğü gibi sızıntı akımı 440 K üzerindeki sıcaklıklar için ani bir artış göstermektedir (Şekil 4.49). Bu artışın gözlendiği sıcaklık aynı zamanda idealite faktörünün 1,60 değerlerinden 3,5 değerine çıktığı sıcaklıktır. Her iki sonuçta Ag/n-ZnO Schottky diyotunun özelliklerinin yüksek sıcaklıklarda oldukça farklı olduğunu ve yüksek sıcaklıklarda termiyonik veya termiyonik alan emisyonu işleminin başka bir akım mekanizmasıyla yer değiştirdiğini göstermektedir. Bu durum aynı zamanda Şekil 4.51'de gösterildiği gibi Richardson grafiğinin yüksek sıcaklıklarda doğrusallıktan sapmasıyla da gözlenebilir. Ag/n-ZnO diyotunun idealite faktörü 240-400 K sıcaklığı aralığında 1,3 ile 1,6 arasında değişmektedir. Bu küçük değişim diyotun bu sıcaklık aralığında kararlı yapıda olmasına işarettir. Bununla beraber bu sıcaklık aralığının dışında idealite faktörü artış göstermektedir. Literatürde verilen Schottky diyotların idealite faktörlerinin sıcaklığa bağımlılığı genellikle sıcaklıkla ters orantılı olarak değişim göstermektedir. Yani sıcaklık artarken azalmaktadır. Bu çalışmadaki diyotun idealite faktörünün sıcaklıkla değişimi Şekil 4.50'de gösterildiği gibi düşük sıcaklıklar kısmında literatüre uymaktadır. Bu değişim genel olarak T₀ anormalliği olarak bilinen etkinin bir sonucu olabilir. Bu durumu ispatlayabilmek için nkT/q'nün kT/q'ya karşı grafiği çizilmiştir. Bu grafik genel olarak diyotta akım taşıma işleminde hangi mekanizmanın etkin olduğunu göstermek için kullanılır. Tung (1992) tarafından yapılan çalışma Schottky diyottaki beş farklı akım mekanizmasının idealite faktörünün sıcaklıkla değişimiyle nasıl ilişkili olduğunu göstermektedir. Şekil 5.22'de bu durum gösterilmiştir. Şekil 4.51'deki grafiğin içinde gösterilen grafik akımın düşük sıcaklıklardaki iki veri haricindeki değerleri için Tung (1992) tarafından verilen ve aşağıdaki 4. grafiğe uymaktadır. Bu da akımın taşınmasında etkin olan akım mekanizmasının termiyonik alan emisyonu olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.22. İdealite faktörünün sıcaklıkla değişiminin diyotta akım mekanizmalarının etkinliğinin gösterimi (Tung 1992)

Şekil 4.51'de içte verilen grafik değişimi genellikle termiyonik alan emisyonuna atfedilirken, yine Tung (1992) tarafından tartışıldığı gibi yüksek sıcaklıklarda özellikle artan idealite faktörü durumu için bir tünelleme mekanizmasının varlığının göstergesidir. Bu anlamda diyotta termal olarak aktive edilmiş bir kusurdan kaynaklanan akım mekanizmasının var olup olmadığını anlamak için ters beslem akımının sıcaklığa bağımlılığı genellikle incelenir (Pattabi *et al.* 2007; Bayhan and Erçelebi 1997). Böyle bir kusurun aktivasyon enerjisi ters beslem doyma akımının sıcaklıkla değişimine yapılan fitin eğiminden bulunabilir. Eğer termal aktivasyon enerjisinin değeri yarıiletkenin yasak enerji aralığı değerine yakınsa, Schottky diyodun akımı arayüzey rekombinasyonu ile baskın hale gelecektir. Eğer bu değer yarıiletkenin yasak enerji aralığı başımı değlaşını bil genilekenin işin kuşura denk geliyorsa, bu sefer akım deplasyon bölgesindeki rekombinasyon işlemi ile kontrol edilecektir (Bayhan and Erçelebi 1997). Bu termal işlem;

$$I_0 = I_{00} \exp(-Ea/kT)$$
(5.1)

ile ifade edilir. Burada I_0 doyma akım yoğunluğunu ve E_a 'da bu termal işlemin aktivasyon enerjisini vermektedir. Doyma akımın sıcaklıkla değişimi ve yapılan lineer fit Şekil 5.23'de gösterilmiştir.



Şekil 5.23. Doyma akımının sıcaklıkla değişimi

Yapılan fit sonucu termal işlemin aktivasyon enerjisi 0,62 eV olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak bulunan bu değer ne yarıiletkenin yasak enerji aralığı değerine yakındır nede yarısı civarındadır. Dolayısıyla yarıiletkende akım mekanizmasında yüksek sıcaklıklarda tuzak yardımlı tünelleme mekanizmasının akım iletiminde baskın olduğu öne sürülebilir. Bunu anlayabilmek için DLTS ölçümü gerçekleştirilmiş olup ve bu ölçüm sonucunda elde edilen spektrum Şekil 5.24'de verilmiştir.



Şekil 5.24. Ag/n-ZnO diyotu için elde edilen DLTS spektrumu

Yukarıda verilen DLTS spektrumundan elde edilen değerler yardımıyla çizilen Arhenius grafiği (içteki grafik) 400 K civarında aktif olan iletkenlik bandından 0,62 eV enerji altında yerleşmiş, 3,3x10⁻¹⁵ cm⁻² tesir kesitine sahip bir elektron kusuru seviyesi tespit edilmiştir. Bulunan bu değer tam olarak ters beslem doyma akımından elde edilen değerle aynıdır ve dolayısıyla yüksek sıcaklıklarda bu enerjideki kusurun aktivasyonu ile kusur yardımlı tünelleme mekanizmasının baskın olduğu, bu bilgiler ışığında öne sürülebilir.

Ag/n-ZnO Schottky diyotunun engel yüksekliği 260 K'e kadar bir artış eğilimi göstermekteyken bu sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda düşme eğilimindedir. Bu sonuç literatürle pek uyumlu değildir. Genel olarak engel yüksekliği sıcaklık artarken artma eğilimindedir. Fakat bizim elde ettiğimiz sonuçlara benzer olarak Lu and Mohammed (2006) tarafından metal/n-Al_xGa_{1-x}N Schottky diyotunda bildirilmiştir. Bu ters karakteristiği yük taşınması mekanizmasında alan emisyonundan kaynaklandığını öne sürdüler. Yine Pt/n-ZnO ve Au/n-GaN Schottky diyotlarında da bizim sonuçlarımızla örtüşen bulgular yer almaktadır (von Wenckstern *et al.* 2006; Wang *et al.* 2006).

Richardson grafiğine yapılan lineer fitten Schottky diyotun engel yüksekliği 0,74 eV olarak ve Richardson sabiti A^{**}, 0,248 AK⁻²cm⁻² olarak bulunmuştur. Richardson sabiti için bulunan bu değer teorik olarak verilen değeri 32 AK⁻²cm⁻² değeri ile kıyaslandığında oldukça düşüktür. Fakat buna benzer sonuçlar literatürde oldukça fazla gözlenmektedir. Örneğin Al/p-Si diyotu için teorik değerinden yaklaşık olarak 6 mertebe daha düşük bulunmuştur (Dökme *et al.* 2006). Yine teorik değerden benzer bir sapma Pattabi *et al.* 2007 tarafından Au/n-CdTe Schottky diyotu için bildirilmiştir. ZnO tabanlı Schottky diyot için de von Wenckstern *et al.* (2006) tarafından bu değer çok küçük olarak bildirilmiştir. Teorik değerden bu sapma genel olarak engel yüksekliğinin metal ve yarıiletken arasında oluşan farklı kalınlıklardaki oksit tabakasından dolayı oluşan engel yüksekliğinin homojen olmamasının sebep olduğu ön görülmektedir (Gümüş *et al.* 2002; von Wenckstern *et al.* 2006; Dökme *et al.* 2006).

6. KAYNAKLAR

- Allen, M.W., Alkaisi, M.M. and Durbin, S.M., 2006. Metal Schottky diodes on Znpolar and O-polar bulk ZnO. Appl. Phys. Lett., 89, 103520.
- Auret, F.D., Goodman, S.A., Legodi, M.J., Meyer, W.E., Look, D.C., 2002. Electrical characterization of vapor-phase-grown single-crystal ZnO. Appl. Phys. Lett., 80 (8), 1340-1342.
- Bayhan, H. and Erçelebi C., 1997. Electrical characterization of vacuum-deposited n-CdS/p-CdTe heterojunction devices. Semicond. Sci. Technol., 12, 600-608.
- Bhattacharya, P., 1996. Semiconductor optoelectronic devices. Prentice Hall International, 113 p, NJ, USA.
- Bian, J.M., Li, X.M., Zhang, C., Yu, W.D., Gao, X.D., 2004. *p*-type ZnO films by monodoping of nitrogen and ZnO-based *p*–*n* homojunctions. Appl. Phys. Lett., 85 (18), 4070-4072.
- Blakemore, J.S., 1985. Solid State Physics. Cambridge University Press, 55 p, İngiltere.
- Blood, P. and Orton J.W., 1992. The Electrical Characteristics of Semiconductors: Majority Carriers and Electron States. Academic Press, 150 p, New York, USA.
- Børseth, T.M., Svensson, B.G., Kuznetsov, A. Yu., Klason, P., Zhao, Q. X. and Willander, M., 2006. Identification of oxygen and zinc vacancy optical signals in ZnO. Appl. Phys. Lett., 89, 262112.
- Buthzuki, T.V., Sharvashidze, M.M., Gamkrelidze, N.M., Gelovoni, Kh.V., Khulordava T.G., Kekelidze, N.P, 2001. The regulation of defect concentrations by means of separation layer in wide-band II-VI compounds. Semicond. Sci. Tech., 16, 575-580.
- Chen, Z.Q., Yamamoto, S., Maekawa, M., Kawasuso, A., Yuan, X.L., Sekiguchi, T., 2003. Postgrowth annealing of defects in ZnO studied by positron annihilation, x-ray diffraction, Rutherford backscattering, cathodoluminescence and Hall effect. J. Appl. Phys., 94 (8), 4807-4812.
- Cho, M.W., Harada, C., Suzuki, H., Minegishi, T., Yao, T., Ko, H., Maeda, K., Nikura, I., 2005. Issues in ZnO homoepitaxy. Superlattices Microstruct., 38, 349-363.
- Ciobanu, G., Carja, G., Apostolescu, G., Taraboanta, I., 2006. Structural, electrical and optical properties of thin ZnO films prepared by chemical precipitation. Superlattices Microstruct., 39, 328-333.
- Coppa, B.J., Davis, R.F., Nemanich, R.J., 2003. Gold Schottky contacts on oxygen plasma-treated, *n*-type ZnO (0001). Appl. Phys. Lett., 82, 400-402.
- Cox, E.A., Davis, S.P., Cottrell, P.J.C., King, J.S., Lord, J.M., Gill, H.V., Alberto, R.C., Vilao, J.P., Duarte, N.A., de Campos, A., Weidinger, R.J., Lichti and Irvine, S.J.C., 2001. Experimental confirmation of the predicted shallow donor hydrogen state in zinc oxide. Phys. Rev. Lett., 86 (12), 2601-2604.
- Doğan, S., 2002. Bazı III-V ve II-VI Bileşik Yarıiletkenlerde Elektriksel ve Optik Karakterizasyon. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Dong, B.-Z., Fang, G.-J., Wang, J.-F., Guan, W.-J., Zhao, X.-Z., 2007. Effect of thickness on structural, electrical, and optical properties of ZnO:Al films deposited by pulsed laser deposition. J. Appl. Phys., 101, 033713-1.

- Dökme, İ., Altındal, S. and Bülbül, M.M., 2006. The barrier height inhomogenity in Al/p-Si Schottky barrier diodes with native insulator layer. Appl. Surf. Sci., 252, 7749-7754.
- Fox, M., 2001. Optical Properties of Solids. Oxford University Press, 77 p, New York, USA.
- Grossner, U., Gabrielsen, S., Borseth, T.M., Grillenberger, J., Kuznetsov, A.Y., Svensson, B.G., 2004. Palladium Schottky barrier contacts to hydrothermally grown n-ZnO and shallow electron states. Appl. Phys.Lett. 85, 259-261.
- Gutowski, J., Presser, N., Broser, I., 1988. Acceptor exciton complexes in ZnO: A comprehensive analysis of their electronic states by high resolution magnetooptics and excitation spectroscopy. Phys. Rev. B, 38, 9746-9758.
- Gümüş, A., Türüt, A., Yalçın, N., 2002. Temperature dependent barrier characteristics of CrNiCo alloy Schottky contacts on n-type molecular-beam epitaxy. J. Appl. Phys., 91 (1), 245-250.
- Gür, E., Tüzemen, S., Kılıç, B. and Coşkun, C., 2007. High temperature Schottky diode characteristics of bulk ZnO. J. Phys.-Condens Mat., 19, 196206.
- Hammond, C., 2001. The Basics of Crystallography and Diffraction. Oxford University Press, Second edition, 213 p, New York, USA.
- Hofmann, D.H., Hofstaetter, A., Leiter, F., Zhou, H., Henecker, F., Mayer, B.K., Orlinski, S.B., Schmidt, J., Baranov, P.G., 2002. Hydrogen: A relevant shallow donor in zinc oxide. Phys. Rev. Lett., 88(4), 45504-1.
- Hong R., Qi, H., Huang, J., He, H., Fan, Z., Shao, J., 2005. Influence of oxygen partial pressure on the structure and photoluminescence of direct current reactive magnetron sputtering ZnO thin films. Thin Solid Films 473, 58-62.
- Hutson, A.R., 1957. Hall effect studies of doped zinc oxide single crystals. Phys. Rev., 108 (2), 222-230.
- Ip, K., Gila, B.P., Onstine, A.H., Lambers, E.S., Heo, Y.W., Baik, K.H., Norton, D. P. and Pearton S.J., 2004. Improved Pt/Au and W/Pt/Au Schottky contacts on *n*type ZnO using ozone cleaning. Appl. Phys. Lett., 84 (25), 5133-5135.
- Jen, F.-Y., Lu, Y.-C., Chen, C.-Y., Wang, H.-C., Yang, C.C., Zhang B.-p. and Segawa, Y., 2005. Temperature-dependent exciton dynamics in a ZnO thin film. Appl. Phys. Lett., 87, 252117-1.
- Kim, S.-H., Kim, H.-K., Seong, T.-Y., 2005a. Electrical characteristics of Pt Schottky contacts on sulfide treated n-type ZnO. Appl. Phys. Lett., 86, 022101.
- Kim, S.-H., Kim, H.-K., Seong, T.-Y., 2005b. Effect of hydrogen peroxide treatment on the characteristics of Pt Schottky contact on *n*-type ZnO. Appl. Phys. Lett., 86, 112101-1.
- Kobayashi, A., Sankey, O.F., Volz, S.M. and Dow, J.D., 1983. Semiempirical tightbinding band structures of wurtzite semiconductors: AlN, CdS, CdSe, ZnS and ZnO. Phys. Rev. B, 28 (2), 935-945.
- Kohan, A.F., Ceder, G., Morgan, D. and Van de Walle, C.G., 2000. First principle study of native point defects in ZnO. Phys. Rev. B, 61 (22), 15019-15027.
- Koida, T., Chichibu, S.F., Uedono, A., Tsukazaki, A., Kawasaki M., Sota, T., Segawa, Y., Koinuma, H., 2003. Correlation between the photoluminescence lifetime and defect density in bulk and epitaxial ZnO. Appl. Phys. Lett., 82 (4), 532-534.
- Lee, E.C., Kim, Y.S., Jin, Y.G. and Chang K.J., 2001. First Principle study of the compensation mechanism in N-doped ZnO. Physica B, 308-310, 912-915.

- Liang, W.Y. and Yoffe A.D., 1968. Transmission Spectra of ZnO Single Crystals Phys. Rev. Lett. 20, 59-62.
- Liang, S., Sheng, H., Liu, Y., Huo, Z., Lui, Y. and Shen, H., 2001. ZnO Schottky ultraviolet photodetectors. J. Cryst. Growth, 225, 110-113.
- Look, D.C., Reynolds, D.C., Sizelove, J.R., Jones, R.L., Litton, C.W., Cantwell, G. and Harsch, W.C., 1997. Electrical properties of bulk ZnO. Solid State Communication, 105 (6), 399-401.
- Look, D.C., Hemsky, J.W., Sizelove, J.R., 1999a. Residual native shallow donor in ZnO. Phys. Rev. Lett., 82 (12), 2252-2255.
- Look, D.C., Reynolds, D.C., Hemsky, J.W., Jones, R.L. and Sizelove, J.R., 1999b. Production and annealing of electron irradiation damage in ZnO. Appl. Phys. Lett., 75 (6), 811-813.
- Look, D.C., 2001. Recent advances in ZnO materials and devices. Materials Science and Engineering B, 80, 383-387.
- Look, D.C., Coşkun, C., Claaffin, B. and Farlow, G.C., 2003. Electrical and optical properties of defects and impurities in ZnO Physica B, 340–342, 32-38.
- Lu, C. and Mohammad S.N., 2006. Validity/invalidity of Schottky-Mott rules for Schottky contacts to III-V nitride semiconductor heterostructures. Appl. Phys. Lett., 89, 162111-1.
- Mead, C.A., 1965. Surface barriers on ZnSe and ZnO. Phys. Lett. 18, 218.
- Ma, Q.-B., Ye, Z.-Z., He, H.-P., Zhu, L.-P., Wang, J.-R., Zhao, B.-H., 2007. Influence of Ar/O2 ratio on the properties of transparent conductive ZnO:Ga films prepared by DC reactive magnetron sputtering. Mater. Lett., 61, 2460–2463.
- Minegishi, K., Koıvaı, Y., Kıkuchı, Y., Yano, K., Kasuga, M. and Shimizu A., 1997. Growth of p-type zinc oxide films by chemical vapor deposition. Jpn. J. Appl. Phys., 36 (2), L1453-L1455.
- Nagata, T., Ahmet, P., Yoo, Y.Z., Yamada, K., Tsutsui, K., Wada, Y., Chikyow, T., 2006. Schottky metal library for ZnO-based UV photodiode fabricated by the combinatorial ion beam-assisted deposition. Appl. Surf. Sci., 252, 2503-2506.
- Neville, R.C. and Mead, C. A., 1970. Surface Barriers on Zinc Oxide. J. Appl. Phys., 41, 3795-3800.
- Morkoç, H., Strite, S., Gao, G.B., Lin, M.E., Sverdlov, B. and Burns, M., 1994. Large band gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies. J. Appl. Phys., 76 (3), 1363-1398.
- Oba, F., Nishitani, S.R., Isotani, S., Adachi, H. and Tanaka, I., 2001. Energetics of native defects in ZnO. Journal of Applied Physics, 90 (2), 824-828.
- Oh, D.C., Kim, J.J., Makino, H., Hanada, T., Cho, M.W., Yao, T., Ko, H.J., 2005. Characteristics of Schottky contacts to ZnO:N layers grown by molecular-beam epitaxy. Appl. Phys. Lett., 86, 042110.
- Özgür Ü., Alivov Ya. I., Liu C., Teke A., Reshchikov M. A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.-J., and Morkoç H., 2005. A comprehensive review of ZnO materials and devices. J. Appl. Phys., 98, 041301.
- Pattabi, M., Krishnan, S., Ganesh, Mathew, X., 2007. Effect of temperature and electron irradiation on the I-V characteristics of Au/CdTe Schottky diodes. Sol. Energy, 81, 111-116.
- Perkowitz, S., 1993. Optical Characterization of Semiconductors: Infrared, Raman and Photoluminescence Spectroscopy. Academic Press, 12p, Atlanta, USA.

- Polyakov, A.Y., Smirnov, N.B., Kozhukhova, E.A., Vdovin, V.I., Ip, K., Heo, Y.W., Norton, D.P. and Pearton, S.J., 2003. Electrical characteristics of Au and Ag Schottky contacts on n-ZnO. Appl. Phys. Lett., 83, 1575-1577.
- Porter, H.L., Mion, C., Cai, A.L., Zhang, X. and Muth, J., 2005. Growth of ZnO films on C-plane (0001) sapphire by pulsed electron deposition (PED). Mater. Sci. Eng. B, 119, 210-212.
- Pulker, H.K., 1984. Coatings on Glass. Elsevier, 213 p, Amsterdam.
- Reynolds, D.C., Look, D.C., Jogai, B., Hoelscher, J.E., Sherriff, R.E., Harris, M.T. and Callahan, M.J., 2000. Time-resolved photoluminescence lifetime measurements of the Γ_5 and Γ_6 free excitons in ZnO. Appl. Phys. Lett., 88 (4), 2152-2153.
- Rhoderick, E.H. and Williams R.H., 1988. Metal Semiconductor Contacts. Oxford University Press, 2nd edt., 124 p, New York, USA.
- Rosenberg, H.M., 2000. The Solid State. Oxford University Press, 316 p, New York, USA.
- Ryu, Y.R., Lee, T.S., White, H.W., 2003. Properties of arsenic-doped p-type ZnO grown by hybrid beam deposition. Appl. Phys. Lett., 83 (1), 87-89.
- Seager, C.H. and Myers, S.M., 2003. Quantitative comparisons of dissolved hydrogen density and the electrical and optical properties of ZnO. J. Appl. Phys., 94 (5), 2888-2894.
- Sheng, H., Muthukumar, S., Emanetoğlu, N.W. and Lu, Y., 2002. Schottky diode with Ag on (1120) epitaxial ZnO film. Appl. Phys. Lett., 80 2132-2134.
- Singh J., 1994. Semiconductor devices; an introduction. Mcgraw- Hill Inc., p87, 88. Singapore.
- Singh, A.V., Mehra, R.M., Wakahara, A. and Yoshida, A., 2003. p-type conduction in codoped ZnO thin films. J. Appl. Phys., 93 (1), 396-399.
- Teke, A., Özgür, Ü., Doğan, S., Gu, X., Morkoç, H., Nemeth, B., Nause, J. and Everitt, H.O., 2004. Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO. Phys. Rev. B, 70, 195207.
- Tung, R.T., 1992. Electron transport at metal-semiconductor interfaces: General theory. Phys. Rev. B, 45 (23), 13509-13523.
- Tüzemen, S., Xiong, G., Wilkinson, J., Mischuck, B., Uçer, K.B. and Williams, R.T., 2001. Production and properties of p-n junctions in reactively sputtered ZnO. Physica B, 308-310, 1197-1200.
- Tüzemen, S., Doğan, S., Ateş, A., Yıldırım, M., Xiong, G., Wilkinson, J. and Williams, R.T., 2003. Convertibility of conductivity type in reactively sputtered ZnO thin films. Phys. Stat. Sol. (a), 195 (1), 165-170.
- Tüzemen, S., Gür, E., Yıldırım, T., Xiong, G. and Williams, R.T., 2006. An investigation of control mechanisms of the excitonic behavior in reactively sputtered ZnO on (0001) Al₂O₃, J. Appl. Phys., 100 (10), 103513.
- Tüzemen, S. and Gür, E., 2007. Principal issues in producing new ultraviolet light emitters based on transparent semiconductor zinc oxide, in press Opt. Mater.
- Van de Walle, C.G., 2000. Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide. Physical Review Letters, 85 (5), 1012-1015.
- Van de Walle, C.G., 2001. Defect analysis and engineering in ZnO. Physica B, 308-310, 899-903.

- von Wenckstern, H., Kaidashev, E.M., Lorenz, M., Hochmuth, H., Biehne, G., Lenzner, J., Gottschalch, V., Pickenkain, R. and Grundmann, M., 2004. Lateral homogeneity of Schottky contacts on n-type ZnO. Appl. Phys. Lett., 84, 79-82.
- von Wenckstern, H., Biehne, G., Rahman, R.A., Kaidashev, E.M., Hochmuth, H., Lorenz, M. and Grundmann, M., 2006. Mean barrier height of Pd Schottky contacs on ZnO thin films. Appl. Phys. Lett., 88, 092102.
- Xiong, G., Wilkinson, J., Mishuck, B., Tüzemen, S. and Uçer, K.B., 2002. Control of pand n-type conductivity in sputter deposition. Appl. Phys. Lett., 80 (7), 1195-1197.
- Wang, Q.P., Zhang, D.H., Ma, H.L., Zhang, X.H. and Zhang, X.J., 2003. Photoluminescence of ZnO films prepared by r.f. sputtering on different substrates. Appl. Surf. Sci., 220, 12-18.
- Wang H.-T., Wang, H.-T., Jang, S., Anderson, T., Chen, J.J., Kang, B.S., Ren, F., Voss, L.F., Stafford, L., Khanna, R., Gila, B.P., Pearton, S.J., Shen, H., LaRoche, J.R. and Smith, K.V., 2006.. Increased Schottky barrier heights for Au on n- and p-type GaN using cryogenic metal deposition. Appl. Phys. Lett., 89, 122106.
- Yıldırım T., Gür E., Tüzemen, S., Bilgin, V., Köse, S., Atay, F., Akyüz, I., 2005. Wide-bandgap modification of polycrystalline ZnO using Sn component on the basis of developing quantum-well hetero structure. Physica-E, 27, 290-295.
- Yang, X.D., Xu, Z.Y., Sun, Z., Sun, B.Q., Ding, L., Wang, F.Z., and Ye, Z.Z., 2006. Recombination property of nitrogen acceptor-bound states in ZnO. J. Appl. Phys., 99, 046101.
- Yuan G., Ye, Z., Zhu, Huang, J., Qian, Q., Zhao, B., 2004. Gold Schottky contacts on ntype ZnO thin films with an Al/Si (100) substrates. J. Crys. Growth, 268, 169-173.
- Zhang, C., Li, X., Bian, J., Yu, W., Gao, X., 2004. Structural and electrical properties of nitrogen and aluminum codoped p-type ZnO films. Solid State Commun., 132, 75-78.
- Zhang, D.H., Wang, Q.P., Xue, Z.Y., 2003. Photoluminescence of ZnO films excited with light of different wavelength. Appl. Surf. Sci. 207, 20-25.
- Zhang, S.B., Wei, S.H. and Zunger A., 2001. Intrinsic *n*-type versus *p*-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO. Physical Review B, 63, 075205-1.
- Zhu, Q.Y., Ye, Z.Z., Yuan, G.D., Huang, J.Y., Zhu, L.P., Zhao, B.H., Lu, J.G., 2006. Synthesis and characterization of Al-n codoped p-type ZnO epitaxial films using high-temperature homo-buffer layer. Appl. Sur. Sci., 253, 1903-1906.

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Erzurum'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İzmir'de tamamladı. 1999 yılında Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden mezun oldu. 2001 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde yüksek lisansa başladı ve aynı yıl Araştırma görevlisi olarak Fen Bilimleri Enstitüsünde göreve başladı ve hala görevine devam etmektedir.

<u>Yayınlar</u>

- Tacettin Yıldırım, Emre Gür, S. Tüzemen, V. Bilgin, S. Köse, F. Atay, I. Akyüz, Wide-bandgap modification of polycrystalline ZnO using Sn component on the basis of developing quantum-well hetero structure, *Physica-E*, 27, 290-295, 2005.
- S. Tüzemen, Emre Gür, T. Yıldırım, G. Xiong and R.T. Williams, An investigation of control mechanisms of the excitonic behavior in reactively sputtered ZnO on (0001) Al₂O₃, *J. Appl. Phys.*, 100 (10), 103513, 2006.
- S. Tüzemen, Emre Gür, T. Yıldırım, G. Xiong and R.T. Williams, Enhancement of free exciton peak intensity in reactively sputtered ZnO thin films on (0001) Al₂O₃, *AIP Conference Proceeding*, 899, 277-278, 2006.
- 4) Emre Gür, S. Tüzemen, Bayram Kılıç and C. Coşkun, High temperature Schottky diode characteristics of bulk ZnO, *J. Phys.-Condens Mat.*, 19, 196206, 2007.
- S. Tüzemen and Emre Gür, Principal issues in producing new ultraviolet light emitters based on transparent semiconductor zinc oxide, *Opt. Mater*, 30, 292-310, 2007.
- 6) S. Tüzemen, Emre Gür and S. Doğan, Determination of the transport mechanisms in mixed conduction of reactively sputtered ZnO thin films, submitted to the journal.
- 7) Emre Gür, S. Tüzemen and S. Doğan, High mobility reactively sputtered p-type ZnO:N thin film on (100) Si, submitted to the journal.
- **8)** Harun Güney, C. Coskun, **Emre Gür** and S. Tüzemen, Effective annealing on ZnO thin films grown by electrochemical deposition technique, submitted to the journal.

- **9)** Emre Gür, S. Tüzemen, Kadem Meral and Y. Onganer, Ultraviolet and visible emission spectra of ZnO thin films: Effects of oxygen deficiency, submitted to the journal.
- **10)** Songül Duman, **Emre Gür,** Seydi Doğan, Sebahattin Tüzemen, A detailed temperature dependent capacitance study of Ni/ *n*-type 6H-SiC Schottky diodes; C-V and DLTS, submitted to the journal.
- **11) Emre Gür**, Hatice Asıl, C. Coşkun, S. Tüzemen, Kadem Meral, Y. Onganer, Korkmaz Şerifoğlu, Optical and structural properties of ZnO thin films; effects of high energy electron irradiation and annealing, to be submitted.