

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

**ERİYİK VE BUHAR TEKNİĞİ İLE BÜYÜTÜLEN  
YÜKSEK KALİTE ZnO KRİSTALLERİNİN  
OPTİKSEL ÖZELLİKLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Ayşe KUZUCU**

**Balıkesir, MART- 2007**

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

ERİYİK VE BUHAR TEKNİĞİ İLE BÜYÜTÜLEN  
YÜKSEK KALİTE ZnO KRİSTALLERİNİN  
OPTİKSEL ÖZELLİKLERİ


YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşe KUZUCU

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ali TEKE

Sınav Tarihi : 22.03.2007

Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Ali TEKE  
Yrd. Doç. Dr. Sibel GÖKDEN  
Doç. Dr. Raif KURTARAN



Balıkesir, MART- 2007

## ÖZET

### ERİYİK VE BUHAR TEKNİĞİ İLE BÜYÜTÜLEN YÜKSEK KALİTE ZnO KRİSTALLERİNİN OPTİKSEL ÖZELLİKLERİ

AYŞE KUZUCU

Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,  
Fizik Anabilim Dalı

(Yüksek Lisans Tezi / Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ali TEKE)

Balıkesir, 2007

Bu çalışmada, eriyik ve buhar tekniği ile büyütülen yüksek kalite ZnO kristallerinin optiksel özellikleri incelenmiştir. Büyütme sonrası farklı gaz ortamlarında ısısız tavlamalara tabi tutulan örneklerin yansıma ve emisyon spektrumları alınmıştır. Sonuçlar birbirleri ile karşılaştırmalı olarak yorumlanıp bu ısısız tavlama işleminin örneklerin optiksel özellikleri üzerine olan etkileri tartışılmıştır. Her iki spektrumda da ZnO kristalin wurtzite yapısına eşlik eden baskın içsel optik geçişler detaylı olarak analiz edilmiştir.

Kristalin A, B ve C- değerlik bantlarına karşı gelen serbest eksitonların taban ve uyarılmış durumları düşük sıcaklık yansıma spektrumlarında gözlenmiştir. Fotoluminesans ölçümlerinde ise A ve B değerlik bantına ait optik geçişler net olarak gözlenmiş olup A bantına ait serbest eksiton bağlanma enerjisi uyarılmış durumun spektral pozisyonundan elde edilmiştir.

FL ölçümlerinde ayrıca kristal yapıya ait, polariton, bağlı eksitonlar ve bunların ikincil-elektron uyduları ile verici-alıcı çifti geçişleri ve bunların boylamsal optik fonon replikaları gibi içsel ve dışsal geçişlerde gözlenmiştir. Hem yansıma hemde FL ölçümleri eriyik ve buhar tekniği ile büyütülen ZnO kristallerinin çok yüksek kalitede olduklarını göstermiştir.

**ANAHTAR SÖZCÜKLER :** ZnO / Fotoluminesans (FL) / Eksiton / Polariton, Optoelektronik

## **ABSTRACT**

### **OPTICAL PROPERTIES OF HIGH-QUALITY MELT-GROWN AND VAPOR-GROWN ZnO CRYSTALS**

**AYSE KUZUCU**

**Balıkesir University, Institute of Science,  
Department of Physics**

**(Ms Thesis / Supervisor : Assoc. Prof. Ali TEKE)**

**Balıkesir - Turkey, 2007**

Optical properties of high-quality melt-grown and vapor-grown ZnO crystals are reported. The reflection and emission spectra of samples which are post-treated at different gas environment are compared. For both samples, the reflection and emission spectra predominantly related to the intrinsic properties associated with the wurtzite structure of the crystals are analyzed in detail.

Both the ground state and the excited state of the free excitons associated with the A, B, and C – valance bands of the crystals are spectrally observed in reflection. Free exciton binding energies was determined from the position of the excited states of the free excitons, assuming a hydrogenic character for these excitons.

Additional intrinsic and extrinsic fine structures such as polariton, two-electron satellites, donor-acceptor pair transitions, and LO-phonon replicas have also been observed in photoluminescence spectra. The details of both the reflection and emission spectra for the melt-grown and vapor-grown ZnO crystals verify the high-quality of materials.

**KEY WORDS :** ZnO / Photoluminescence / Excitons / Polaritons / Optoelectronics

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER</b>	ii
<b>ABSTRACT, KEY WORD</b>	iii
<b>İÇİNDEKİLER</b>	iv
<b>SEMBOL LİSTESİ</b>	vi
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b>	vii
<b>ÇİZELGE LİSTESİ</b>	x
<b>ÖNSÖZ</b>	xi
<b>1. GİRİŞ</b>	1
1.1 ZnO'nun Fiziksel Özellikleri	5
1.1.1 Kristal yapıları	5
1.1.2 Örgü parametreleri	10
1.1.3 Elektronik bant yapısı	11
1.2. Optiksel Özellikler	15
1.2.1 Bant'dan Bant'a Geçişler	19
1.2.2 Serbest – Bağlı geçişler	20
1.2.3 Alıcı –Verici Çifti Geçişleri	20
1.2.4 Eksitonik geçişler	22
1.2.4.1 Serbest Eksiton ve Polaritonlar	22
1.2.4.2 Bağlı Eksitonlar	26
<b>2. DENEYSEL YÖNTEMLER</b>	28
2.1 Bulk Yapıdaki ZnO Kristalinin Büyütülmesi	28
2.2 Yansıma ve Emisyon (Fotoluminesans) Spektroskopisi	30
<b>3. DENEYSEL BULGULAR</b>	33
3.1. Eriyik ve Buhar Teknikleri İle Büyütülen ZnO'lerin Farklı Isısal Tavlama Ortamlarına Bağlı Fotoluminesans Özelliklerinin Karşılaştırılması	34
3.2. Eriyik Tekniği İle Büyütülen ve Yapıcı Gaz Ortamında Tavlanan ZnO in Fotoluminesans Özelliklerinin Detaylı İncelenmesi	50
3.2.1. Serbest Eksitonlar ve Polaritonlar	51
3.2.2. Bağlı Eksitonlar	55
3.2.3. İki Elektron Uyduları	58

3.2.4. DAP ve LO –Fonon Kopyaları	60
<b>4. SONUÇ VE TARTIŞMA</b>	62
<b>5. KAYNAKLAR</b>	64

## SEMBOL LİSTESİ

<u>Simge</u>	<u>Adı</u>	<u>Tanımı/Değeri</u>	<u>Birimi</u>
$\hbar$	Planck sabiti	$1.054 \times 10^{-34}$	J.s
$E_g$	Band enerji aralığı		meV
$w$	Frekans		Hz
$e$	Elektron yükü	$1,6 \times 10^{-19}$	C
$c$	Örgü sabiti		$\text{Å}^0$
$a$	Örgü sabiti		$\text{Å}^0$
$\epsilon_0$	Dielektrik katsayısı		$\text{c}^2/\text{Jm}$
$E_D$	Verici enerjisi		meV
$E_A$	Alıcı enerjisi		meV
$k$	Boltzman sabiti	$1.380622 \times 10^{23}$	J/K
$T$	Sıcaklık		K
$P_{PE}$	Polarizasyon		$\text{c}/\text{m}^2$

## ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil Numarası</u>	<u>Adı</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1	Mg <sub>x</sub> Zn <sub>1-x</sub> O ve Cd <sub>y</sub> Zn <sub>1-y</sub> O alaşımlarının oda sıcaklığı bant aralığı enerjisinin taban örgü sabitine <i>a</i> ve alaşım oranına <i>x</i> 'e göre değişimi	4
Şekil 1.2	ZnO'nun kristal yapıları <b>a)</b> kübik kaya tuzu (B1) <b>b)</b> kübik Çinko sülfür (B3) <b>c)</b> hegzagonal wurtzite(hcp) (B4)	6
Şekil 1.3	Taban düzleminde <i>a</i> ve taban doğrultusunda <i>c</i> örgü sabitlerine sahip wurtzite yapıdaki bir ZnO kristalinin şematik gösterimi	7
Şekil 1.4	Sıkı paketli wurtzite ZnO kristal	9
Şekil 1.5	Hegzagonal bir birim hücrede düzlemler ve doğrultular	9
Şekil 1.6	Wurtzite ve Zinc blende yapısındaki ZnO'enerji band yapısı	12
Şekil 1.7	Şematik diyagram bir ortam içinde ve yüzeyinde meydana gelen lineer optiksel olayları	15
Şekil 1.8	Yarıiletkenlerde görülen fotoluminesans geçişler	17
Şekil 1.9	Sığ ve derin durumların dalga fonksiyonlarının şematik olarak gösterilmesi	19
Şekil 1.10	Frenkel eksitonu ve Mott Eksitonu	23
Şekil 1.11	Foton, eksiton ve eksiton-polariton dağılım eğrileri (şişe boğazı)	25
Şekil 1.12	<b>(a)</b> Verici atomu <b>(b)</b> Verici bağlı eksitonu <b>(c)</b> Alıcı atomu <b>(d)</b> Alıcı bağlı eksitonu	26
Şekil 2.1	ZnO kristalinin eriyik büyütme sistemi	29
Şekil 2.2	FL ölçümlerinde kullanılan deney düzeneği	31



Şekil 2.3	Yansıma ölçüm sistemi	32
Şekil 3.1	Eriyik tekniği ile büyütülen ve büyütüldükten sonra hava ve yapıcı-gaz ortamlarında tavlanan ZnO tek kristal örneklerin T=10 K de alınan fotoluminesans spektrumları	35
Şekil 3.2	T = 10 K FL spektrumunun eksitonik geçişlerin gözlemlendiği 3.45-3.35 eV bölgesi	36
Şekil 3.3	T = 10 K FL spektrumunun noktasal veya yapısal kusur kaynaklı, iki-elektron uyduları ve verici-alıcı çifti türü geçişlerin gözlemlendiği 3.35-3 eV bölgesi	37
Şekil 3.4	T = 10 K FL spektrumunun yeşil-sarı bant bölgesi	39
Şekil 3.5	Buhar taşıma tekniği ile büyütülen ve büyütüldükten sonra hava ve yapıcı-gaz ortamlarında tavlanan ZnO tek kristal örneklerin T=10 K de alınan fotoluminesans spektrumları	41
Şekil 3.6	T = 10 K FL spektrumunun eksitonik geçişlerin gözlemlendiği 3.45-3.35 eV bölgesi	42
Şekil 3.7	T = 10 K FL spektrumunun noktasal veya yapısal kusur kaynaklı, iki-elektron uyduları ve verici-alıcı çifti türü geçişlerin gözlemlendiği 3.35-3 eV bölgesi	44
Şekil 3.8	T = 10 K FL spektrumunun yeşil-sarı bant bölgesi	46
Şekil 3.9	Eriyik ve buhar teknikleri ile büyütülen örneklerin T=10 K de alınan fotoluminesans spektrumları	47
Şekil 3.10	T = 10 K FL spektrumunun eksitonik geçişlerin gözlemlendiği 3.45-3.35 eV bölgesi	48
Şekil 3.11	T = 10 K FL spektrumunun noktasal veya yapısal kusur kaynaklı, iki-elektron uyduları ve verici-alıcı çifti türü geçişlerin gözlemlendiği 3.35-3 eV bölgesi	49
Şekil 3.12	T = 10 K FL spektrumunun yeşil-sarı bant bölgesi	50
Şekil 3.13	10K'de bir gaz ortamında tavllanmış ZnO kristalinin FL spektrumunun eksitonik bölgesi	51

Şekil 3.14	E//c ile birlikte polarize olmamış ışıkla beraber 10K'de ölçülen gaz ortamında tavllanmış ZnO alt tabakasının yansıma spektrumu	54
Şekil 3.15	Gaz ortamında tavllanmış ZnO alt tabakası için 10K FL spektrumunu bağlı eksitonik bölge	56
Şekil 3.16	Esas bağlı eksiton çizgilerinin TES(iki elektron uyduları) bölgesindeki gaz ortamında tavllanmış ZnO alt tabakası için 10K deki FL spektrumu	60
Şekil 3.17	Verici alıcı çifti geçişlerinin ve LOfonon replikalarının görüldüğü bölgedeki gaz ortamında tavllanmış ZnO alt tabakasının 10K'deki PL spektromu	61

## ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge Numarası</u>	<u>Adı</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1	Wurtzite, zincblende ve kaya tuzu yapılarında kristalize olan ZnO için ölçülen ve hesaplanan örgü parametreleri $c/a$ ve $u$ parametrelerinin karşılaştırılması	10
Çizelge 1.2	Wurtzite yapısındaki ZnO'nun özellikleri	13
Çizelge 1.3	ZnO'nun bazı fiziksel özelliklerinin daha ön plana çıkarılması açısından teknolojik uygulama alanları bakımından kesişen diğer bileşik yarı iletken materyaller ile karşılaştırılması	14
Çizelge 3.1	ZnO saf kristallerinin eksitonik enerji pikleri(eV)	55
Çizelge 3.2	Saf ZnO kristalindeki bağlı-eksiton enerjileri	59

## ÖNSÖZ

Her insanın hayata tutunması için bir amacının olması gerektiğine inanıyorum. Benim de amacım iyi bir eğitim almak ve hayatta – verdiğim emekle - güzel bir yerlere gelmek oldu. Eğitim almak, çalışmak ve kitaplarla haşır neşir olmak beni mutlu ediyordu. Daha yolun çok başında olduğumun farkındayım, öğrenmem gereken çok şey var. Önüme çıkan bütün engellere ve zorluklara rağmen buraya kadar geldim, umarım bundan sonrası benim için daha kolay ve daha güzel olur.

Bu engellerle dolu, zorlu yolda; kişiliği, çalışma azmi, başarısı ve yardım severliğinden dolayı kendime örnek aldığım ve çalışmalarım sırasındaengin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım çok değerli danışmanım Doç. Dr. Ali TEKE'ye teşekkür ederim, saygı ve sevgilerimi sunarım.

En çok sıkıldığım, pes ettiğim anlarda bana amacımı hatırlatan, manevi desteklerini esirgemeyen eşim İlker Kaplan'a, arkadaşlarım Sultan Batmaz ve Dudu Demir'e çok teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, hiçbir zaman maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme ve özellikle de rahatsızlığına rağmen babama teşekkür ederim. Anneciğim, babacığım, ablacığım ve eşim iyi ki varsınız!

Balıkesir, 2007

Ayşe KUZUCU

## 1.GİRİŞ

ZnO, periyodik tablonun II B –VI A grubundan bir bileşik yarıiletkenidir. Son zamanlarda ZnO üzerine yapılan araştırma projelerindeki artışa ve ilgili yayın sayılarına bakıldığında bu alanda yoğun bir ilginin var olduğu görülmektedir. Bilim adamlarını ve araştırmacıları ZnO ve ilgili alanlarda çalışmalara iten en önemli etken ZnO'nun oda sıcaklığında  $E_g \sim 3.3$  eV gibi geniş bir direkt bant aralığına sahip olması ve dolayısıyla da optoelektronik uygulamalarda potansiyel bir yarıiletken malzeme olarak görülmesidir [1]. ZnO, nanomateryaller, nanoelektronik ve fotonik uygulamalar için son derece umut verici adaydırlar. ZnO' in bazı optoelektronik uygulama alanları, oda sıcaklığında diğer bir geniş bant aralığına ( $E_g \sim 3.4$  eV 300 K'de ) sahip GaN ile örtüşmektedir. ZnO' in GaN materyal grubuna göre en büyük avantajı yüksek kalite bulk yapıda ZnO kristallerinin büyütülebilmesi ve eksiton bağlanma enerjisinin ( $\sim 60$  meV ki bu GaN için yaklaşık 21 meV civarındadır) daha büyük olmasıdır [2]. Yüksek eksiton bağlanma enerjisi yüksek sıcaklıklarda dahi eksitonik geçişlerin gözlenebileceğini garanti altına alırken, büyük boyutlarda tek kristal üretiminin yapılabilmesi ise örgü sabiti ve ısıl genleşme uyumsuzluğu gibi problemlere maruz kalmadan homoeklem yapıların yüksek kalitede büyütülebilmesine imkan sağlamaktadır. Ayrıca ZnO' in hemen hemen bütün asit ve alkaliler içinde kolaylıkla dağlanabiliyor olması ZnO tabanlı birçok aygıtın fabrikasyonunun daha kolay yapılabilmesi açısından da önemli bir avantaj olarak değerlendirilebilir. ZnO' in diğer önemli bir avantajı ise hem yarıiletkenlik hem de piezoelektrik gibi çift fiziksel özelliklere sahip bir materyal olmasıdır. Dolayısıyla, ZnO-tabanlı çok fonksiyonlu yarıiletken ve nanotel aygıtların tek bir çip üzerinde entegrasyonu daha verimli ve kolay bir şekilde yapılabilir. Sonuç olarak, ZnO' in bu ve diğer bir çok elektriksel, optiksel ve fotokimyasal özellikleri daha verimli güneş pillerin tasarımı ve üretilmesinden, verimli ve yüksek çıkış gücünde yeşil, mavi ve UV (mor ötesi) bölgede ışınım yapan ışık yayan diyot ve eksitonik laser üretimine kadar önemli uygulamalara dönüştürülmesine imkan sağlamaktadır.

Gerçekte ZnO yeni keşfedilen bir materyal değildir. ZnO gerek temel fiziksel özelliklerinin aydınlatılması gerekse uygulamaya aktarılma çalışmaları 1935 ya da daha önceki yıllara dayanmaktadır. Örneğin ZnO'in örgü parametreleri gibi bazı fiziksel özelliklerin ölçülmesi 1935' lerde ilk olarak Bunn [3] tarafından yapılmıştır. Damen ve arkadaşları [4] 1965'te Raman saçılması yöntemi ile ZnO'in dinamik titreşim özelliklerini çalışmışlar, Mollwo [5] ise 1954'lerde ZnO'in optiksel özelliklerini detaylı bir şekilde incelemiştir. Benzer şekilde, ZnO tabanlı Schottky engelleri, ışık yayan diyotlar, metal-yalıtkan-yarıiletken yapılar gibi bir çok aktif elektronik ve optoelektronik aygıt tasarımlarının yapılması ve bazı sonuçların literatüre aktarılması da yine 1970' li yıllarda gerçekleşmiştir.

Ancak ZnO üstün piezoelektriksel özelliklerinin sayesinde endüstriye aktarılması başarılı bir şekilde yapılmasına rağmen optoelektronik teknolojisinde henüz yeteri kadar olgunlaşmamıştır. Bunun en önemli sebebi düşük öz dirençli p-tipi ZnO'in üretilmemesidir [6,7]. Son yıllarda bu problemin aşılabilmesi için yapılan çalışmaların yoğun bir şekilde arttığı görülmektedir. p-tipi ZnO büyütülebilmesi için bir çok farklı grup atomlar denenmektedir. Bunlardan en yaygın ve başarılı olanları Na, K, Cu, Ag gibi I grubu elementlerinden veya N, P, As ve Sb gibi V grup atomlardan faydalanarak yapılanıdır [8, 9, 10]. Ayrıca p-tipi ZnO için kabul edilen en iyi katkılama atomu olan nitrojen ile Ga, Al, In gibi III. grup elementlerin eşzamanlı (codoping) katkılanması da alternatif bir teknik olarak denenmektedir [11,12]. Bunun gibi problemlerin üstesinden gelebilmek veya kontrol altına alabilmek için temel fiziksel özelliklerin açık şekilde anlaşılması gerekmektedir. Yıllardır süren araştırmalara rağmen ZnO'in temel bazı özellikleri hala netleşmemiştir. Örneğin katkılanmamış ZnO filmlerde sürekli gözlenen n- tipi iletkenliğin sebebi (ki bu p-tipi ZnO elde edilmesindeki en büyük engellerden birisidir) halen tartışılmaktadır. Bazı araştırmacılar bunun sebebinin oksijen boşlukları ( $V_o$ ) ve araya giren Zn atomları gibi içsel kusurlara bağlarken diğerleri ise büyütme sırasında kontrolsüz nitrojen safsızlıkların kristal örgüye bağlanmasını göstermişlerdir [13,14,15]. ZnO lüminesans spektrumunda 500-530 nm civarında geniş bir pik olarak görünen yeşil band büyütme şartları ne olursa olsun hemen hemen bütün örneklerde gözlenmiştir. Bu yeşil band geçişi bazı araştırmacılar

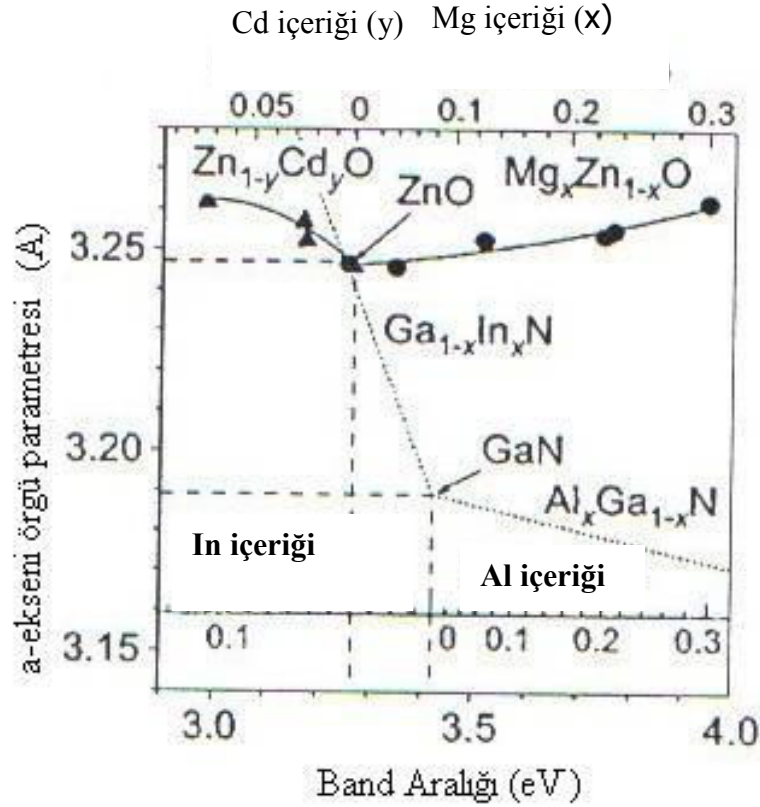
tarafından tekil iyonize olmuş oksijen boşluklarına bağlanırken diğerleri ise bu geçişin kalıntı bakır safsızlıkları ile ilgili olduğunu savunmuştur [16]. ZnO materyalinde halen netleşmeyen konular arasında yer alan bazı içsel ve dışsal fotoluminesans geçişler bölüm 2’de tartışılmıştır.

p-tipi ZnO’ın üretimindeki zorluklara rağmen ZnO’ın yukarıda belirttiğimiz avantajlarının değerlendirilerek uygulamaya geçirilmesi bakımından çeşitli alternatif metodların da araştırılmasına devam edilmektedir. Örneğin üretilecek olan aygıtın aktif bölgesi ZnO olmak üzere n-tipi ZnO üzerine p-tipi farklı materyaller büyütülerek p-n heteroyapılar üzerinde çalışılmaktadır. p-tipi materyaller arasında Si, NiO, GaN, AlGaN, SiC, ZnTe, CuO, CdTe gibi bir çok alternatif heteroyapılar denenmiştir. Özellikle, aktif tabakası ZnO olan n-ZnO/p-AlGaN heteroeklem yapılarında yüksek şiddette UV emisyonu gözlenmiştir [17]. Bu sonuçlar bize ZnO’ın gelecekteki uygulamalarda nasıl bir rol oynayacağı noktasında önemli ipuçları vermektedir.

Modern optoelektronik aygıt tasarımında en önemli konulardan birisi de çalışılan materyal grubunun düşük boyutlu (kuantum kuyular, teller veya noktalar) heteroeklem yapılara yani bant aralığı mühendisliğine uygun olup olmamasıdır. Bunun gerçekleşebilmesi için aranan iki önemli kriter vardır. Bunlardan birisi yukarıda tartıştığımız düşük dirençli p-tipi katkılanmış ZnO üretimi diğeri ise bant aralığının modifikasyonunun ayarlanabilmesidir. p-tipi ZnO büyütülmesi ile ilgili çalışmalar halen yoğun bir şekilde sürdürülürken ZnO’i MgO ve CdO ile belirli oranlarda alaşımlarını yaparak  $Mg_xZn_{1-x}O$  ve  $Cd_yZn_{1-y}O$  büyütülmesi ve dolayısıyla da kuantum yapıların üretilmesi birçok araştırmacı tarafından literatürde sunulmuştur.  $A_xZn_{1-x}O$  (burada A=Mg ya da Cd) üçlü yarıiletken materyalin bant aralığı  $E_g(x)$  aşağıdaki denklemde verildiği gibi geniş bir aralıkta değiştirilebilir [18].

$$E_g(x) = (1-x)E_g(ZnO) + xE_g(AO) - bx(1-x) \quad (1.1)$$

Burada  $b$  bowing parametresi olup ZnO ve AO bileşiklerinin elektronegatif değerlerindeki farka bağlıdır.  $E_g(\text{ZnO})$  ve  $E_g(\text{AO})$  sırasıyla ZnO ve AO bileşenlerinin bant aralığı enerjileridir. Bant aralığı alaşımdaki Mg oranını artırarak büyütülebilir Cd oranı artırdığımızda ise küçültülebilir. Şekil 1.1  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ve  $\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$  alaşımlarının oda sıcaklığı bant aralığı enerjisinin taban örgü sabitine  $a$  ve alaşım oranına  $x$ 'e göre değişimini göstermektedir [19].



**Şekil 1.1**  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ve  $\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$  alaşımlarının oda sıcaklığı bant aralığı enerjisinin taban örgü sabitine  $a$  ve alaşım oranına  $x$ 'e göre değişimi

Bu çalışmada, eriyik ve buhar yöntemi ile büyütülen yüksek kalite tek kristal ZnO örneklerin optiksel özelliklerinin düşük sıcaklık yansıma ve fotoluminesans deney teknikleri ile detaylı bir incelemesi yapılmıştır. İlk olarak çeşitli büyütme sonrası tavlama ortamlarında ısıl işlemlere maruz bırakılan örneklerden elde edilen sonuçlar tartışılmış ve bu işlemlerin kristalin optiksel kalitesi üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında ise ısıl tavlama sonrası optiksel kalitesi daha iyi olan örneğin bağlı ve serbest eksitonlar ve polariton geçişleri gibi



hem içsel, alıcı-verici çifti ve kusur kaynaklı geçişler gibi hem de dışsal optik özellikler detaylı bir şekilde ele alınmıştır. Tezin düzenini konunun daha iyi ve net bir şekilde anlaşılması ve takip edilebilmesi açısından şu formatta yapılmıştır. İlk olarak incelenen ZnO yapının genel bazı fiziksel özellikleri birinci bölümde verilmektedir. İkinci bölüm ise tek kristal ZnO yapıların büyütme teknikleri hakkında bir bilgi içermektedir. Üçüncü bölümde incelenen örneklerin optiksel özelliklerinin daha iyi anlaşılması için yarıiletken materyallerde genelde gözlenen fotoluminesans geçişler üzerinde durulmuştur. Dördüncü bölümde deneysel sonuçlar literatürle karşılaştırmalı olarak değerlendirilerek sunulmuştur. Son olarak da sonuç ve tartışma başlığı altında bir özet çıkarılarak gelecekte yapılabilecek çalışmalardan bahsedilmiştir.

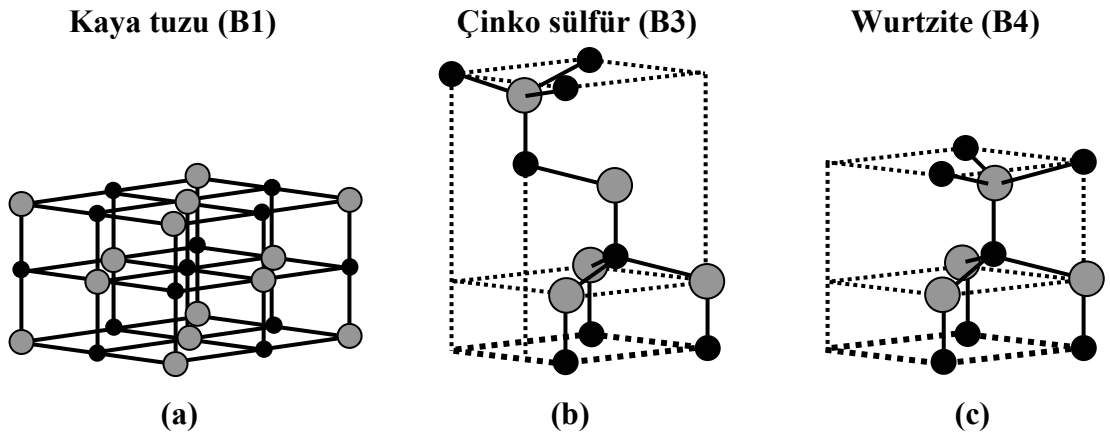
## 1.1 ZnO'nun FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

### 1.1.1 Kristal yapıları

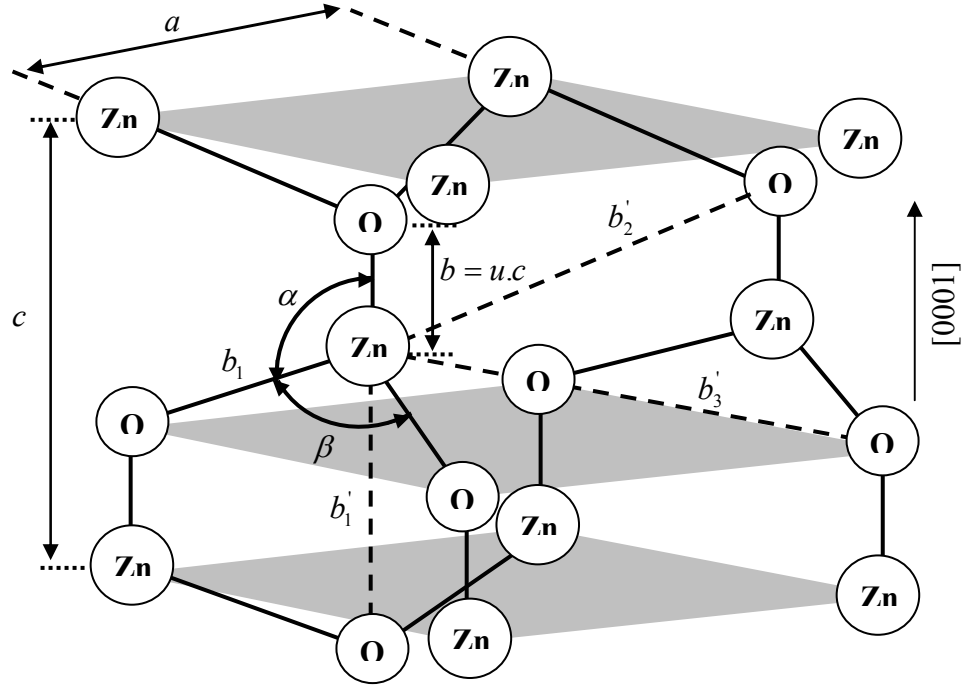
Bir çok IIB-VIA grup bileşik yarıiletkenleri, bir tetrahedral yapının köşelerinde dört katyonla çevrilen anyonun bulunduğu kübik çinko sülfür (ZnS) veya hekzagonal wurtzite yapılarda kristalize olurlar. Bu tetrahedral koordinasyon tipik bir  $sp^3$  kovalent bağıdır. Ancak bu materyaller iyonik bir karaktere de sahiptir. ZnO tarafından paylaşılan kristal yapılar wurtzite (B4), çinko sülfür (B3) ve kayatuzu (B1) Şekil 1.2'de gösterilmiştir. Çinko sülfür (ZnS) ZnO yapı termodinamik dengede kararsız olduğunda sadece ZnS, GaAs gibi kübik yapılar üzerine heteroepitaksiyel büyütme teknikleri ile büyütüldüklerinde kararlı olabilmektedir. Diğer IIB-VIA grubu yarı iletkenler gibi wurtzite ZnO'da dış hidrostatik basınç altında kaya tuzuna (NaCl) dönüşebilmektedir. Bu çalışmada incelenen örnekler sadece wurtzite yapıda olduklarından bu yapının biraz daha ayrıntılı özellikleri aşağıda bahsedilmiştir.

Wurtzite yapılar  $a$  ve  $c$  olmak üzere iki örgü parametresiyle beraber hekzagonal bir birim hücreye sahiptir. Bu iki örgü parametresi arasında  $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.633$  oranı vardır ve  $C_{6v}^4$  veya  $P6_3mc$  uzay grubuna aittir. Şekil 1.3'de ZnO'in bu wurtzite

yapısı şematik olarak gösterilmektedir. Bu yapı, biri diğerinden 3-katlı  $c$ -ekseni boyunca  $u = 3/8 = 0.375$  miktarı kadar kaydırılmış herbiri sadece bir tip atom grubunu (Zn yada O) içeren iç içe girmiş iki sıkı paketli hekzagonal alt örgülerden oluşmuştur. Burada  $u$  parametresi  $c$  nin biriminde  $c$ -eksenine paralel bağ uzunluğu olarak tanımlanmaktadır.  $u$  parametresi  $b$  ile gösterilen bağ uzunluğunun ya da en yakın komşuluk mesafesinin  $c$  örgü sabitine oranı olarak tanımlanmaktadır.  $\alpha$  ve  $\beta$  ise bağ açıları olup ideal bir kristalde her ikisinin de değeri  $109.47^\circ$  dir.



**Şekil 1.2** ZnO'in kristal yapıları **a)** kübik kaya tuzu (B1) **b)** kübik çinko sülfür (B3) **c)** hekzagonal wurtzite (B4). Gri küreler O atomlarını siyah küreler ise Zn atomlarını göstermektedir.



**Şekil 1.3** Taban düzleminde  $a$  ve taban doğrultusunda  $c$  örgü sabitlerine sahip wurtzite yapıdaki bir ZnO kristalinin şematik gösterimi

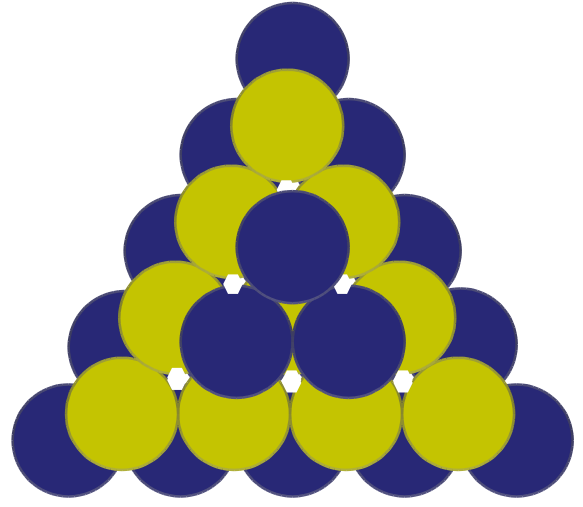
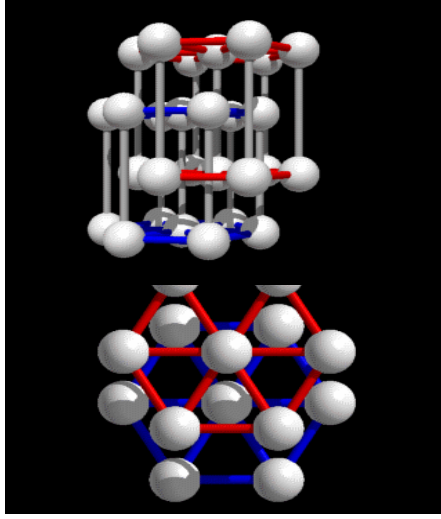
Her bir alt örgü birim hücrelerinde dört atom içerir ve bir çeşidin her atomu (örneğin II B grup atomu - Zn ) diğer grubun (örneğin VIA grup atomu - O) dört atomu tarafından çevrelenmiştir. Gerçek bir ZnO kristalde ise  $c/a$  oranının veya  $u$  parametresinin değişmesiyle wurtzite yapı ideal düzenine göre sapmalar gösterir. Bu arada şuna da dikkat çekmek gerekir ki  $c/a$  oranı ile  $u$  parametresi arasında kuvvetli ilişki vardır. Örneğin  $c/a$  oranı azaldığı zaman  $u$  parametresi artar. Bunun sebebi uzun-mesafeli polar etkileşimlerden dolayı tetrahedral açıların bozulması ile tetrahedral uzunlukların hemen hemen sabit kalmasıdır. Birbirlerine göre çok küçük farklılıklara sahip bu iki bağ uzunlukları ancak aşağıdaki ilişki sağlandığında eşit olacaktır.

$$u = \left(\frac{1}{3}\right)\left(\frac{a^2}{c^2}\right) + \frac{1}{4} \quad (1.2)$$

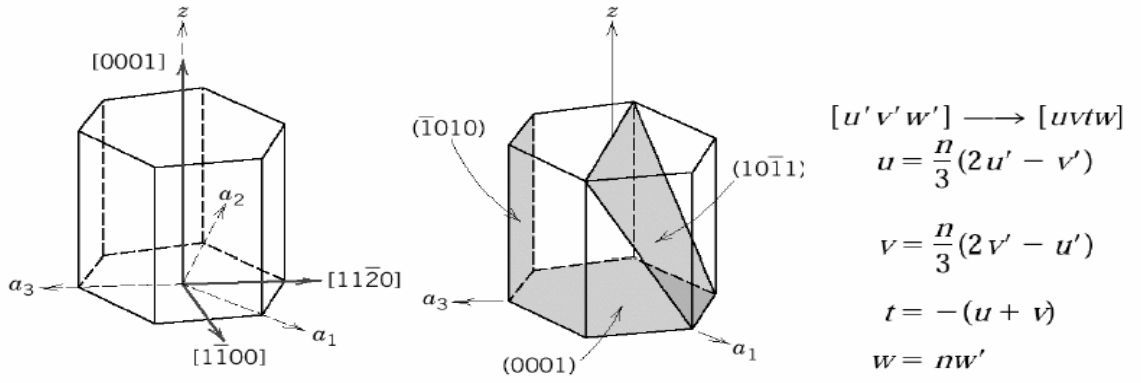
Aynı zamanda  $c/a$  oranı bileşiği oluşturan iki bileşenin elektronegatifliklerinin farkı ile de ilgilidir. Dolayısıyla, bileşenler arasındaki

elektronegatiflik farkı ne kadar büyük ise ideal  $c/a$  oranında sapmalarda o kadar fazla olacaktır.

Wurtzite yapı, üçgensel olarak düzenlenmiş ardışık Zn ve O çiftleri gibi çift atomlu sıkı paketlenmiş (0001) düzlemler içermektedir. Dolayısıyla (0001) düzleminin paketlenme sırası (0001) doğrultusunda Şekil 1.4'de görüldüğü gibi AaBbAaBb şeklindedir. Wurtzite yapıda kristallenen ZnO yapılar terslenme simetrisine sahip olmadıklarından kristal, bağların doğrultusunu gösteren kristaliyografik bir polarite göstermektedir. Yani, örneğin wurtzite ZnO yapıda (0001) düzlemi (000 $\bar{1}$ ) düzleminde farklıdır.  $c$ -doğrultusu boyunca bağlar katyondan (yani Zn) anyona doğru (yani O) olduğu zaman, bu kristalin polaritesi Zn polar olarak adlandırılır. Benzer bir düzenlemeden yola çıkarak O polar bir yapıda  $c$ -doğrultusu boyunca bağların anyondan (yani O) katyona (yani Zn) doğru olması sonucunda ortaya çıkar. Dolayısıyla, örneğin büyütme, aşındırma, kusur üretimi ve plastiklik ve kendiliğinden polarizasyon ve piezoelektrik gibi bir çok fiziksel özellikler kristal yapının polaritesine bağlıdır. Wurtzite ZnO kristal yapılarında büyütme için en sık kullanılan (0001) polar düzlemi ve ona eşlik eden  $\langle 0001 \rangle$  doğrultusunun yanısıra Şekil 1.5'de görüldüğü gibi diğer birçok ikincil düzlemler ve doğrultular da mevcuttur. Bu ikincil düzlemler ve doğrultulara bazen büyütme düzlemi ve doğrultusu olarak da seçilmektedir.



Şekil 1.4 Sıkı paketli wurtzite ZnO kristal



Şekil 1.5 Hekzagonal bir birim hücrede düzlemler ve doğrultular

### 1.1.2 Örgü parametreleri

Bir yarıiletkenin örgü parametreleri genelde şu faktörlere bağlıdır. i) deformasyon potansiyeli yoluyla serbest elektronlar tarafından işgal edilmiş bir iletim bandı minimumundaki bu elektronların konsantrasyonu ii) yabancı atom ve kusurlarının konsantrasyonu ve bunların kristalini oluşturan matrix elemanlarına göre iyon yarıçap farkları iii) dış zorlamalar (örneğin alt tabaka tarafından indüklenen zorlamalar ya da dışarıdan uygulanan hidrostatik basınç) iv) Örgü sıcaklığı. Herhangi bir kristalin örgü parametreleri genellikle en doğru bir şekilde yüksek çözünürlü X-ışını kırınımı (HRXRD – High Resolution X-Ray Diffraction) kullanılarak ölçülmüştür. Tablo 1.1 wurtzite, çinko sülfür, kaya tuzu yapılarında kristalize olan ZnO için ölçülen ve hesaplanan örgü parametreleri  $c/a$  ve  $u$  parametrelerinin karşılaştırılmasını göstermektedir.

**Tablo 1.1** Wurtzite yapılarında kristalize olan ZnO için ölçülen ve hesaplanan örgü parametreleri  $c/a$  ve  $u$  parametrelerinin karşılaştırılması [1]

Wurtzite			
$a$ ( $\text{Å}^0$ )	$c$ ( $\text{Å}^0$ )	$c/a$	$u$
3.2496	5.2042	1.6018	0.3819
3.2501	5.2071	1.6021	0.3817
3.286	5.241	1.595	0.383
3.2458	5.2066	1.6021	
3.2475	5.2075	1.6035	
3.2457	5.206	1.602	

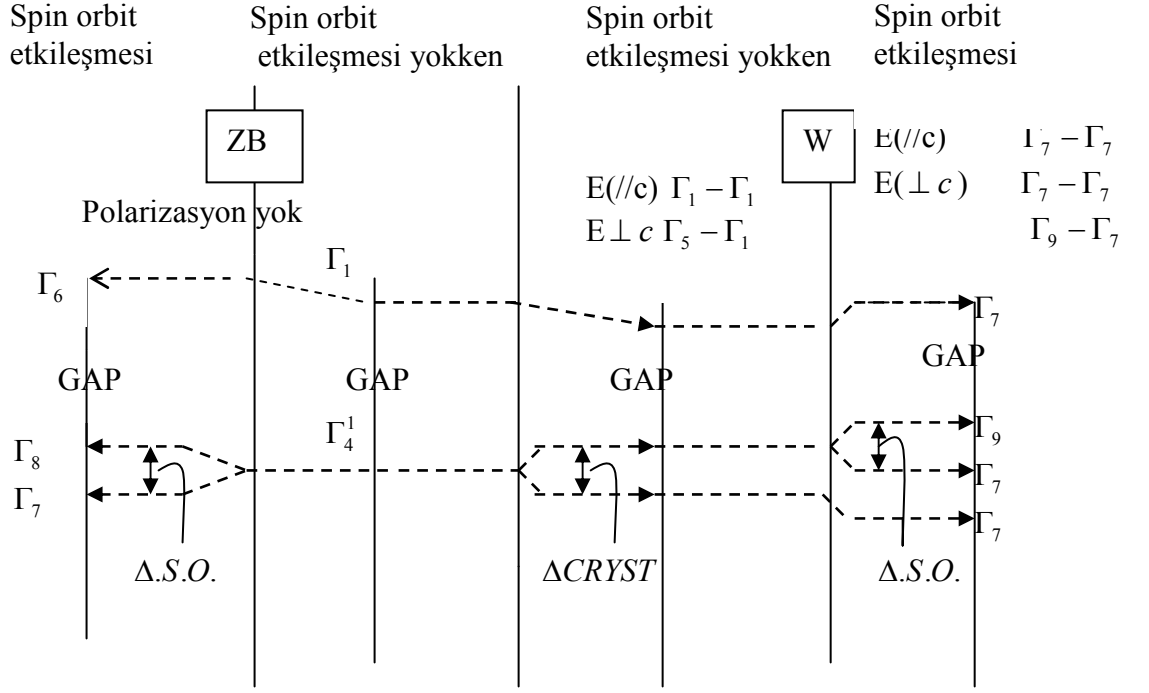
Bu tablodan, wurtzite yapıda kristallenen ZnO için, oda sıcaklığında yapılan çeşitli deneysel ölçümler ve teorik hesaplamalar sonucu elde edilen verilerin iyi bir uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Örgü parametreleri,  $a$  örgü sabiti için 3.2475 ile 3.2501  $\text{Å}^0$ ,  $c$  örgü sabiti için ise 5.2042 – 5.2075  $\text{Å}^0$  aralığındadır.  $c/a$

oranı  $u$  parametresi ise karşılıklı olarak 1.593 ile 1.6035 ve 0.383 ile 0.3856 gibi biraz daha geniş bir aralıktadır. Literatürde ideal wurtzite yapıdan sapmaların sebebi olarak, örgü kararsızlığı ve iyoniklik gösterilmektedir. Örgünün genişleşmesindeki en önemli faktör olarak da yukarıda birinci madde olarak ifade edilen serbest elektron konsantrasyonu gösterilmektedir. Zn antisite ve O boşluğu gibi noktasal kusurlar ve tehdit edici dislokasyonlar gibi çizgisel kusurlar da örgü sabitinin büyümesine ikincil derecede bir sebep olarak gösterilmektedir.

### 1.1.3 Elektronik Bant Yapısı

Bir yarıiletkenin bant yapısı kendisinin potansiyel faydalarının tespit edilmesi bakımından son derece önemlidir. Dolayısıyla ZnO gibi potansiyel elektronik ve optoelektronik uygulamaları açısından son derece uygun olan bu yarıiletken materyal içinde bant yapısının detaylı bir biçimde bilinmesi gerekir. Bu doğrultuda literatürde farklı zorluk derecelerine ve yaklaşımlara sahip bir çok teorik hesaplama tekniklerinin kullanılması ile birlikte bazı deneysel sonuçlar da bulunmaktadır. Kullanılan deneysel teknikler arasında en önemliler arasında X-ışını veya UV (mor ötesi) yansıma/soğurma veya emisyon spektroskopik yöntemler gösterilebilir. Bunlar içerisinde son yıllarda en yaygın olarak kullanılan teknik açılı-çözümlü fotoelektron spektroskopisi yöntemidir. Şekil 1.6 çinko sülfür ve wurtzite yapıda kristallenen ZnO' in bant yapısının şematik bir gösterimidir. ZnO' daki iletim bandı s-tipi iken valans bandın uç değeri p-tipi simetrisine sahiptir [20]. Dolayısıyla  $k^y = 0$  da valans banttan iletim bandına bir elektron geçişinde açıl momentum bir birim değişir ve bu durumda ancak geçiş iznli olur. Aynı olay momentum değişimi olmadığı sürece eksitonik geçişlerde de olur. Sonuç olarak, eksitonlar orbital açıl momentum büyümesi olmadan ve s-tipi uzaysal karaktere sahip bir şekilde yapılırlar.

Bu dejenerelik bir hegzagonal kristal içine dolar. Ayrıca bir spin-orbit etkileşimi vardır. ZnO' da gözlenen 3 eksitonlar valans bantlarının bir boşluk ve bir elektrondan oluşmuştur. Bantların ikisi de  $P_{x,y}$  ve 3.sü  $P_z$  olarak adlandırılabilir. Boşluk bantları arasındaki enerji ayrımı bir kristal alanın varlığı ile spin-orbit etkileşimi oluştururlar.



Şekil 1.6 Wurtzite ve çinko sülfür yapısındaki ZnO'in enerji band yapısı

Bu tez çalışmasında ZnO'in daha çok optiksel özellikleri üzerinde yoğunlaşıldığından dolayı wurtzite ZnO yarıiletken materyalinin mekanik, dinamik, termal ve elektriksel özellikleri arasından bazılarının tipik değerlerini ve bunların getirdiği avantajları tablo halinde verilmektedir.



**Tablo 1.2** Wurtzite yapısındaki ZnO'nun özellikleri [1]

Parametre	Değerler
Moleküler kütle	81.389
Oda sıcaklığında özgül ağırlık ( $\text{g/cm}^3$ )	5.642
Elastik sabitler ( $\text{GPa}$ ): $C_{11}$ , $C_{12}$ , $C_{13}$ , $C_{33}$ , $C_{44}$	209.7, 121.1 105.1 210.9 42.47
Hacim modülü ( $\text{GPa}$ ), $B$	142.4
Young modülü ( $\text{GPa}$ ), $E$	$111.2 \pm 4.7$
Shear modülü ( $\text{GPa}$ ),	45.5
Sertlik ( $\text{GPa}$ )	4
Piezoelektrik katsayılar ( $\text{C/m}^2$ ): $e_{31}$ , $e_{33}$ , $e_{15}$	-0.62 0.96 -0.37
Kendiliğinden polarizasyon ( $\text{C/m}^2$ )	-0.057
Elektron etkin kütlesi, $m_e^*$	0.2
Ağır deşik etkin kütlesi, $m_h^*$	1.8
Elektron mobilitesi ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ ), $\mu$	200
Fonon mod frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ ): $A_1 - \text{TO}$ , $E_1 - \text{TO}$ , $A_1 - \text{LO}$ , $E_1 - \text{LO}$	380(2), 409(2), 574, 587(2)
Oda sıcaklığında lineer ısıl genişleme katsayısı	
a-ekseni yönünde	4.75
c-ekseni yönünde	2.92
Özgül ısı ( $\text{cal/gm}$ )	0.125
Isıl iletkenlik ( $\text{cal/cmK}$ )	0.006
573 K de termoelektrik sabiti ( $\text{mV/K}$ )	1200

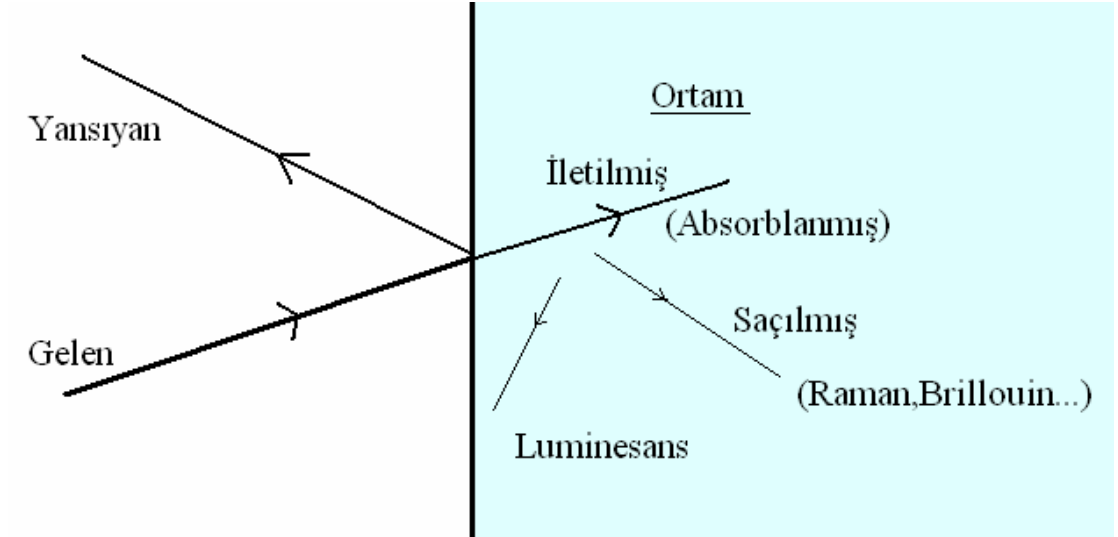
**Tablo 1.3** ZnO'nun bazı fiziksel özelliklerinin daha ön plana çıkarılması açısından teknolojik uygulama alanları bakımından kesişen diğer bileşik yarı iletken materyaller ile karşılaştırılması

Materyal	Kristal yapısı	Örgü parametreleri a (Å) b (Å)	Bant aralığı enerjisi(eV)	Kohezyon enerjisi (eV)	Erime sıcaklığı (K)	Eksiton bağlanma enerjisi(eV)	Dielektrik sabiti $\epsilon(0)$ $\epsilon(\delta)$
ZnO	Wurtzite	3.25 5.207	3.37	1.89	2248	60	8.75 3.75
ZnS	Wurtzite	3.82 6.261	3.80	1.59	2103	30	9.6 5.7
ZnSe	Zinc-blende	5.66	2.70	1.29	1793	20	9.1 6.3
GaAs	Zinc-blende	5.65	1.43			4.2	
GaN	Wurtzite	3.19 5.185	3.39	2.24	1973	21	8.9 5.35
6H-SiC	Wurtzite	3.18 15.117	2.86	3.17	>2100	.....	9.66 6.52

ZnO diğer yarıiletken materyaller ile karşılaştırmalı olarak yukarıdaki tablolarda verilen fiziksel parametrelere baktığımızda bu materyal grubunun niçin elektronik ve optoelektronik uygulamalar için günümüzde ticari olarak üretilen aktif aygıtlara bir alternatif oluşturacağı açıkça görülmektedir. Gerçekten de ZnO, sahip olduğu yüksek enerji bant aralığı ile kohezyon ve eksiton kararlılığının bir arada bulunması gibi çok önemli bir ayrıcalığa sahiptir. Çok yüksek eksiton bağlanma enerjisi (60 meV) oda sıcaklığında gerek kendiliğinden (LED) gerekse uyarılmış (lazer) ışık yayıcı olarak son derece kararlı bir aygıt tasarımının yapılabileceğine imkan sağlayacaktır. Bu aynı zamanda lazer diyotlarda sıkça görüldüğü üzere çalışması sırasında oluşan yüksek sıcaklık elektronik bozunumların daha az yaşanacağı anlamına gelmektedir. ZnO' in diğer önemli bir özelliği ise sürüklenme hızının daha yüksek elektrik alanlarda doyuma gitmesi ve değerinin de GaN'dan daha büyük olmasıdır. Bu da yüksek frekanslı aygıtlar için son derece ilgi çekicidir. Ayrıca II-IV bileşik yarıiletkenler arasında en yüksek sertlik değerine sahip olması kusur oluşumundan dolayı ortaya çıkabilecek bozulmalarında daha az derecede etkili olacağı anlamına gelmektedir. En ilgi çekici özelliklerinden birisi de ZnO'in bütün yarıiletken grupları arasında en yüksek piezoelektrik etkiye sahip olması gösterilebilir.

## 1.2 OPTİKSEL ÖZELLİKLER

Bir çok yarıiletkenin enerji bant aralığı sıfır ile 6 eV civarında bir enerji aralığını taramaktadır. Enerjileri yeteri kadar büyük olan fotonlar elektronları dolu valans bantlarından boş iletim bantlarına uyarabilirler. Sonuç olarak, yarıiletkenlerin optik spektrumları onların elektronik özellikleri hakkında zengin bir bilgi kaynağı sağlarlar. Bir çok yarıiletkende fotonlar örgü titreşimleriyle ve kusurlar etrafında lokalize olmuş elektronlarla da etkileşebilirler. Dolayısıyla, optiksel karakterizasyon teknikleri aynı zamanda bu uyarılmaları da çalışmak için kullanışlı yöntemler olarak değerlendirilir. İncelenen yarıiletken materyalin optiksel özellikleri, lazerler, ışık yayan diyotlar ve fotodedektörler gibi birçok önemli uygulamaların temelini oluşturmaktadır. Şekil 1.7 bir ışık tarafından aydınlatılmış bir ortamda meydana gelebilecek bazı optiksel süreçleri şematik olarak göstermektedir.



Şekil 1.7 Bir ortam içinde ve yüzeyinde meydana gelen lineer optiksel olaylar

Bir örneğin ışın vermesi için bazı dış etkenlerle uyarılması gerekir. Örneğin; elektron ve boşlukların enjeksiyonu ile dış bir akım ile uyarmakta mümkündür. Bu

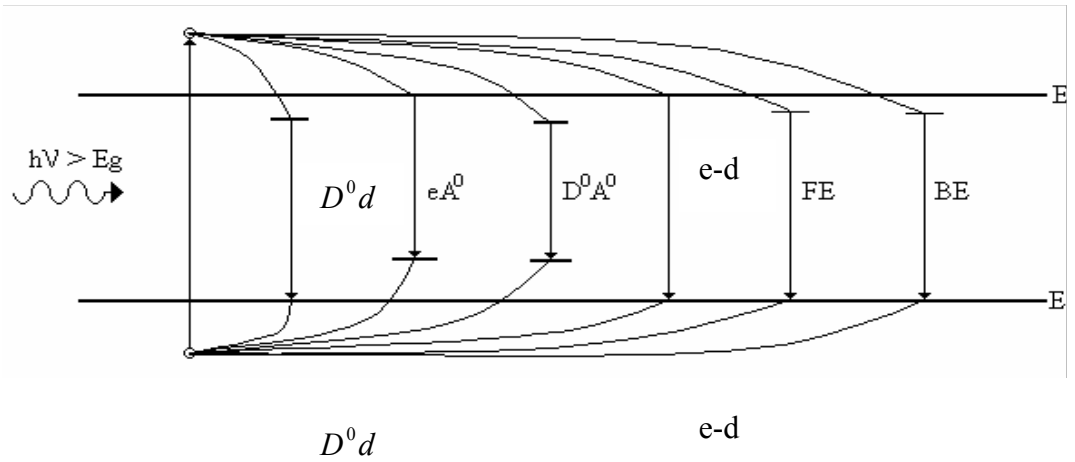
olay elektrolüminans olarak adlandırılır. Diğer bir yol ise, örneğin ısıtılarak ışının elde edilmesi ise termolüminesans olarak bilinir. Elektron bombardımanı ile düşük ışık emisyonu elde edilmesi ayrıca elektrolüminans veya katodiklüminesans olarak bilinir.

Ortam yüzeyinde gelen ışığın bir kısmı yüzeyden geri yansır ve geriye kalan ise ortama iletilir. Ortama giren ışının bir kısmı bu ortam içinde soğrulabilir ya da saçılabilirken kalan kısmı ortam içinden geçer. Soğrulan elektromanyetik dalgaların bir kısmı ısı olarak açığa çıkar ya da farklı bir frekansta foton olarak tekrar yayımlanabilir. Bu tekrar yayımlanma süreci **Fotolüminesans** olarak bilinir. Bu olayın gerçekleşebilmesi için uyarma ortamı uyaran fotonların enerjisinin incelenen örneğin enerji bant aralığından daha yüksek olması ve bu ortamda yeteri kadar soğrulmaları gerekir. Bir örneğin uyarılması için elektromanyetik dalgalardan farklı kaynaklar da kullanılabilir. Örneğin bir elektrik alan ile uyarılan bir yarıiletken materyalde aktif bölgelere elektron ve boşlukların enjeksiyonu sağlanıp bunların ışık yayacak şekilde tekrar-birleşmeleri sonuçlanan süreç **Elektrolüminans** olarak adlandırılır. Ayrıca bir örneğin ısıtılarak veya elektron bombardımanına tutularak ışık yayması olayları sırasıyla **Termolüminesans** ve **Katodiklüminesans** olarak bilinir.

Ortama geçen elektromanyetik dalgaların maruz kalabileceği diğer optiksel süreçler ise bir ortama gönderilen em dalgalarının bir kısmının ortam içinde bulunabilecek düzensizlikler yoluyla saçılmalarıdır. Bu düzensizlikler statik ya da dinamik olabilir. Örneğin ortamda bir akustik dalgaya eşlik eden yoğunluk dalgalanması bir dinamik dalgalanmadır. Işığın akustik dalgalar yoluyla saçılması genellikle **Brillouin saçılması** olarak bilinir. Işığın, optiksel fononlar veya plazmonlar gibi diğer temel uyarmalarla saçılması ise **Raman saçılması** olarak bilinir. Genelde, en güçlü optiksel süreçler **Yansıma** ve **Soğurma** süreçleridir. Çünkü bu süreçler ortam içindeki temel uyarmalar ve elektromanyetik dalgalar arasındaki etkileşimlerin en düşük mertebeden yani birincil olanlarıdır. Bütün bu süreçler lineer etkileşimlerdir. Elektromanyetik dalgaların ortam içindeki temel uyarmalarla ikincil ve daha yüksek mertebeden lineer olmayan etkileşimler gerçekleşebilir. Bu çalışmada yüksek kalite tek kristal ZnO örneklerin yansıma ve

fotolüminesans özelliklerini incelediğimizden bu optiksel süreçler ve kullanılan deney teknikleri ile ilgili daha detaylı bilgiler verilmiştir.

Fotolüminesans (FL) tekniği, yarıiletkenlerin optiksel özelliklerini belirlemek için kullanılan çok duyarlı ve yararlı bir deneysel tekniktir. Bu teknik, yarıiletken malzemelerin yapısında görülen doğal kusurlar ve safsızlıklar hakkında bilgi verir. Yarıiletken malzemeye ait FL spektrumunda görülen ışımsal geçişler, malzemenin kalitesine, büyütme şartlarına, safsızlık yoğunluğuna vs. bağlıdır. Kendiliğinden ya da dışarıdan bir uyarıcı yardımıyla oluşturulan lüminesans geçişler gösterilmiştir.



**Şekil 1.8** Yarıiletkenlerde görülen fotolüminesans geçişler

- $D^0d$  : Nötr verici (donor) – deşik geçişleri
- $eA^0$  : elektron - nötr alıcı (acceptor) geçişleri
- $D^0A^0$  : Verici (donor)- alıcı (acceptor) geçişleri
- e-h : Bandan banda geçişler
- FE : Serbest (free) eksiton geçişleri
- BE : Bağlı (bound ) eksiton geçişleri

Fotolüminesans süreci üç ana adımda incelenebilir.

**Uyarılma:** İlk olarak incelenen malzeme dışardan bir enerji kaynağı tarafından uyarılırlar. FL tekniğinde dışarıdan uyarıcı olarak kullanılan optiksel kaynak

genellikle tek dalgaboylu bir lazerdir. Uyarım enerjisi yarıiletkenin band aralığından ( $E_g$ ) büyük olduğunda e-d yani elektron-deşik çiftleri oluşur.  $\eta\omega$  'lık bir enerjiye sahip uyarıcı fotonlar elektronları valans bandından iletim bandına çıkarırlar.

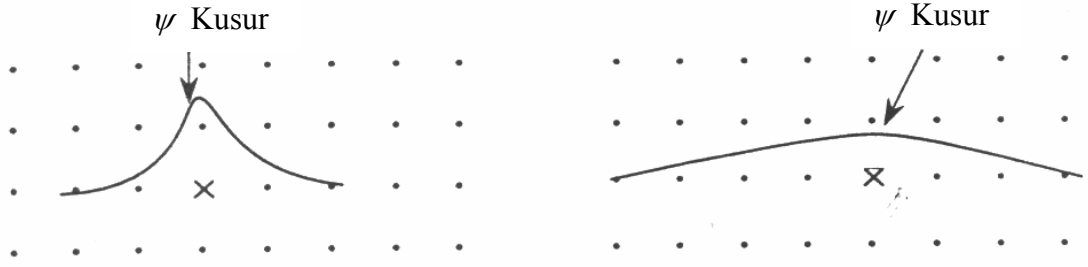
**Termalizasyon:**  $\eta\omega \gg E_g$  için üretilen e-d çiftleri ilk anda çok yüksek bir kinetik enerjiye sahiptirler. Üretilen elektron-deşik çiftleri bu fazla enerjilerini akustik ve optik fonon yayılımı yoluyla hızlı bir şekilde (0.2-100 ps gibi bir zaman içerisinde) boşaltarak band kenarına (elektronlar iletim bandının minimumuna doğru, deşikler ise valans bandının maksimumuna doğru) doğru termal denge dağılımlarına ulaşacak şekilde relaks olurlar.

**Tekrar birleşme:** Termalize olmuş bu denge dışı elektron-hole çiftleri şekilde görülen geçiş mekanizmaları yoluyla ışık yayacak şekilde bir emisyon oluşturmak için tekrar birleşirler. Fotoluminesans spektrumu incelenen örneğin kendi ışınım merkezlerinin bir karakteristiğini yansıtırlar. Materyalin optiksel kalitesine bağlı olarak belli oranda ışımsal olmayan enerji boşalımı da yapabilirler. Bu tür geçişler ışımsal olmadığından dolayı genelde ısı enerjisi olarak açığa çıkarlar.

GaN yarıiletkeninde olduğu gibi ZnO'de herhangi bir katkıya yapılmadığında dahi n-tipi iletkenlik gösterir. Bu doğal (kendiliğinden olan) iletkenliğin sebebini açıklamak için, ZnO'in kristal yapısında hiç bir müdahale yapılmadan kendiliğinden oluşan kusurların var olduğu, kusur modelleri tanımlanmıştır. Örgüdeki atom eksikliğinden kaynaklanan (Boşluklar) kusurlar, kristali oluşturan bir atomun kendi bölgesinde değil de diğer atomun yerinde bulunmasından kaynaklanan (*Substitutional*) kusurlar ya da örgüde fazlalık bir atomun söz konusu olduğu (*interstitial*) kusurlar olarak tanımlanmışlardır. Bu kusurlar kristal içerisinde çoklu verici (donor) ya da alıcı (akseptor) atomu gibi davranabilirler. Noktasal kusurlar kristal içinde bölgesel bir dağılım göstermektedir. Şekil 1.9' da görüldüğü gibi bu dağılımın etkisi iki durumda ifade edilebilir: (i) dağılım, kristal potansiyelinden bir ya da birkaç birim hücrelik farklılık göstererek bir potansiyel profili oluşturabilir ve derin seviye olarak adlandırılır. (ii) ya da daha fazla birim hücreyi kapsayan uzun bir bölgede potansiyel profili oluşturuyor ise sığ seviye olarak adlandırılır.

Derin seviye

Sığ seviye



Şekil 1.9 Sığ ve derin durumların dalga fonksiyonlarının şematik olarak gösterilmesi

Aşağıda çoğu yarıiletkeninde olduğu gibi ZnO'da da görülen ve Şekil 1.9'da şematik olarak gösterilen içsel (intrinsic) ve dışsal (extrinsic) bazı önemli geçişler ele alınmıştır.

### 1.2.1 Banttan Banda Geçişler

Mükemmel bir yarıiletkeninde dışarıdan bir kaynak yoluyla üretilen e-d çiftleri ilk olarak hızlı bir şekilde termalize olarak iletim ve valans bandının minimum ve maksimumlarında toplanırlar ve sonra tekrar-birleşerek açığa foton çıkarırlar. Eğer bu yarıiletken doğrudan bant aralığına sahip ve aynı zamanda elektrik dipol geçişleri izinli ise, e-d çiftleri yüksek olasılıkla ışınlı olarak tekrar-birleşeceklerdir.

Banttan banda diye adlandırılan bu ışınlı geçişler valans bandındaki **serbest deşikler** ile iletim bandındaki **serbest elektronlar** arasında yüksek sıcaklıkta veya uyarım yoğunluğunun yüksek olduğu durumlarda meydana gelirler. Sınırlı sıcaklık değerlerindeki geçiş enerjisi;

$$h\nu = E_g + \frac{1}{2}k_B T \quad (1.3)$$

ifadesi ile verilir. Bu tip geçişler eksiton bağlanma enerjileri yüksek olan materyallerde oda sıcaklığında dahi gözlenmezler.

### 1.2.2 Serbest – Bağlı geçişler

Yarıiletkenin yapısında doğal olarak bulunan ya da istenmeden oluşmuş veya kasıtlı olarak katkılanan verici-alıcı seviyeleri bulunmaktadır. Banttan banda geçişler hemen hemen bütün sıg safsızlıkların iyonlaştığı yüksek sıcaklıklarda daha baskındırlar. Örneğin, birim hacimde  $N_A$  yoğunlukta alıcıları içeren bir p- tipi numunenin FL deneyini düşünelim. Düşük foto uyarmalarda iletim bantında üretilen serbest elektron konsantrasyonu  $N_A$  alıcılardan daha küçüktür. Bu serbest elektronlar alıcılara bağlanmış deşikler ile ışınımlı veya ışınımlı olmayan tekrar-birleşmeler gerçekleştirilebilirler. Serbest bir taşıyıcı (bir elektron ) ve safsızlığa bağlı bir yük (bir deşik) içeren bu geçişler serbest-bağlı geçişler olarak adlandırılır. Bu geçişler, nötr verici (donor)-deşik ( $D^0$  d) ve elektron–nötr alıcı (acceptor) ( $e A^0$ ) geçişleridir. Sonlu sıcaklık değerlerinde bu geçişlerin enerjileri;

$$h\nu_{(D^0d)} = E_g - E_D + \frac{1}{2}k_B T \quad (1.4)$$

$$h\nu_{(eA^0)} = E_g - E_A + \frac{1}{2}k_B T \quad (1.5)$$

ile verilir. Burada  $E_D$  ve  $E_A$  sırasıyla sıg verici ve alıcı bağlanma enerjileridir. Bazı durumlarda, iyonize olmuş verici ve iyonize olmuş alıcı enerji seviyelerinde de geçişler gözlenmektedir. Bu geçişler nötr geçişlere benzemekte olup tepe enerji değerleri daha büyüktür. Genelde bu geçişler literatürde ( $D^+d$ ) ve ( $e A^-$ ) şeklinde sembolize edilirler.

### 1.2.3 Alıcı –Verici Çifti Geçişleri

Bir yarıiletkene hiç bir katkıya yapılmamasına rağmen yarıiletkenin yapısında doğal olarak hem alıcı hem de verici durumları kristal içerisinde aynı anda bulunabilir. Denge koşulları altında, vericilerin bazı elektronları alıcılar tarafından yakalanacağından veya kompanse edilebileceğinden dolayı bu tip yarıiletkenlere kompanse edilmiş denir. Sonuç olarak kompanse edilmiş bir örnek iyonlaşmış



alıcıların ( $D^+$ ) ve vericilerin ( $A^-$ ) her ikisini de içerir. Optiksel uyarma yoluyla elektronlar ve boşluklar karşılıklı olarak iletim ve valans bantlarında oluşabilirler. Bu denge dışı taşıyıcılar nötr  $D^0$  ve  $A^0$  merkezleri oluşturacak şekilde  $D^+$  ve  $A^-$  durumları tarafından yakalanırlar. Termodinamik denge durumuna geçilirken bu nötr vericiler üzerindeki elektronların bazıları nötr alıcılar üzerindeki boşluklarla tekrar-birleşebilirler. Bu geçişler alıcı- verici (donor – acceptor) çifti geçişleri olarak bilinir ve kısaca AVÇ (DAP) ile gösterilir. Bu süreç aşağıdaki reaksiyon ile gösterilebilir.



İlk bakışta bir AVÇ (DAP) geçişinde açığa çıkan fotonun enerjisinin

$$h\nu = E_g - E_A - E_D \quad (1.7)$$

şeklinde olacağı düşünülebilir. Fakat burada iyonize olmuş vericiler ile alıcılar arasındaki Coulomb etkileşmesini dikkate almak gerekir. Dolayısıyla  $D^+$  ile  $A^-$  iyonları arasında  $R$  gibi bir mesafe olduğunu kabul edersek, bir AVÇ (DAP) geçişinde yayılan fotonun enerjisi

$$h\nu = E_g - E_D - E_A + \frac{e^2}{4\pi\epsilon R^2} \quad (1.8)$$

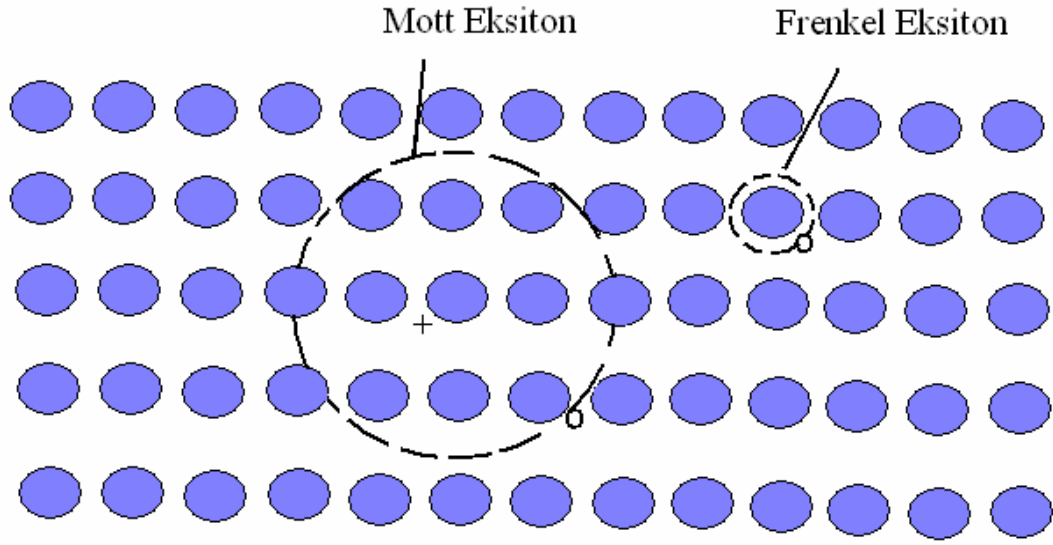
ifadesine eşit olacaktır. Buradaki  $e^2/4\pi\epsilon R^2$  Coulomb etkileşim terimini,  $R$  ise verici ve alıcı arasındaki uzaysal mesafeyi göstermektedir. Denklem 1.8'deki son durum enerjisinin Coulomb çekiminden dolayı azaldığından yayılan fotonun enerjisi  $e^2/4\pi\epsilon R^2$  miktarı kadar artar. Aslında gerçekte nötr alıcılar ve vericiler arasında ilk durum etkileşimi olmak zorundadır. Bu etkileşim iki nötr atomlar arasındaki Van der Waals etkileşimine benzerdir. Sonuç olarak iyonlar arasındaki bu elektrostatik etkileşimlerden dolayı FL spektrumunda ( $D^0 A^0$ ) geçişleri ayırık çizgiler grubu halinde gözlenebilir. Eğer  $R$  yeterince büyükse, ( $D^0 A^0$ ) arasındaki enerji dağılımı azalır ve böyle durumlarda ayırık çizgiler gözlenmez. Verici–Alıcı geçişleri, sadece

$(D^0 A^0)$  çiftini oluşturan atomlar arasındaki mesafe kritik yarıçap  $R_C$  değerinden daha büyük olduğunda meydana gelir. Eğer çiftler arasındaki etkileşim enerjisi elektron ve deşik tarafından perdelenirse, yüklü çiftler arasındaki elektrostatik etkileşim enerjisi sıfır olur ve  $E_D + E_A$  enerjisi örgüye aktarılır. Bu nedenle perdeleme süreci sadece  $E_D + E_A \geq e^2/4\pi\epsilon R_C^2$  olduğunda meydana gelebilir.

## 1.2.4 Eksitonik Geçişler:

### 1.2.4.1 Serbest Eksiton ve Polaritonlar

Fotoluminesans deneylerinde özellikle son derece saf ve kaliteli yarıiletkenlerde ve düşük sıcaklıklarda genel olarak eksitonik geçişler olarak adlandırılan daha karmaşık ışımali geçişler gözlenmektedir. Basit bir tanımla eksitonlar, yarıiletkenin iletim bandına uyarılmış elektronların valans bandında geride bıraktığı deşikler ile birbirine Coulomb etkileşimi yoluyla bağlı elektron-deşik ( $e-d$ ) çiftleridir. Genelde eksitonların hareketleri eş uyumlu olup  $E_x$  bağlanma enerjileri küçüktür. Bu şekilde Coulomb etkileşimi ile birbirine bağlı olan e-d çiftleri başka hiçbir merkezle etkileşmiyorsa bunlara **serbest eksitonlar** denir ve bağlanma enerjileri hidrojen atomuna benzetilerek hesaplanabilir (genelde bu yaklaşımda parçacık-parçacık etkileşmelerinin daha karmaşık iki bileşeni olan değiş-tokuş ve korelasyon terimleri gözardı edilmektedir). Eksitonlar tipik olarak iki grupta incelenir. Bu gruplama eksitonların periyodik zarf fonksiyonlarının lokalizasyonuna bağlıdır. Zarf fonksiyonu bir kaç birim hücreye hapsedildiyse yani iyonik kristallerde olduğu gibi elektron ile deşik arasındaki etkileşimler güçlü ve birbirlerine aynı ya da en yakın komşuluktaki birim hücre içerisinde sıkı bir şekilde bağlı iseler bu eksitonlara **Frenkel eksitonları** denir. Diğer taraftan bir çok yarıiletkende Coulomb etkileşmeleri bu yarıiletkenlerin büyük dielektrik sabitleri yoluyla valans elektronları tarafından perdelenirler. Sonuç olarak eksiton zarf fonksiyonu çok fazla birim hücreye yayılmıştır yani elektronlar ve deşikler birbirleri ile sadece çok zayıf bir bağ yapmıştır. Bu tip eksitonlar ise **Wannier-Mott eksitonları** olarak adlandırılır.



**Şekil 1.10** Frenkel ve Mott Eksitonu

Frenkel eksitonu birden fazla merkezi hücrenin kapsamından oluşan periyodik fonksiyondur. Mott eksitonu ise daha fazla birim hücrenin kapsamından oluşan bir fonksiyondur.

Serbest eksitonik geçişler literatürde ( $FX$ ) sembolü ile gösterilirler. Wurtzite yapıda kristallenen ZnO'nin iletim bandı ( $\Gamma_7^c$ ) genelde Zn atomunun s-durumlarından oluşmakta iken valans bandı genelde O atomunun p-durumlarından oluşmaktadır. Kristal alanından ve spin-yörünge etkileşmesinden dolayı altı-kat yarıklı valans bandı ( $\Gamma_{15}^v$ ) Şekil 1.6'da görüldüğü gibi kısaca A, B ve C olarak sembollüne en yüksek ( $\Gamma_9^v$ ), üst ( $\Gamma_7^v$ ) ve alt ( $\Gamma_7^v$ ) gibi üç farklı banda yarılmaktadır. Dolayısıyla, iletim bandından bu üç farklı enerjili valans bandla ilgili serbest eksitonik geçişler  $FXA \equiv \Gamma_7^c \rightarrow \Gamma_9^v$  (ağır deşik),  $FXB \equiv \Gamma_7^c \rightarrow \Gamma_7^v$  (hafif deşik) ve  $FXC \equiv \Gamma_7^c \rightarrow \Gamma_7^v$  (kristal alan ayırık bandı) olarak adlandırılır. Şekil 1.6'da gösterilmiştir.

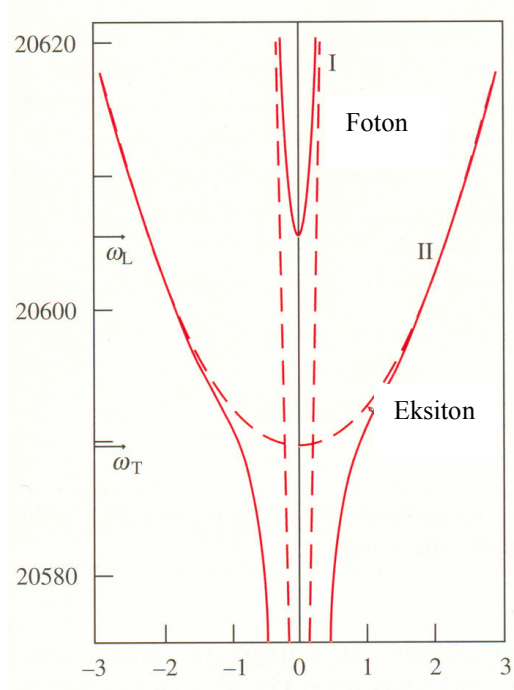
Gerçekte eksitonların ışımali tekrar birleşmeleri eksiton-foton etkileşmelerini göz önünde bulundurularak değerlendirilmesi gerekir. Eksiton-foton etkileşmelerinin ihmal edildiği bir yaklaşımda deneysel ve teorik sonuçların

karşılaştırılması bazı farklılıklar ortaya koymaktadır. Bu yaklaşımda emisyon süreci basitçe eksitonların ışıklı olarak bir fotona bozunumu şeklinde düşünülebilir. Bu işlemde dalga vektörünün korunması gerektiğinden dolayı sadece dalga vektörü ( $k$ ) foton dalga vektörüne ( $k \approx 0$ ) eşit olan eksitonlar fotona dönüştürülürler. Sönüm ihmal edildiğinde emisyon spektrumu eksitonun taban durumu enerjisinde bir delta fonksiyonu olacaktır. Eksiton yarıömrü genişlemesi dikkate alındığında emisyon spektrumu bir Lorentziyen dağılımı gösterecektir. Bu sonuç düşük sıcaklıklarda en kaliteli örneklerden alınan emisyon spektrumu ile uyuşmamaktadır. Genelde gözlenen serbest eksiton emisyon spektrumu Lorentziyen dağılımından oldukça farklı bir asimetrik çizgi şekline ve bir yüksek enerji çıkıntısına sahiptir. Dolayısıyla, yarıiletkenlerin düşük sıcaklık lüminesans spektraları polaritonlar dikkate alınarak yorumlanması gerekmektedir.

Yukarda da belirtildiği üzere gerek emisyon, gerekse soğurma süreçlerinde enerjinin ve dalga vektörünün korunması gerekmektedir. Bu süreçlerde enerjinin ve dalga vektörünün korunabilmesi bu olayların (yani emisyon veya soğurma) foton dağılım eğrisinin, eksiton dağılım eğrisi ile kesiştiği noktada oluşmasını gerektirmektedir. Bu kesişim noktalarında foton ve eksiton dejeneredir. Bu kesişim noktalarında çok zayıfta olsa bir eksiton-foton etkileşimi meydana geldiğinde, açığa çıkan kuantum durumları foton ve eksiton dalga fonksiyonlarının lineer kombinasyonlarıdır. Bir eksitonun bir fotonla oluşturduğu böyle bir çiftlenmiş mekaniksel- elektronmanyetik dalga formu **eksiton-polariton** olarak adlandırılır. Şekil 1.11 'de görüldüğü gibi eksiton-polaritonun dağılım eğrisi çiftlenmemiş ya da tek başına duran bir fotonun ve eksitonun dağılım eğrilerinden farklıdır. Genelde polariton bir ortam içinde bulunan çiftlenmiş elektromanyetik ve polarizasyon dalgasına verilen bir isimdir. Bu durum için polarizasyon dalgası eksitonların sıfır olamayan elektrik dipol momentleriyle ilişkilidir.

Dolayısıyla, eksiton-polariton etkileri dikkate alındığında yarıiletkenlerin düşük sıcaklık lüminesans spektrumu tekrar yorumlanmalıdır. Bu modelde, FL spektrumu bir ortama giren dış fotonların eksitonik polaritonlara dönüşmesini

içerir. Bu polaritonlar, kendilerinin eksiton bileşenleri yoluyla fononlarla saçılarak düşük enerjilere doğru dururlar. Polaritonların foton bileşeni fononlarla çok zayıf bir etkileşime girerler. Bu durulma süreci polaritonların dağılımını düzenler. Bazı polaritonlar örnekten lüminesans fotonları olarak çıkacak şekilde geriye doğru saçılacaklardır. Şekil 1.11’de görüldüğü gibi polariton dağılımı eğrisi durulma sürecinin sonlanacağı bir minimuma sahip olmadığından, polaritonların saçılma süreçleri yoluyla bir termal dengeye geleceğine dair herhangi bir sebebi yoktur. Dolayısıyla polaritonlar yarı ömrünün en uzun olduğu ‘‘bottleneck’’ (Şekil 1.11) şişe boğazı denilen yerde enine eksiton enerjisine yakın ( $E_T = \eta\omega_T$ ) bir enerjide birikeceklerdir.



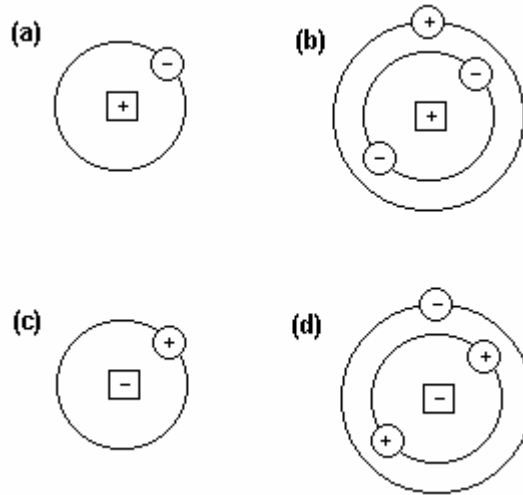
**Şekil 1.11** Foton, eksiton ve eksiton-polariton dağılımı eğrileri (şişe boğazı)

Bu şişe boğazının yukarısındaki düşük polaritonlar büyük bir eksiton bileşenine sahip olup bu yerlerde dolayısıyla fononlarla güçlü saçılmaların sonucu olarak kısa yarı ömürlüdürler. Bu fonon saçılma sıklığı polaritonlar daha çok foton-gibi oldukça azalacaktır. Diğer taraftan polaritonların enerjileri  $E_T$ ’nin altına düştüğü andan itibaren grup hızları artacağından dolayı (polariton dağılımı eğrisinin

eğimi artmaktadır) yine kısa yaşamlı olacaklardır. Bu yerlerdeki polaritonlar da yine örnekten kolayca foton olarak çıkabilirler. Dolayısıyla, polariton dağınım fonksiyonu kendisinin sişe boğazı yakınında bir tepe değerine sahip olabilirler.

#### 1.2.4.2 Bağlı Eksitonlar

Eğer incelenen örnek nötr durumunda, ki bu düşük sıcaklıkta genelde oluşan bir durumdur, az sayıda alıcı ve verici içeriyorsa, eksitonlar Van der Walls etkileşimi yoluyla bu safsızlıklar tarafından ekilecekler ve bunlara bağlanacaklardır. Bu tip eksitonlara **bağlı eksitonlar** denir. Genelde, bu çekme eksiton enerjisini düşürdüğü için, düşük sıcaklıklarda nötr safsızlıklar serbest eksitonları kendilerine bağlamada çok daha etkindirler. Bağlı eksitonlar düşük bağlanma enerjilerine sahiptirler. Çünkü deşik kütlesi protondan çok daha düşüktür. Bir eksiton nötr bir verici atoma bağlanırsa bu geçiş literatürde ( $D^0X$ ) sembolü ile gösterilir. Benzer şelilde bir eksiton nötr bir alıcıya bağlanırsa bu geçiş ( $A^0X$ ) olarak gösterilir. şekil 1.12’de alıcı ve verici atomlara bağlı eksitonlar şematik olarak gösterilmektedir.



**şekil 1.12 (a)** Verici (Donor) atomu **(b)**Verici bağlı (donor bound ) eksitonu **(c)** Alıcı (akseptor) atomu **(d)** Alıcı bağlı ( akseptor bound) eksitonu

Bunun yanı sıra eksitolar sadece nötr safsızlıklara değil iyonize olmuş siğ veya derin safsızlık merkezlerine ya da kristal örgüsündeki diğer kusur merkezlerede

bağlanabilirler. Örneğin bir eksiton iyonize olmuş bir vericiye bağlanırsa bu geçiş literatürde  $(D^+ X)$  sembolü ile gösterilir. Benzer şekilde bir eksiton iyonize olmuş bir alıcıya bağlanırsa bu geçiş  $(A^- X)$  olarak gösterilir.

Her tip bağlı eksitonların enerjileri eksitonun bağlı olduğu safsızlık merkezi tarafından düşürüldüğünden serbest eksitonun enerjisinden düşüktür. Ayrıca bağlı eksitonlar bir kusur ya da safsızlık merkezine bağlı olduklarından herhangi bir kinetik enerjiye sahip değildirler.

$$\Delta E = \eta\tau \quad (1.9)$$

Burada  $\tau$  eksitonun doğal yaşam süresidir. Fakat pratikte düzensizlik ve sonlu sıcaklıktan dolayı geçiş tepe çizgi genişlikleri materyalin kalitesine göre daha büyük değerler göstermektedir.

## 2. DENEYSEL YÖNTEMLER

### 2.1 Bulk Yapıdaki ZnO Kristalinin Büyütülmesi

Büyük boyutlarda tek kristaller eriyikten, buhardan ve çözeltiden büyütme gibi çeşitli yollarla büyütülebilir. Bu tekniklerin hepsi bir fiziksel ya da kimyasal faz değişimi süreci sonunda bir kristal büyütme prensibine dayanır. Elektronik aygıtların üretilmesi için kullanılan en yaygın tek kristaller silikon, galyum arsenik, kuartz ve silikon karbittir. Gerek materyal bilimi için gerekse bir çok aygıt uygulamaları için son derece önemli olan büyük boyutlarda ve yüksek kalitede tek kristal ZnO yapıların büyütülmesi de yine bu üç teknik (hidrotermal çözelti büyütmesi, çekirdek sublimasyon büyütmesi ve basınçlı eriyik teknikleri) ile gerçekleştirilir. Burada incelediğimiz örnekler buhar ve eriyik teknikleri ile üretildiklerinden sadece bu büyütme teknikleri hakkında bilgi verilmiştir.

Buhar-geçiş tekniği çok yüksek kalitede bulk ZnO kristallerinin üretiminde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu metotta reaksiyon hemen hemen kapalı yatay tüb içinde gerçekleşmektedir. ZnO kaynağı olarak saf ZnO tozu 1150 °C civarında tutulan tüpün en sıcak ucuna yerleştirilir. Materyal yaklaşık 1100 °C civarında tutulan tüpün daha soğuk diğer ucuna taşıyıcı bir gaz olarak  $H_2$  gazı ile taşınır. Bu sıcaklıklarda Zn ve O 'nin buhar basınçları oldukça düşük olduğundan bunları istenilen bölgeye taşımak için taşıyıcı bir gaz gereklidir. Sıcak bölgedeki beklenen reaksiyon aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi olacaktır.

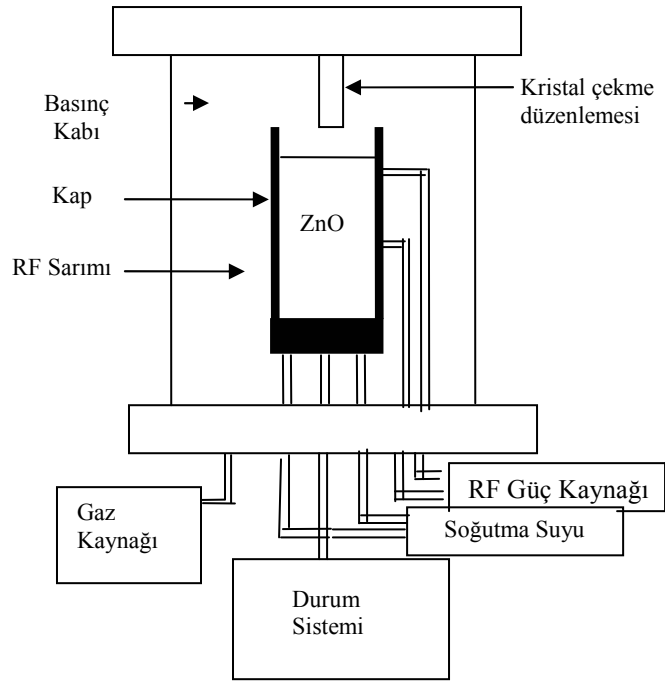


Soğuk kısımda ise, tek-kristal çekirdek yardımı ile tersine bir reaksiyonla ZnO kristallenmesi oluşacaktır. Uygun bir stokiyometrik büyüme için büyütme odasına az miktarda bir su buharında eklenmesi gerekir. 150 ile 175 saat süreyle yapılacak bir



büyütme sonunda yaklaşık 1 cm kalınlıkta ve 6 cm çapında kristaller elde edilir. Taşıyıcı olarak klorür ve karbon kullanılarak 950 ile 1000 °C gibi daha düşük sıcaklıklarda da ZnO kristal büyütmesi yapılabilir. Bu teknik ile oldukça yüksek kalitede bir büyütme gerçekleştirilebilir. Fakat büyütme hızı yavaş olduğundan (yaklaşık 1mm/gün) çıkan ürünün maliyeti yaklaşık 1 inç (1 inç :2.54 cm) kare başına \$5000 – 7500 dolar arasında olup oldukça pahalıdır.

Bulk yapıda ZnO büyütme için kullanılan diğer bir yöntem ise Cermet Inc. tarafından geliştirilen eriyik tekniğidir. Eriyik yöntemi Şekil 2.1’de görüldüğü gibi temel olarak basınçlı indüksiyon erime düzeneğine dayanmaktadır.



**Şekil 2.1** ZnO kristalinin eriyik büyütme sistemi

Eriyik soğutulmuş bir eritme kabında bulunur. Başlangıç materyali olarak saf ZnO tozu kullanılır. Eritme için kullanılan ısı kaynağı radyo frekansı (rf) ile çalışan bir

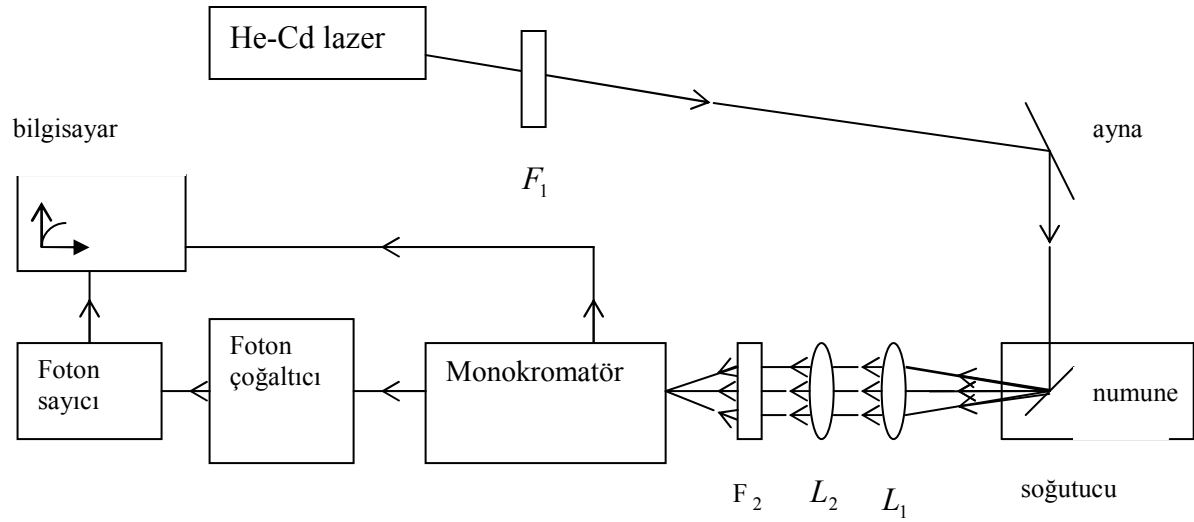
enerji kaynağıdır. Rf kaynağı yaklaşık 1900 °C civarında bir sıcaklıkta ZnO eriyene kadar Joule ısıyı üretir. Erime durumuna ulaşıldıktan sonra eritme kabı ısıtılmış bölgeden yavaş yavaş uzaklaştırılarak eriyiğin kristallenmesi sağlanır. Bu yöntem ile 2 inç çapında homojen, düşük kusur yoğunluğunda ve daha hızlı büyüme oranında (1-5 mm/saat) yüksek kalite tek kristal ZnO üretilmektedir.

## 2.2 Yansıma ve Emisyon (Fotoluminesans) Spektroskopisi

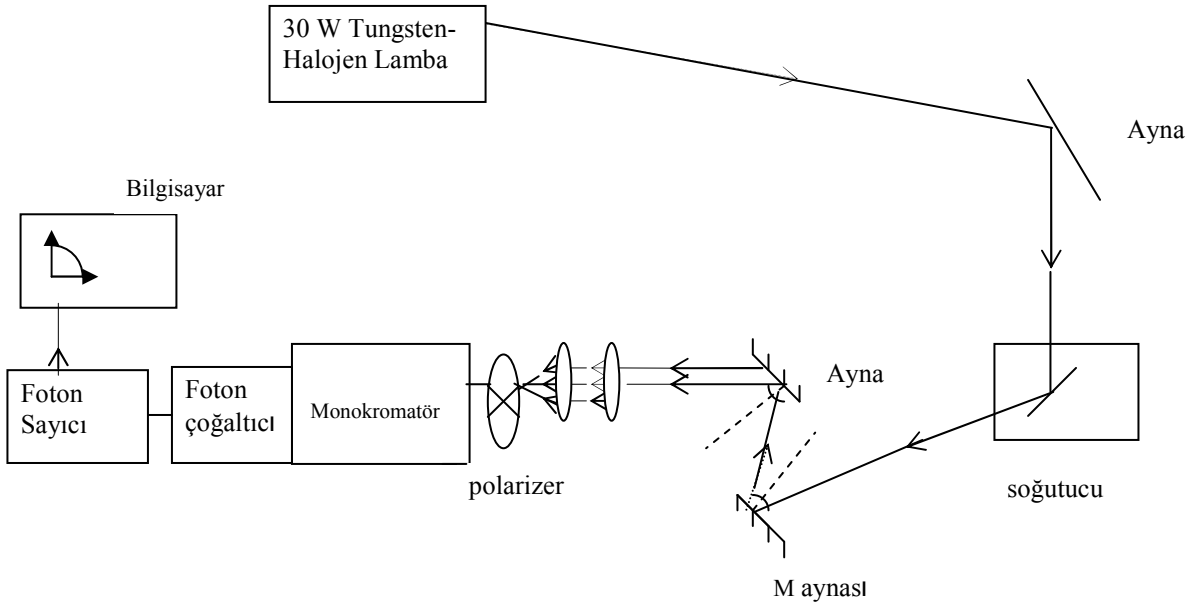
Fotoluminesans ölçümleri için kullanılan deneysel düzenek laboratuvarından laboratuvara ve kullanılan cihazlara göre sistemin çözünürlüğü, duyarlılığı gibi küçük farklılıklar göstermesine rağmen ana prensip genelde aynıdır. Temel prensip optiksel bir ışık kaynağı ile uyarılan sistemin (örneğin yarıiletken materyaller) kendiliğinden yaptığı ışınımın dalga boyuna göre dağıtılarak uygun bir dedektör vasıtasıyla toplanmasıdır. Şekil 2.2’de bu çalışmada kullanılan FL deneysel düzeneğinin şematik gösterimi verilmektedir. FL ölçümleri incelenen bütün numuneler için 10K ile oda sıcaklığı arasında gerçekleştirilmiştir. Denede numuneyi istenilen sıcaklık değerlerine kadar soğutmak için kapalı-devirli kroystat kullanılmıştır. Optiksel uyarıcı kaynak olarak 325 nm dalgaboylu 30 mW lık He-Cd lazer kullanılmıştır. Bu dalgaboyuna karşılık gelen enerji 3.8 eV olup ZnO’in band aralığı enerjisinden (3.37 eV) daha büyüktür. Lazer şiddetinin kontrolü nötr yoğunluk filtresi ( $F_1$ ) kullanılarak sağlanmıştır. Lazer demeti mor ötesi bölgede de yüksek yansıtıcılık özelliğine sahip aynalar kullanılarak numunenin üzerine yönlendirilmiş. Numuneden yayılan luminesans,  $L_1$  merceğini lazerin örneğin üzerine düştüğü noktadan itibaren odak uzaklığına koyarak paralel hale getirildikten sonra uygun  $L_2$  merceği yardımıyla yüksek çözünürlü 1.25m’lik monokromatörün giriş yarığına odaklanmıştır. Numunenin yüzeyinden yansıyan lazer ışınının monokromatörün içine girmesini önlemek ve dolayısıyla lazerden kaynaklanan gürültüyü azaltmak için 340 nm’ nin altını kesen bir yüksek-geçiş filtresi ( $F_2$ ) kullanılmıştır. 1200 çizgi/mm’li ve 550 nm blaze (tepe) değerli grating vasıtasıyla dağıtılan luminesans foton çoğaltıcının üzerine düşürülür. Kullanılan foton çoğaltıcının ilgili dalgaboyu aralığına duyarlı olması gerekir. Bu sistemde kullandığımız foton çoğaltıcı 190-900 nm arasında çalışacak biçimde tasarlanmış bir foto-katoda sahiptir. ZnO çalışmaları için çok uygun bir detektördür. Foton çoğaltıcı ile elektrik akımına dönüştürülen optik sinyaller foton sayıcıya aktarılarak

sinyal/gürültü oranı iyileştirilir. Çıkış sinyalleri bilgisayar ortamında uygun yazılım ile dalgaboyuna bağlı olarak çeşitli sıcaklık değerlerinde ölçülmüştür.

Fotoluminesans deney düzeneğinde Şekil 2.2’de şematik olarak gösterilen değişiklikler yapılarak aynı sistemde yansıma spektrumları da alınmıştır. Bu şekilde görüleceği üzere yansıma deneyinde ışık kaynağı olarak He-Cd lazer yerine 30 mW lık bir Tugsten-Halojen UV lambası kullanılmıştır. Numunenin yüzeyinden yansıyan ışınım aynalar ile yönlendirilerek yine monokromatörün giriş yarığına düşürülmektedir. Optik eksen üzerinde bulunan M aynası aynı zamanda örnekten yayılan luminesansın monokromatöre ve dolayısıyla da dedektöre ulaşmasını engelleyerek yansıma spektrumunun FL spektrumu ile karışmasını önlemektedir. Yansıma deneyi ZnO kristallerin eksitonik özelliklerini ortaya koymak için sadece düşük sıcaklıkta yapılmıştır. Bazı örnekler için yansıma deneyleri polarize olmadan ve polarize (E//c) durumda ölçülmüştür.



Şekil 2.2 FL ölçümlerinde kullanılan deney düzeneği



**Şekil 2.3** Yansıma ölçümlerinde kullanılan deney düzenegı

### 3. DENEYSEL BULGULAR

Bir yarıiletkenin optiksel özellikleri içsel ve dışsal özellikleriyle ilgilidir. Fotoluminesans deney tekniği eksitonik ince yapılar ile birlikte materyalin kalitesi ve materyaldeki safsızlıklar hakkında bilgi edinmek için kullanılır. Giriş kısmında belirtildiği üzere wurtzite yapıda kristallenen ZnO'nin iletim bandı  $\Gamma_7^c$  simetrisine sahip genelde s-durumlarından oluşmakta iken valans bandı p-durumlarından oluşmaktadır. Kristal alanı ve spin yörünge etkışmesinden dolayı valans bantı kısaca *A*, *B* ve *C* olarak adlandırılan en üst ( $\Gamma_9^v$ ), üst ( $\Gamma_7^v$ ) ve alt ( $\Gamma_7^v$ ) gibi üç farklı banda yarılmaktadır. Dolayısıyla iletim bandından bu üç farklı enerjili valans bantla ilgili serbest eksitonik geçişlerde

$$FX_A \equiv \Gamma_7^c \rightarrow \Gamma_9^v \text{ (ağır deşik),}$$

$$FX_B \equiv \Gamma_7^c \rightarrow \Gamma_7^v \text{ (hafif deşik)}$$

$$FX_C \equiv \Gamma_7^c \rightarrow \Gamma_7^v \text{ (kristal alan ayırık bandı)}$$

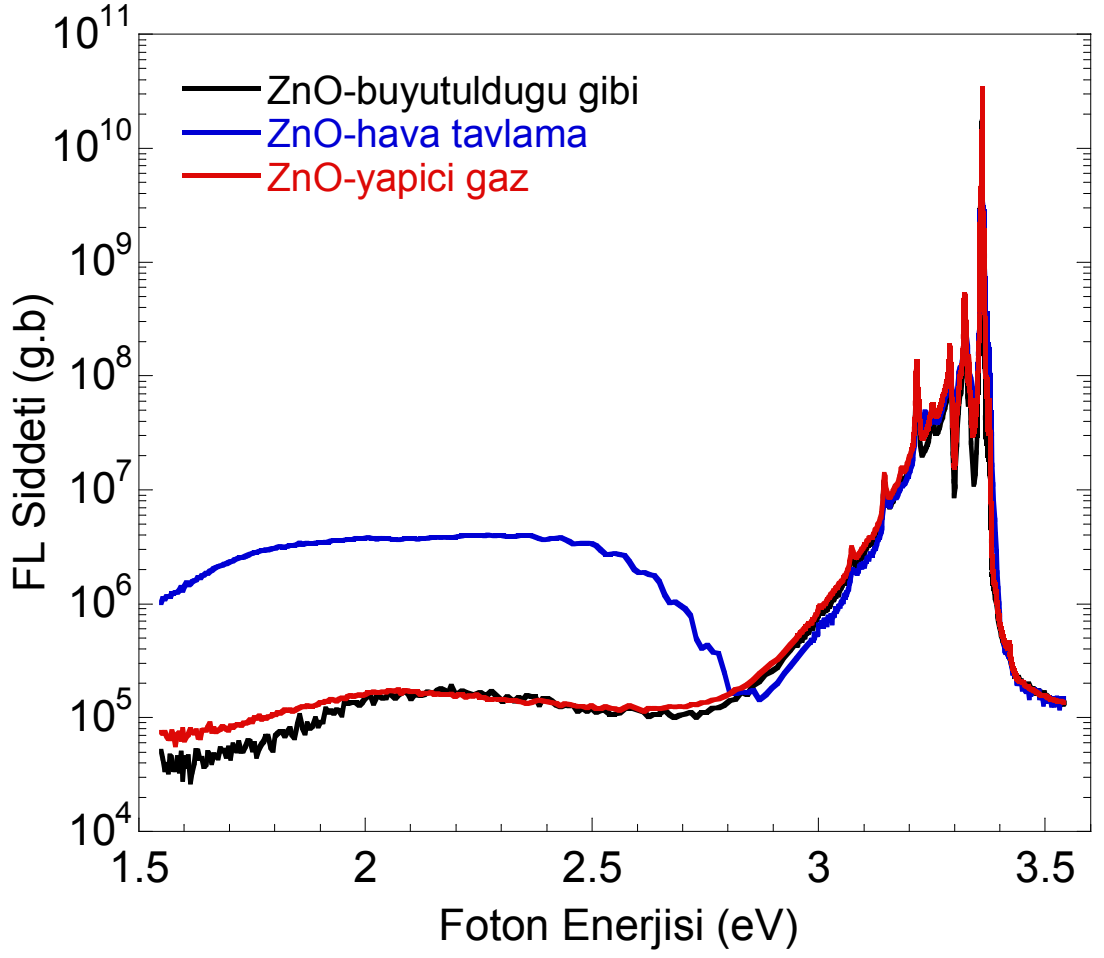
olarak adlandırılır. Grup teorisi argümanlarından ve bant simetrilerinin grup gösterimlerinin direkt çarpımından aşağıdaki içsel eksitonik taban durum simetrileri oluşur (iletim bantı için  $\Gamma_7$ , *A* valans bantı için  $\Gamma_9$ , *B* valans bantı için üst  $\Gamma_7$  ve *C* valans bantı için alt  $\Gamma_7$ ).

$$\Gamma_7 \times \Gamma_9 \rightarrow \Gamma_5 + \Gamma_6, \quad \Gamma_7 \times \Gamma_7 \rightarrow \Gamma_5 + \Gamma_1 + \Gamma_2$$

burada  $\Gamma_5$  ve  $\Gamma_6$  eksiton taban durumların her ikisi de çiftli dejenere iken  $\Gamma_1$  ve  $\Gamma_2$  eksiton taban durumlarının her ikisi de tekli dejenere dir.

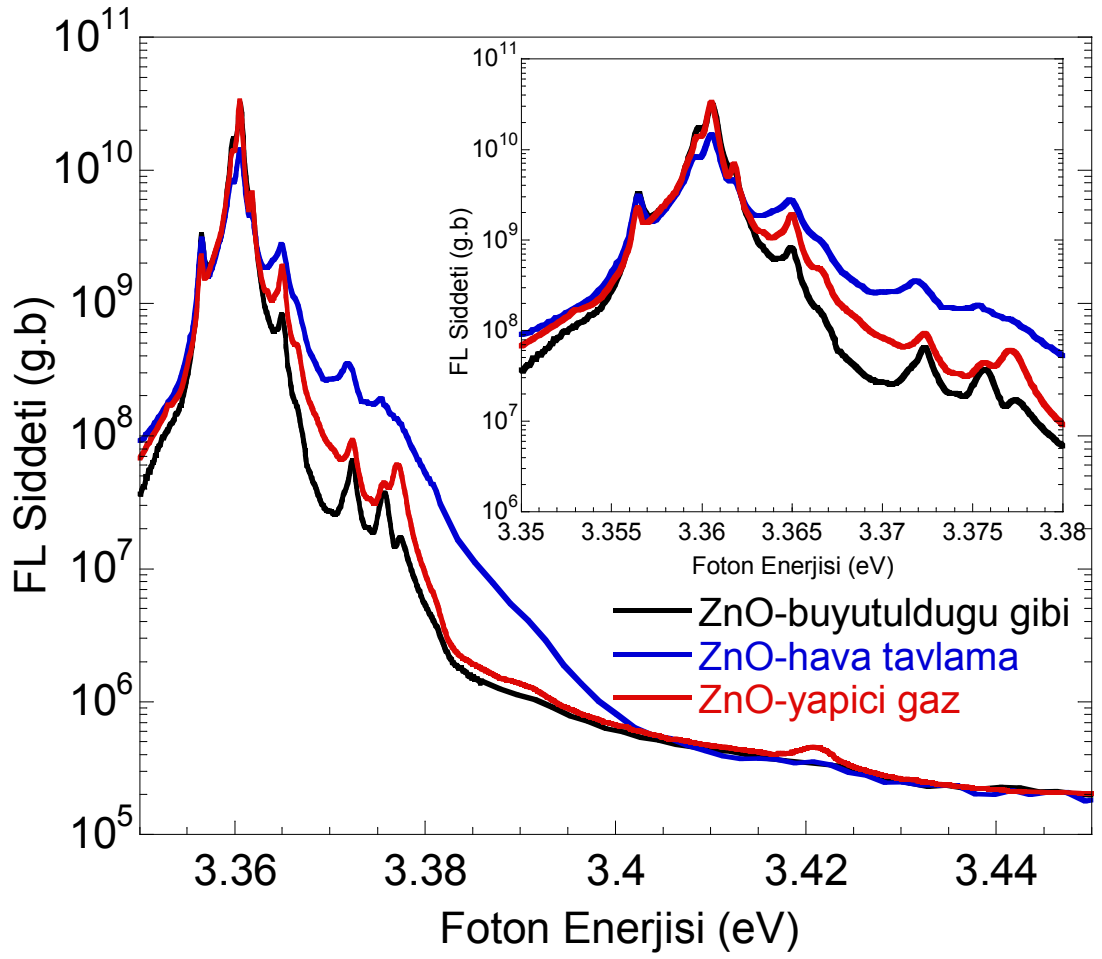
### **3.1. Eriyik ve Buhar Teknikleri İle Büyütülen ZnO Kristallerinin Farklı Isısal Tavlama Ortamlarına Bağlı Fotolüminesans Özelliklerinin Karşılaştırılması**

Bu çalışmanın ilk kısmında incelenen bulk yapıdaki yüksek kalitede ZnO örneklerinin kendisinin ve farklı ortamlarda ısısal işlemlere tabi tutulduktan sonraki FL spektrumlarının bir karşılaştırılması yapılmıştır. Ayrıca son kısımda büyütme teknikleri arasında bir karşılaştırma yapılarak bunların optiksel kaliteleri hakkında bir sonuca varılmaya çalışılacaktır. Şekil 3.1 eriyik tekniği ile büyütülen tek kristal ZnO örneklerden alınan düşük sıcaklık fotolüminesans spektrumunu göstermektedir. Büyütme sonrası farklı gaz ortamlarında uygulanan ısısal tavlama işlemlerinin ZnO' in fotolüminesans spektrumuna olan etkilerini görmek için her bir örneğin FL spektrumları aynı grafikte gösterilmektedir. Burada ısısal işlemlerden ilki oksijen ortamında (hava-tavlama olarak adlandırılmakta), ikincisi ise yapıcı gaz (%5 H<sub>2</sub> + %95 N<sub>2</sub>) ortamında gerçekleştirilmiştir. Spektrumun, özellikle bant-kenarı geçişleri çok keskin ve bir çok farklı merkezden kaynaklan geçişler ile dolu olduğundan incelemenin daha sağlıklı yapılabilmesi için bu bölgelere tek tek odaklanarak bakmak gerekmektedir.



Şekil 3.1: Eriyik tekniği ile büyütülen ve büyütüldükten sonra hava ve yapıcı-gaz ortamlarında tavlanan ZnO tek kristal örneklerin  $T=10\text{ K}$ ' de alınan fotoluminesans spektrumları. y-ekseni yani FL şiddeti örneklerinin daha sağlıklı karşılaştırılabilmesi için gerçek birim (g.b) olarak alınmıştır.

İlk olarak genelde yüksek kalitede ki kristal yapıların düşük sıcaklık FL spektrumlarında gözlenen bant-kenarı eksitonik geçişlerin yoğun olduğu bölgeyi inceleyelim. Şekil 3.2, şekil 3.1 spektrumunun 3.35 ile 3.45 eV arasında kalan bölgenin FL spektrumlarını göstermektedir.



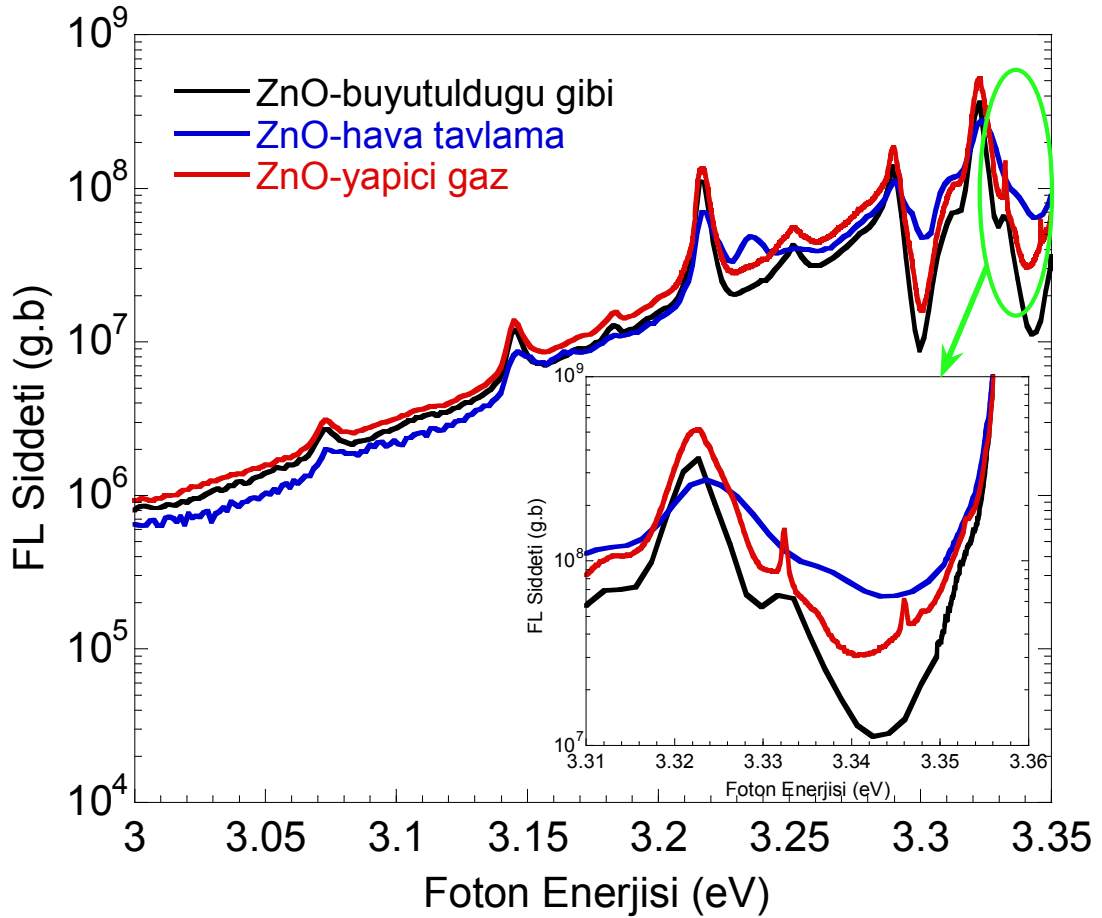
Şekil 3.2:  $T = 10$  K FL spektrumunun eksitonik geçişlerin gözleendiği 3.35-3.45 eV bölgesi

Burada gözlenen her bir geçişin değerlendirilmesi daha sonra yapılacağından dolayı bu kısımda sadece büyütme sonrası uygulanan tavlama şartlarının ZnO kristalinin optiksel özelliklerine nasıl bir etki oluşturduğu üzerinde durulacaktır. Yukarıdaki spektrumun yaklaşık 3.35 ile 3.37 eV arasında gözlenen bağlı-alıcı ve verici geçişlerin şiddetleri ve tepe değerleri her üç örnek için de hemen hemen aynı olduğu gözlenmektedir. Dolayısıyla kullanılan şartlarda yapılan tavlama işlemlerinin ZnO'in bağlı eksiton bölgelerindeki geçişleri etkilemediğini söyleyebiliriz. Yani gerek alıcı ve gerekse verici nötr veya iyonize olmuş merkezlerin yoğunluklarında tavlama sonrası kayda değer bir değişim olmamaktadır. Spektrumun 3.37 ile 3.44 eV arasında gözlenen serbest eksitonların hem taban durumlarına hem de 1. uyarılmış durumlarına ve eksiton-polariton etkileşmelerine ait geçişlerde bazı farklılıklar



gözlenmektedir. Yaklaşık 3.377 eV’ da gözlenen serbest A-eksiton taban durumu ile onun yaklaşık 3.421 eV’ da gözlenen 1. uyarılmış durumuna ait geçişlerin yapıcı-gaz ortamında tavlanan örnekte belirgin bir şekilde arttığı görülmektedir. Diğer taraftan hava ortamında tavlanan örneğin A ve B eksiton taban durum geçişleri daha şiddetli olmasına rağmen bunların 1. uyarılmış durumuna ait geçiş son derece zayıf bir tepe verecek şekilde gözlenmektedir. Buradan yapıcı-gaz ortamında ısısal işleme tabi tutulan ZnO örneğin optiksel kalitesinin diğer ikisine göre daha iyi olduğu sonucunavarılabılır. Bu yüzden çalışmanın ikinci kısmında yani bu geçişlerin aydınlatılması yapıcı-gaz ortamında tavlanan örnek baz alınarak detaylı bir şekilde yapılmıştır.

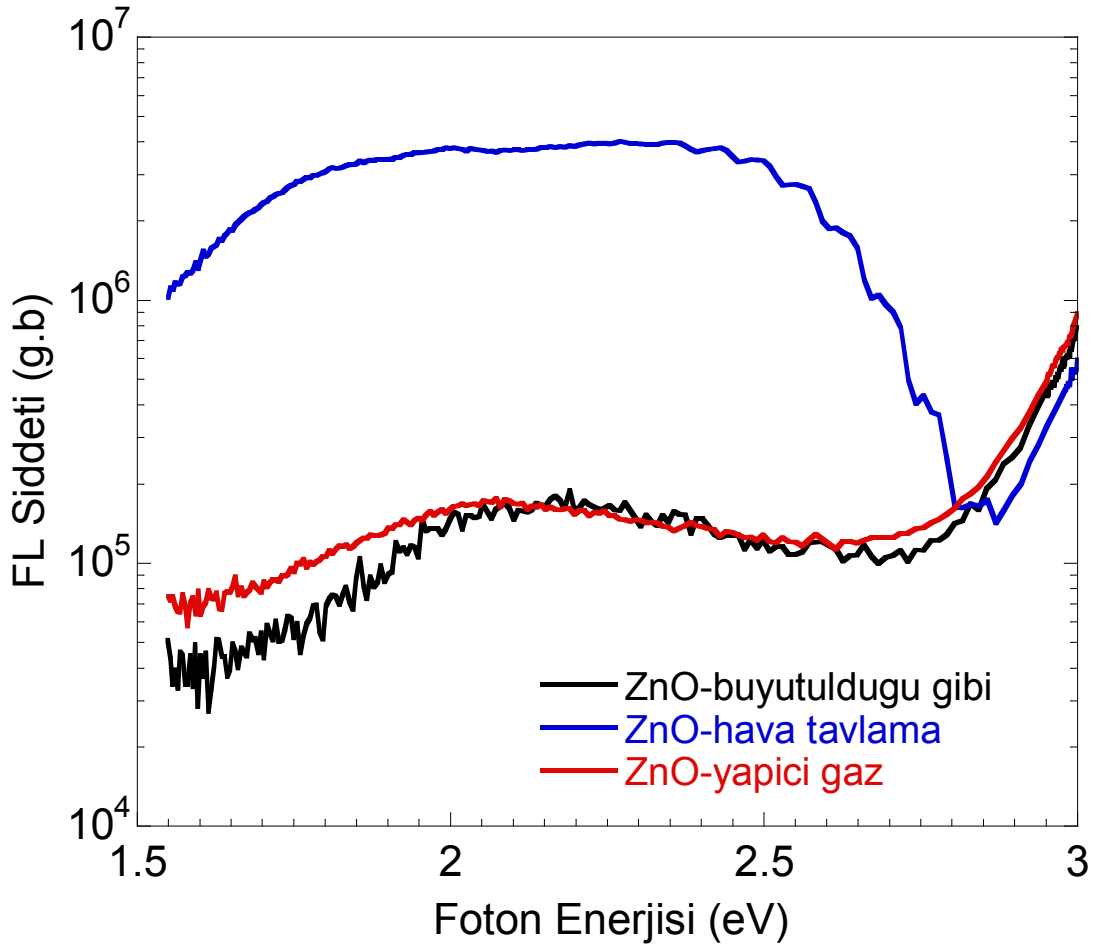
Spektrumun bir sonraki bölgesi ise yapısal kusur kaynaklı, iki-elektron uydularının ve verici-alıcı çifti türü geçişlerin gözleendiği bölge olup Şekil 3.3’ de verilmektedir.



Şekil 3.3: T = 10 K FL spektrumunun noktasal veya yapısal kusur kaynaklı, iki-elektron uyduları ve verici-alıcı çifti türü geçişlerin gözleendiği 3-3.35 eV bölgesi

Her üç örnekte de baskın olan verici-bağlı eksitonların iki-elektron uyduları 3.325 eV civarında gözlenmektedir. Daha önceden belirtildiği üzere ana bağlı eksiton geçişlerinin tepe değerleri değişmediğinden bunlara ait iki-elektron uydularında pozisyonları şekilde görüldüğü gibi değişmemektedir. Bu spektrumlardaki en belirgin fark şekil 3.3 'ün içine çizilen odaklanmış bölgedeki keskin iki geçiştir. Burada görüleceği üzere yapıcı-gaz ortamında tavlama sonucunda gözlenen bu geçişler diğer iki örnekte gözlenmemektedir. Dolayısıyla yapıcı-gaz ortamında tavlama sonucu ortaya çıkan bu yeni geçişlerin tavlama ortamında bulunan gazların oluşturduğu yeni kusur merkezleri olarak değerlendirilebilir. Her iki geçişte derin alıcı tipli H-kompleksli bağlı eksitonik geçişlerdir. 3.332 eV tepe geçiş değeri ile çakışık olup daha geniş çizgi genişliğine sahip olan geçiş ise yapısal kusur türü geçişlere benzemektedir. Eğer yapıcı-gaz ortamında tavlama sonucunda gözlenen keskin piki göz ardı edersek bu geniş çizgili geçişin büyütüldüğü-gibi olan örnekte gözlenen ile aynı olduğu söylenilebilir.

Şekil 3.1'deki spektrumun son bölgesi ise 1.5 eV ile 3 eV enerji aralığına düşen yeşil-sarı lüminesans bölgesi olup Şekil 3.4 'de verilmektedir.

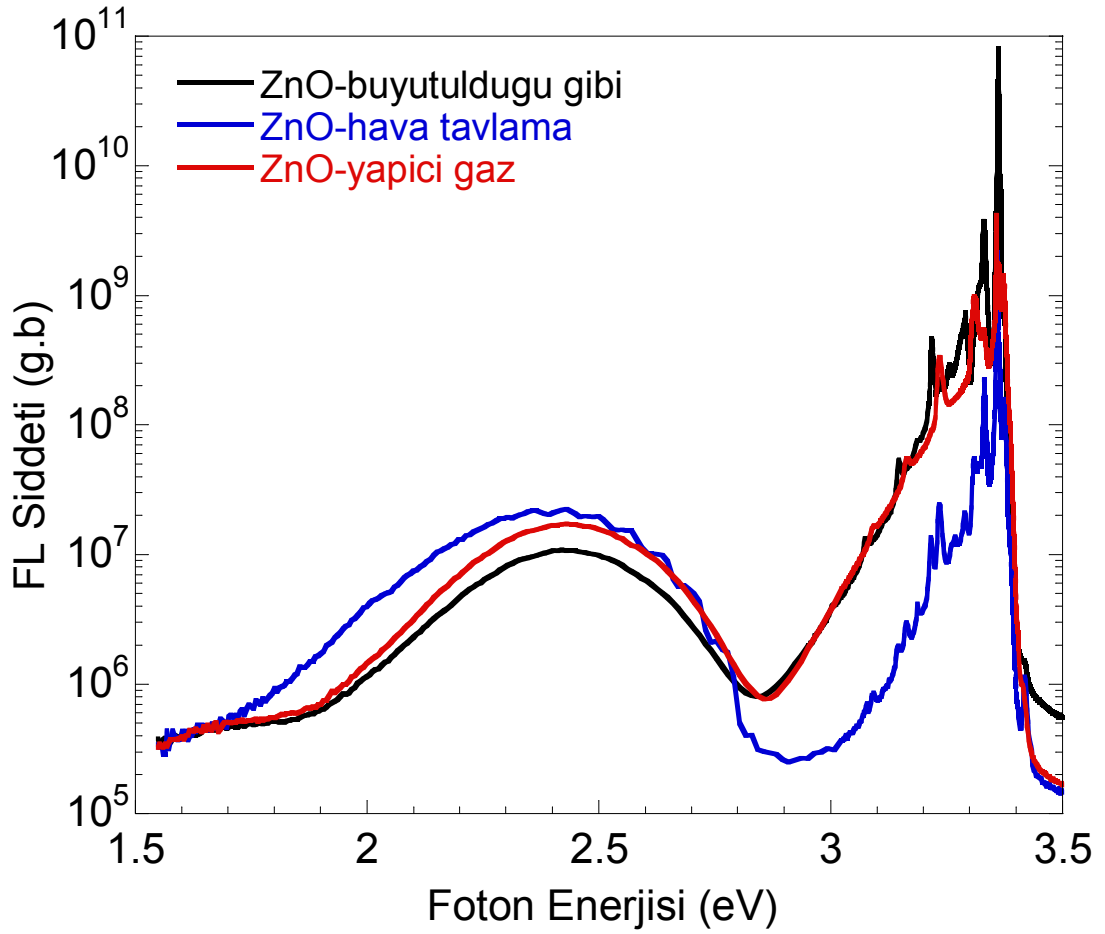


Şekil 3.4:  $T = 10$  K FL spektrumunun yeşil-sarı bant bölgesi

Burada büyütüldüğü gibi ve yapıcı-gaz ortamında tavlanan örnekler arasında belirgin bir fark gözlenmezken hava ortamında tavlanan örnekte yaklaşık 2.2 eV'da tepelenen sarı lüminesans bandının şiddetli bir şekilde arttığı gözlenmektedir. Literatürde ZnO yapılarında sarı lüminesans olarak bilinen bu geçişin kaynağı olarak Zn atomları yerine yerleşen Li alıcı merkezleri gösterilmektedir [21]. Örneklere de büyütme sırasında Li katılmış olabilir dolayısıyla bu geçişin kaynağı tam olarak belirli değildir. Fakat hava ortamında tavlanan örneğin yeşil ve sarı bölgeyi kaplayan oldukça geniş bir kusur geçişi göstermesi kesin olmamakla beraber bu geçişin kaynağının oksijen boşluklarından ( $V_o$ ) olabileceğini göstermektedir. Bunun kesin olarak aydınlatılabilmesi için farklı sıcaklıklarda ve farklı ortamlarda tavllanmış veya farklı konsantrasyonlarda ve atomlarla katılan örneklerin FL ölçümlerinin alınarak

sistematik olarak detaylı bir şekilde incelenmesi gerekir. Ulaşılabilecek sonuç ana eksitonik geçiş ile bu yeşil-sarı bant geçişin göreceli şiddetleri hava-ortamında tavlanan örnekte diğerlerine göre daha kötü olduğu için (yapıcı gaz ve büyütüldüğü gibi kodlu örneklerde bu oran  $10^5$  mertebesinde iken hava ortamında tavlanan örnekte  $10^3$  mertebelerindedir) hava ortamında tavlanan örneğin optiksel kalitesinin düştüğü şeklinde olacaktır.

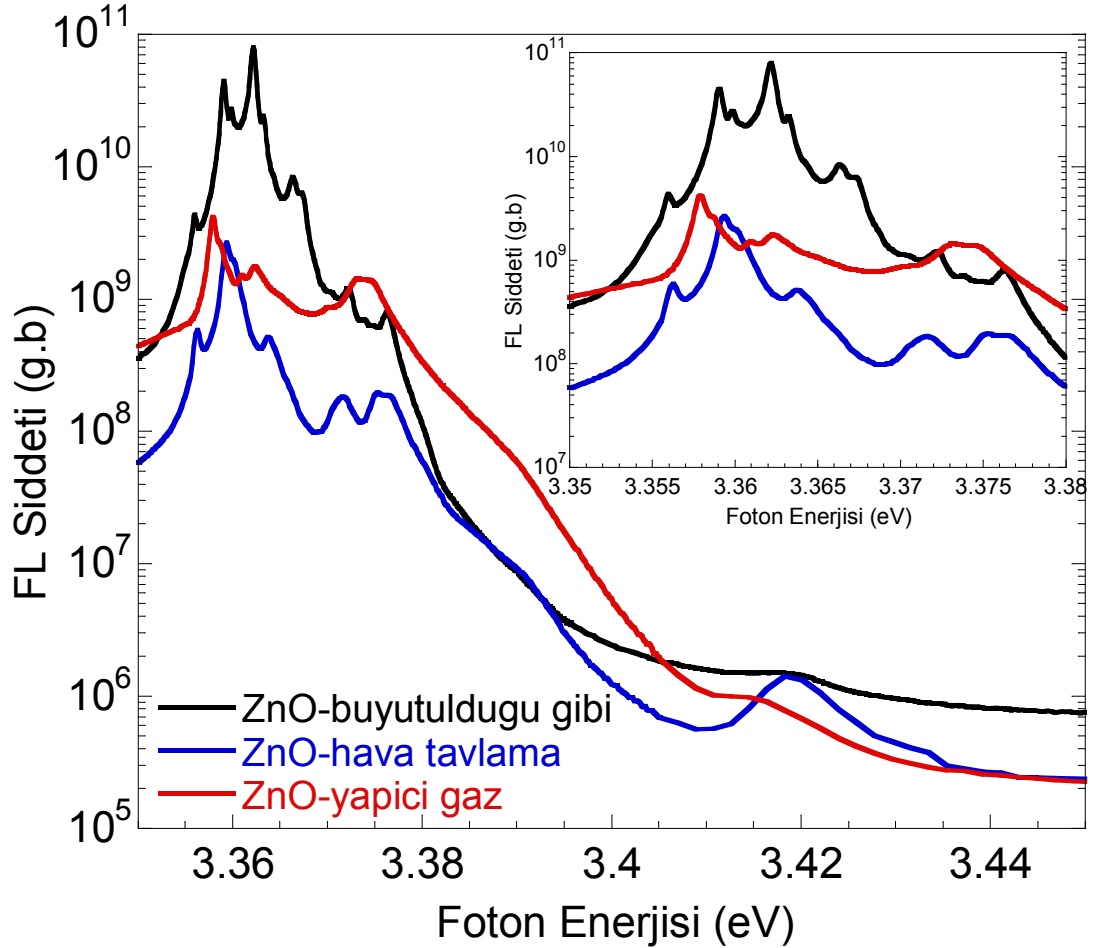
Şimdi de benzer şekilde buhar taşınımı tekniği ile büyütülen tek kristal ZnO örneklerin düşük sıcaklık fotoluminesans spektrumları incelenmektedir. Şekil 3.5 buhar taşınımı tekniği ile büyütülen ve büyütüldükten sonra tavlama işlemlerine tabi tutulan örneklerden alınan düşük sıcaklık fotoluminesans spektrumunu göstermektedir. Burada da yine eriyik tekniği ile büyütülen örneklerde olduğu gibi uygulanan ısısal işlemlerden ilki hava ortamında, ikincisi ise yapıcı gaz (%5 N<sub>2</sub> + %95 H<sub>2</sub>) ortamında gerçekleştirilmiştir. Bu örneklerde yine birçok keskin bant-kenarı geçişlere sahip olduğundan her bir bölgeye odaklanarak bakmak gerekmektedir.



Şekil 3.5: Buhar taşıma tekniği ile büyütülen ve büyütüldükten sonra hava ve yapıcı-gaz ortamlarında tavlanan ZnO tek kristal örneklerin  $T=10$  K' de alınan fotoluminesans spektrumları. y-ekseni yani FL şiddeti örneklerinin daha sağlıklı karşılaştırılabilmesi için gerçek birim (g.b) olarak alınmıştır.

İlk olarak Şekil 3.6' da görüldüğü gibi spektrumun 3.35 ile 3.45 eV arasında kalan eksitonik geçişlerin gözlemlendiği bölge incelenmektedir. Bu spektrumlarda da yine birçok bağlı ve serbest eksitonik geçişleri gözlemlemektedir. Fakat, burada eriyikten büyütülen örneklerden farklı olarak tavlama şartlarının buhar geçiş tekniği ile üretilen örneklerin spektrumlarında gözlenen geçişleri oldukça etkilediği görülmektedir. İlk olarak 3.37 ile 3.44 eV arasına yani serbest eksiton geçişlerin olduğu bölgeye bakıldığında tavlama şartlarının bu tür geçişlerin hem tepe enerji konumlarında, hem de şiddetlerinde farklılık oluşturduğunu görülmektedir. Örneğin yapıcı-gaz ortamında tavlanan örnekten alınan spektrumun yaklaşık 3.375 eV'da ki A-serbest eksiton taban durumu ile onun 3.415 eV'da gözlenen 1. uyarılmış

durumuna ait geçişlerin tepe değerlerinin, büyütüldüğü-gibi ve hava-tavlama kodlu örneklerle göre yaklaşık yaklaşık 10 meV kadar kırmızıya kaydığı görülmektedir. Bunun sebebini kristal örgüsünün yapıcı-gaz ortamındaki tavlama sırasında durulmasına yani kararlı hale gelmesine bağlanılabilir.

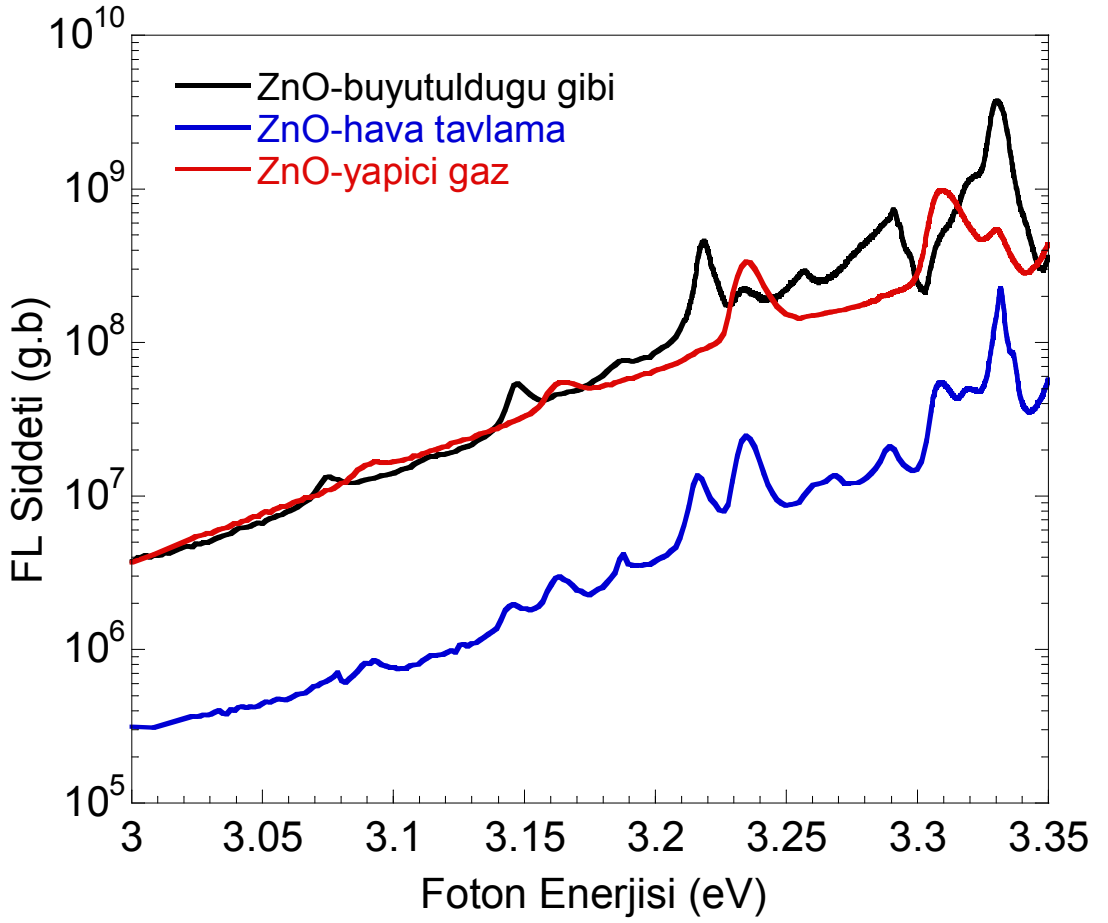


Şekil 3.6: T = 10 K FL spektrumunun eksitonik geçişlerin gözleendiği 3.45-3.35 eV bölgesi

Yaklaşık 3.39 eV'da gözlenen B-serbest eksiton geçişinin enerji tepe değerinde ki kayma bu geçişin bir çıkma gibi oluşundan dolayı net olarak belirlenmemektedir. Diğer taraftan spektrumların bağlı eksitonik bölgesini (3.35-3.37 eV arası) incelendiğinde yine birbirlerinden oldukça farklı bir resim görülmektedir. Şekil 3.6'nın içine çizilen ayrıntılı grafikte net bir şekilde görüleceği üzere bağlı eksiton geçişlerinin şiddetleri değişmekle birlikte diğerlerinde olmayan yeni geçişler ortaya

çıkacağı gözlenmektedir. Bunun sebebi tavlama sırasında birçok kusur merkezindeki kusur konsantrasyonları değişmekte veya yeni kusur merkezleri oluşmaktadır. Bu aşamada bunların orijinleri hakkında fazla detaylı bir açıklama yapmak mümkün olmamakla beraber farklı gaz ortamlarında ısıl işlemlere tabi tutulan örneklerin kusur merkezlerinin son derece kararsız oldukları yorumu yapılabilir. Büyütüldüğü gibi olan örnekte gözlenen şiddetli bağlı eksitonik geçişlerin bazılarının ısıl tavlama sonrasında şiddetlerinin azalması veya tamamen ortadan kalkması veya yeni geçişlerin ortaya çıkması hem ısıl difüzyona hem de kristale tavlama ortamı ile ilişkin yeni atom gruplarının katılımlarına bağlanılabilir.

Bağlı eksiton geçişlerinin ısıl tavlama şartlarına göre farklılık göstermesi, elbetteki bunların iki-elektron uydularında ve fonon kopyalarında da görülecektir. Şekil 3.7 iki-elektron uydu, verici-alıcı çifti ve bunların fonon kopyaları olan spektrumun 3.0-3.35 eV arasındaki bölgeyi göstermektedir. Benzer şekilde yapıcı-gaz ortamında tavlanan örneğin ana verici-bağlı eksiton geçişin büyütüldüğü-gibi ve hava-tavlama örneklere göre kırmızıya kaydığından bunun iki-elektron uydularına ait geçişin de kırmızıya kaydığı açıkça görülmektedir. Bu spektrumda ilginç olan diğer bir geçiş ise verici-alıcı çifti (DAP) geçişidir. Şekil 3.7’de görüldüğü gibi büyütüldüğü gibi kodlu örneğin yaklaşık 3.322 eV ‘da verdiği tepe sağ nötr bir verici ile sağ nötr bir alıcının karıştığı DAP geçişidir. Bu geçişin şiddeti hava ortamında tavllanmış örnekte azalmakta olup yapıcı-gaz ortamında tavlanan örnekte ise hemen hemen kaybolmaktadır. Bunun yanısıra her üç örnekte de bu pikin yüksek enerji tarafında (sağ taraf) yaklaşık 3.325 eV tepe değerinde bir geçiş daha gözlenmektedir. Bu geçiş sağ vericiye bağlı elektronların iyonize olarak iletim bandına geçenler ile sağ alıcı düzeyleri arasında olmaktadır ve bu geçiş literatürde  $eA^0$  olarak simgelenir. Bu geçişin şiddetinin yapıcı-gaz ve hava ortamlarında tavlanan örneklerde artması yukarıda bağlı eksitonlar için getirdiğimiz yorumlarla da tutarlılık göstermektedir.

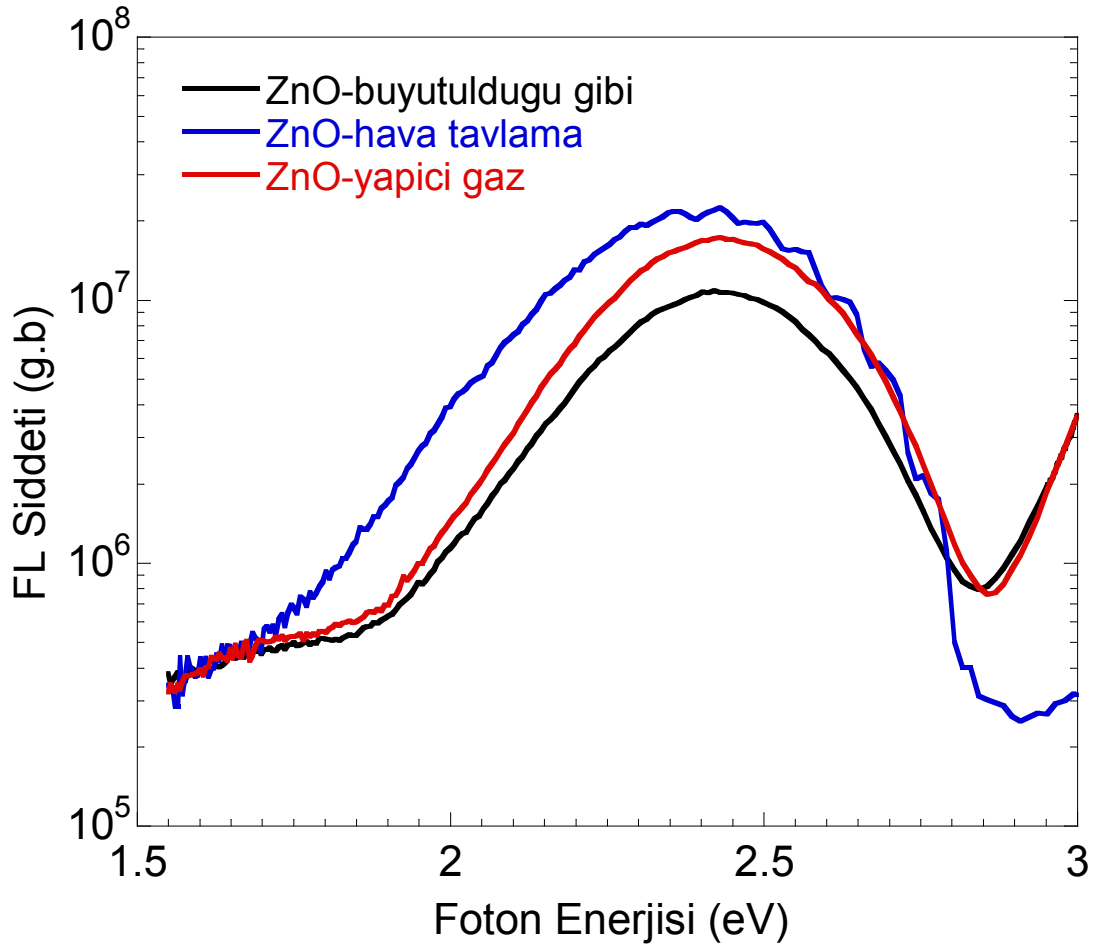


Şekil 3.7:  $T = 10$  K FL spektrumunun noktasal veya yapısal kusur kaynaklı, iki-elektron uyduları ve verici-alıcı çifti türü geçişlerin gözlemlendiği 3-3.35 eV bölgesi

Son olarak buhar geçiş tekniği ile büyütülen ve daha sonra farklı ısısal tavlama işlemlerine tabi tutulan örneklerden alınan FL spektrumlarının yeşil-sarı bantına bakılacak olursa şekil 3.8’de görüldüğü gibi burada kayda değer önemli bir değişiklik gözlenmemektedir. Yaklaşık 2.4 eV ‘da tepelenen ve yeşil lüminesans (GL) olarak adlandırılan bu geçişin orijini olarak literatürde farklı merkezler gösterilmiştir. Bunlar arasında en kabul görenleri oksijen boşlukları  $V_o$  gibi doğal kusurlar veya Zn örgü noktasına yerleşmiş Cu ( $Zn_{Cu}$ ) kusurlarıdır [22, 23]. Bu geçişin yapılı (structured) veya yapısız (structureless) olması da yine bu geçişin kaynağı hakkında ipuçları vermektedir. Yapısız GL bantı alternatif olarak  $V_{Zn}$  alıcı kusurlarına ve  $Zn_i$ ,  $O_{Zn}$  ve  $V_o$  gibi kusurları içeren kompleks kusur merkezlerine de atfedilmiştir [24, 25, 26]. Aynı zamanda GL bandını açıklamak için farklı

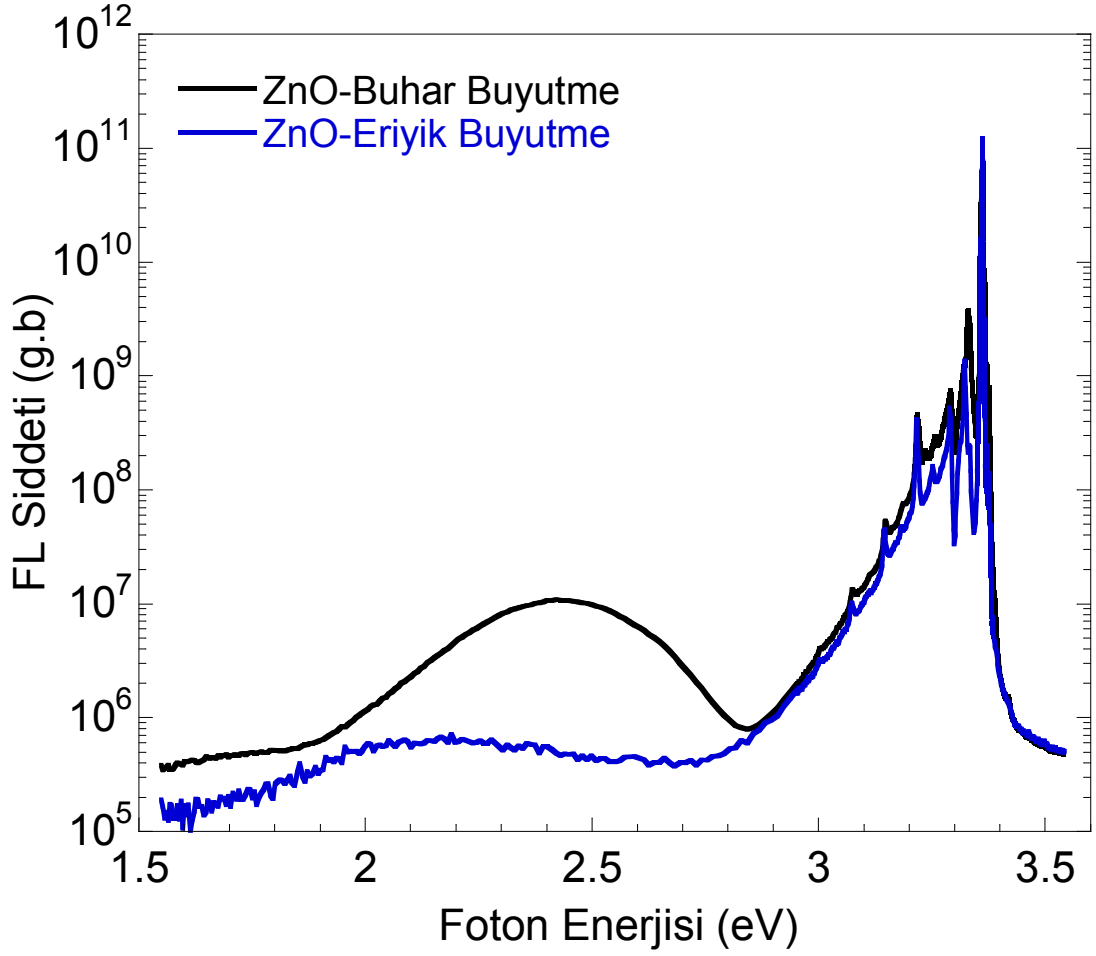


çalışmacılar farklı elektron geçiş mekanizmaları önermişlerdir [23, 27, 28] Bunlardan bazıları, iletim bantına yakın yerde bulunan  $V_o$  verici seviyesinden valans bandına ( $D-h$  tipi tekrar birleşme), yine  $V_o$  veya başka bir verici seviyesinden derin  $V_{zn}$  alıcı seviyesine olan geçişler ( $DAP$  tipi tekrar birleşme) veya iletim bandından  $V_{zn}$  alıcı seviyesine olan geçişlerdir ( $e-A$  tipi tekrarbirleşmeler). Bu çalışmada incelenilen örneklerden büyütüldüğü gibi ile yapıcı-gaz ortamında tavlanan örneklerin GL bantlarının da herhangi bir yapıli geçiş gözlenmezken hava-tavlannmış örnekte yapıli bir geçiş gözlenmektedir. Buradan sadece bu sonuçlara dayanarak kesin bir yargıya varmadan bir yorum getirilebilir. Büyütüldüğü gibi ve yapıcı-gaz ortamında tavlanan örneklerin GL bantları yapısız olduğunda bu geçişin ana orijini olarak oksijen boşlukları  $V_o$  gösterilebilir. Diğer taraftan hava-ortamında tavlanan örnekte ise tavlama ortamında oksijen bulunduğundan kristaldeki oksijen boşlukları azaltılacağından ve GL bandının yapıli forma dönüşmesinden dolayı bu geçişin orijini olarak  $Zn_{Cu}$  kusurları gösterilebilir. Ayrıca GL bandındaki tepe enerji pozisyonunda çok küçük kayması da bu mekanizmanın doğru olabileceğini desteklemektedir.



Şekil 3.8:  $T = 10$  K FL spektrumunun yeşil-sarı bant bölgesi

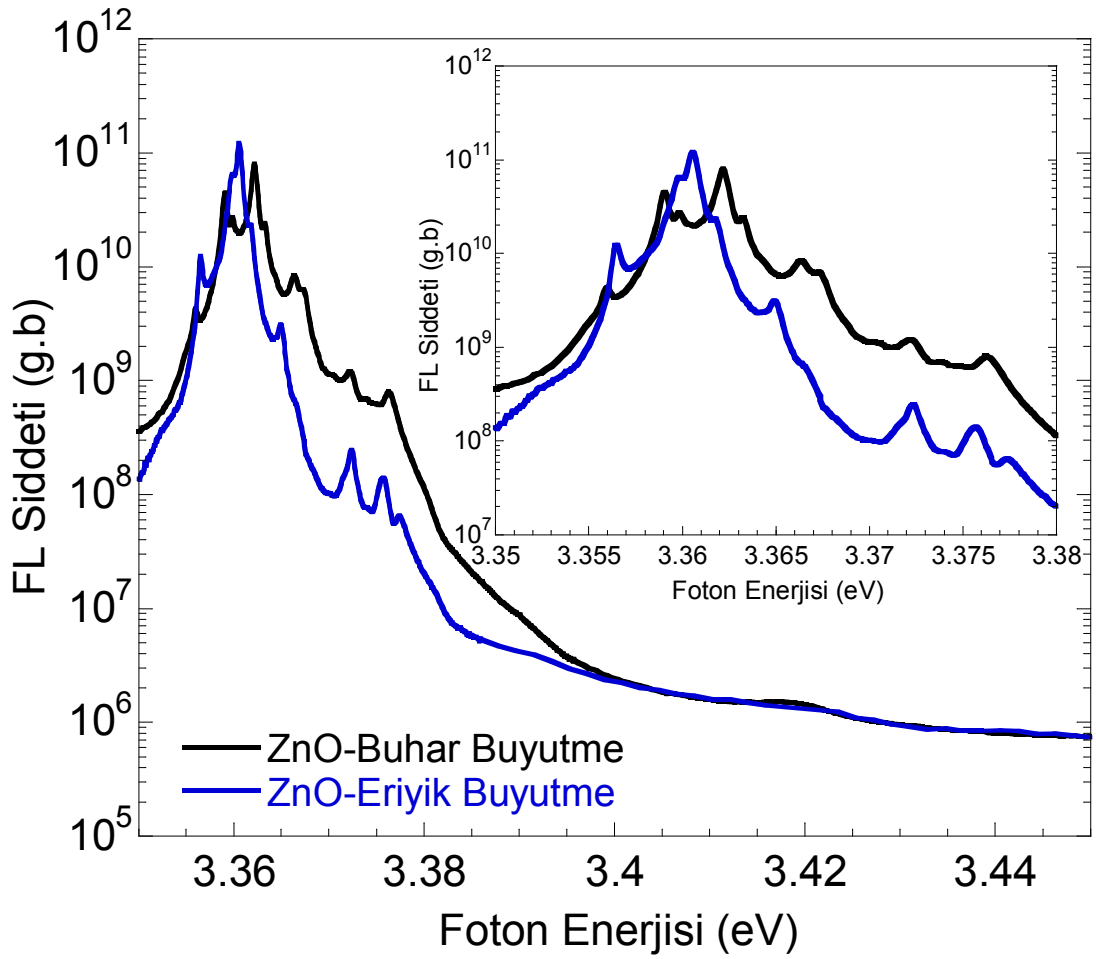
Bu bölümde son olarak eriyik ve buhar tekniği ile büyütölen ZnO örneklerin düşük sıcaklık FL spektrumlarının bir karşılaştırılması yapılacaktır. Şekil 3.9 iki teknik ile büyütölen ve herhangi bir ısısal işleme tabi tutulmayan yani büyütöldüğu gibi olan örneklerin 10K deki FL spektrumlarını göstermektedir. Yine burada da daha önceki incelemelerde olduğu gibi karşılaştırmaları bölge bölge yapılacaktır.



Şekil 3.9: Eriyik ve buhar teknikleri ile büyütülen örneklerin  $T=10\text{ K}$ ' de alınan fotoluminesans spektrumları. y-ekseni yani FL şiddeti örneklerinin daha sağlıklı karşılaştırılabilmesi için gerçek birim (g.b) olarak alınmıştır.

Birinci bölge ZnO bant kenarı eksitonik geçişlerin olduğu bölgedir. Şekil 3.9 'da görüleceği üzere eriyik ve buhar tekniği ile büyütülen örneklere ait bağlı eksitonik geçişlerin tepe enerji pozisyonları birbirlerinden oldukça farklıdır. Bu örneklerin büyütme şartları ve ortamları birbirlerinden tamamen farklı olduklarından baskın kusur merkezleri de farklılık göstermektedir. Dolayısıyla şekil 3.9 'da görüldüğü gibi eriyik tekniği ile büyütülen ZnO'in ana nötr verici bağlı eksiton geçişin tepe enerji pozisyonu  $3.361\text{ eV}$  da iken buhar tekniği ile büyütülenin ana bağlı eksiton geçişinin tepe değeri  $3.362\text{ eV}$  civarındadır. Bu sığ verici tipleri ve konsantrasyonlarının büyütme şartlarının farklı oluşundan dolayı farklılık göstermesinden kaynaklanmaktadır. Örneğin buhar tekniğinde büyütme ortamında

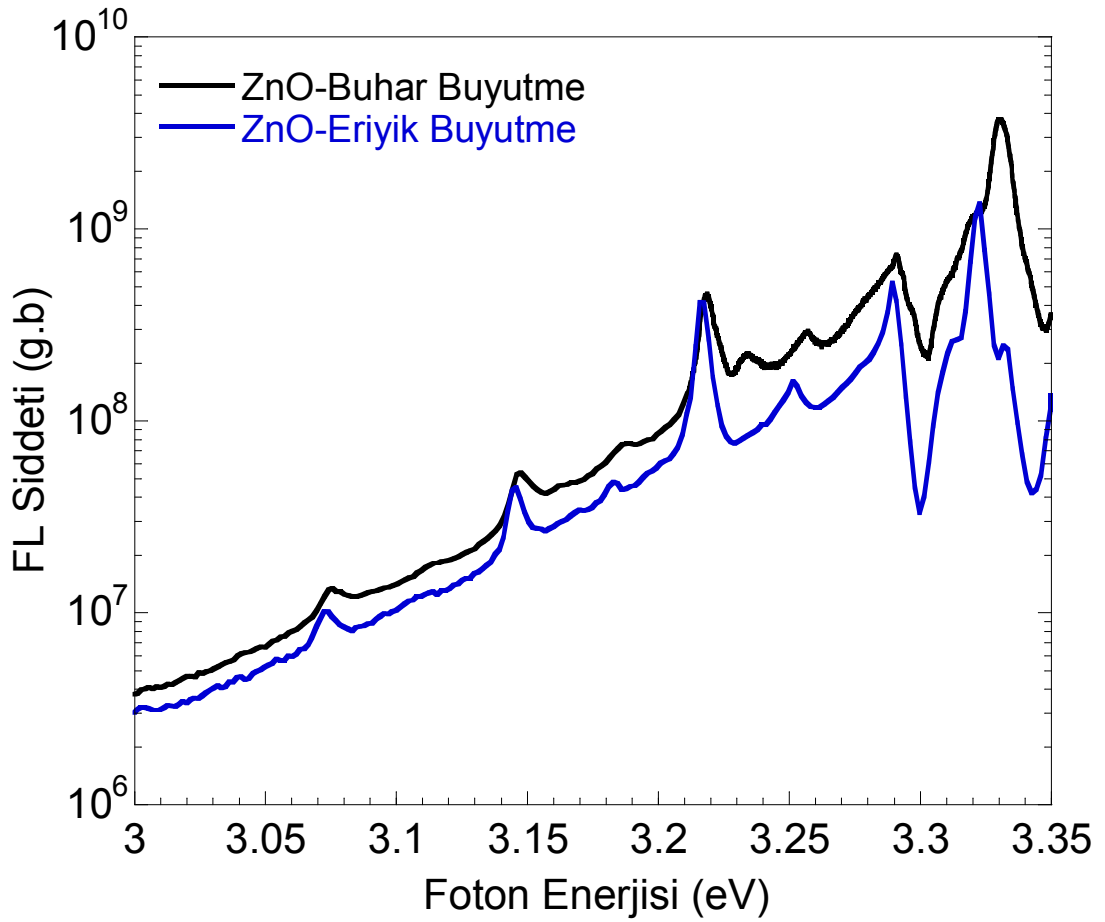
bol miktarda hidrojen bulunurken eriyik tekniğinde hidrojen miktarı son derece azdır. Dolayısıyla buhar tekniği ile büyütülen örneğin FL spektrumunda yaklaşık 3.362 eV tepe değerinde gözlenen geçiş nötr hidrojen-verici bağlı eksiton geçiştir. H-verici bağlı eksiton geçişi eriyik tekniği ile büyütülen örnekte de bir çıkma şeklinde gözlenmekte olup yapıcı-gaz ortamında tavlanan örnekte bu geçişin şiddetinin artması bunun hidrojen merkezli bir geçiş olduğunu desteklemektedir.



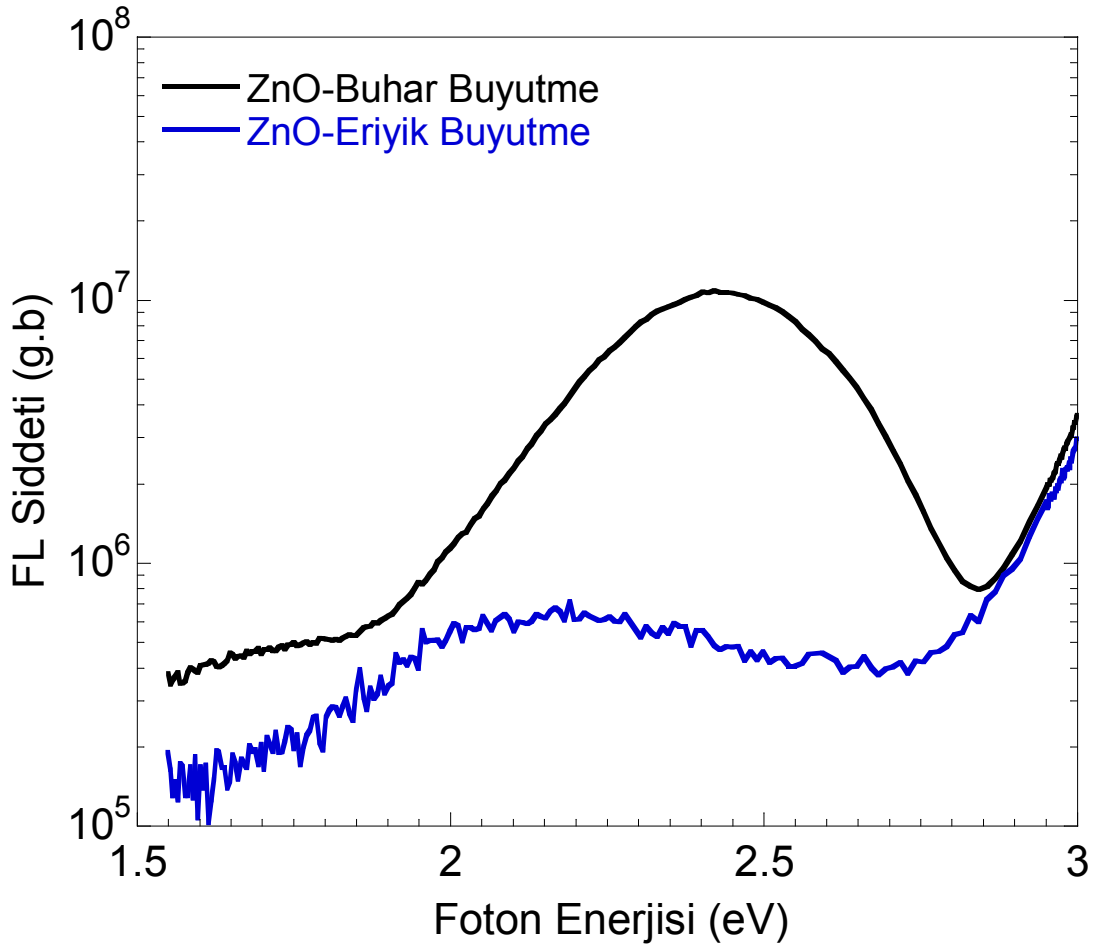
Şekil 3.10: T = 10 K FL spektrumunun eksitonik geçişlerin gözleendiği 3.45-3.35 eV bölgesi

Bu iki farklı teknik ile büyütülen örneklerin FL spektrumlarının diğer enerji bölgelerindeki geçişlerinde eksitonik bölgeler için yukarıda belirtilen farklılıkları yansıtacak ve kendi içlerinde tutarlı olacak şekilde geliştikleri görülmektedir. İki-

elektron uyduları, DAP tipi ve fonon kopyalarının ortaya çıktığı enerji bölgesi şekil 3.11’ de gösterilmektedir. Şekil 3.12 ise yeşil-sarı lüminesans bölgeyi göstermektedir. Buradaki fark gerçekten son derece belirgindir. Eriyik tekniği ile üretilen örnek sarı lüminesans SL bandı yayını verirken buhar tekniği ile büyütülen örnek yeşil lüminesans GL bandı yayını içermektedir. Son olarak bu iki farklı teknikle büyütülen örneklerin optiksel kaliteleri karşılaştırılacak olursa eriyik tekniği ile büyütülen örneğin buhar tekniği ile büyütülen örnekten daha yüksek kalitede olduğu sonucuna varılabilir.



Şekil 3.11: T = 10 K FL spektrumunun noktasal veya yapısal kusur kaynaklı, iki-elektron uyduları ve verici-alıcı çifti türü geçişlerin gözlemlendiği 3-3.35 eV bölgesi



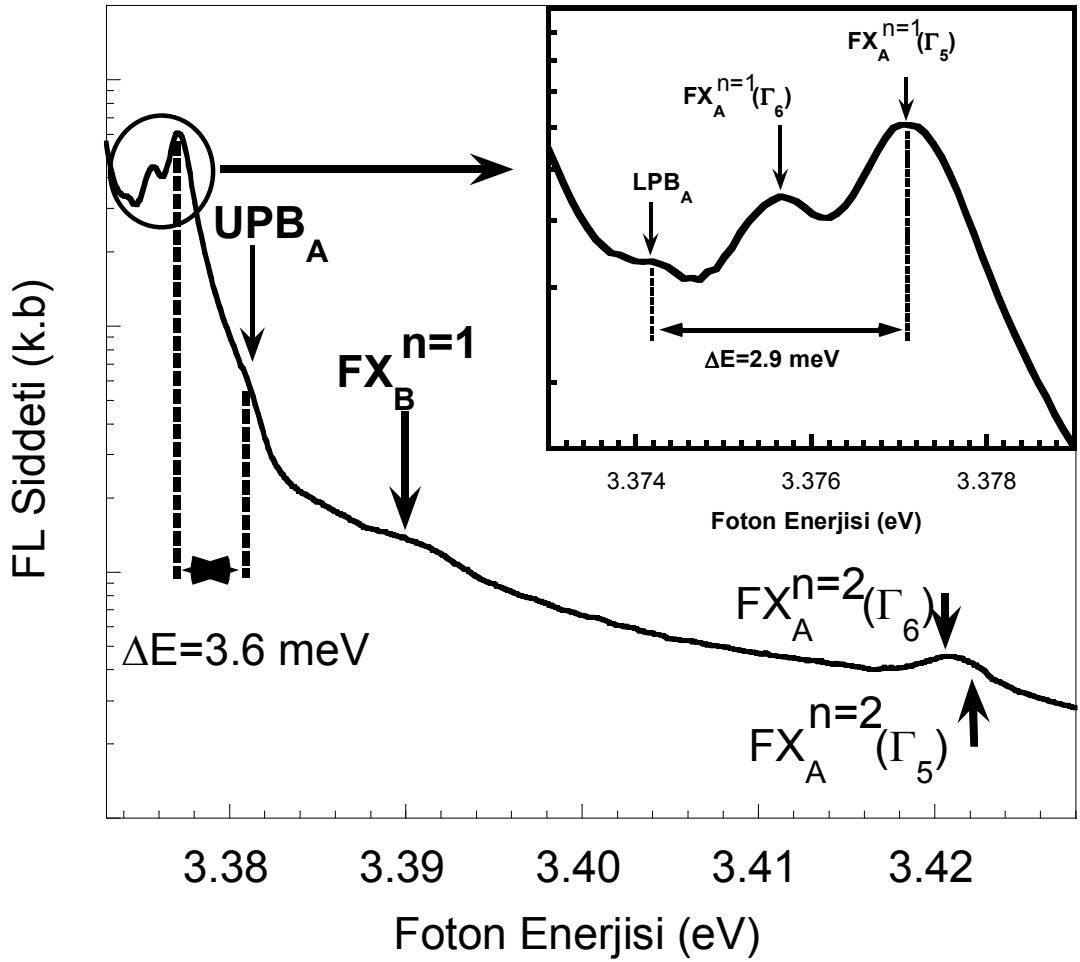
Şekil 3.12: T = 10 K FL spektrumunun yeşil-sarı bant bölgesi

### 3.2. Eriyik Tekniği İle Büyütülen ve Yapıcı Gaz Ortamında Tavlanan ZnO'in Fotoluminesans Özelliklerinin Detaylı İncelenmesi

Çalışmanın bu kısmında eriyik tekniği ile büyütüldükten sonra yapıcı-gaz ortamında tavlanan ZnO'in fotoluminesans özellikleri detaylı bir şekilde incelenecektir. Bunun seçilmesinin nedeni yukarıda ortaya koyulduğu üzere eksitonik geçişlerin en belirgin gözlemlendiği ve optiksel kalitesinin diğerlerine göre daha yüksek olmasıdır. Buradan da analizlerin sağlıklı yapılabilmesi için bütün bölgeler ayrıntılı bir şekilde ele alınmıştır.

### 3.2.1 Serbest Eksitonlar ve Polaritonlar

İlk olarak 3.376 ile 3.450 eV enerji aralığına düşen içsel eksitonik geçişleri incelenmiştir. Şekil 3.13'de yapıcı-gaz ortamında tavllanmış yüksek kalite ZnO kristalinin  $E \perp c$  polarizasyonu için 10K'de alınmış olan eksitonik bölgedeki FL spektrumu görülmektedir.



Şekil 3.13 10K'de bir gaz ortamında tavllanmış ZnO kristalinin FL Spektrumunun serbest eksitonik bölgesi.

A-serbest eksitonun taban durum geçişleri  $\Gamma_5$  için  $FX_A^{n=1} = 3.377$  eV'da ve  $\Gamma_6$  için ise 3.3757 eV ve bunların 1.uyarılmış durum emisyonları ise sırasıyla  $\Gamma_5$  için

$FX_A^{n=2} = 3.4220$  eV da ve  $\Gamma_6$  için ise  $FX_A^{n=2} = 3.4202$  eV da gözlenmektedir. Aslında  $k = 0$  da ölçülen bu polarizasyon modunda  $\Gamma_6$  eksitonik geçişi izin kurallarına göre yasaklıdır. Bunun gözlenmesinin bir sebebi olarak fotonun sonlu bir momentume sahip olması gösterilebilir. Diğer bir neden olarak da numunenin geometrik pozisyonunun yada yöneliminin tam olarak elektrik alana dik olmaması gösterilebilir. Taban durumu ve uyarılmış durum geçişlerin tepe enerji farkları kullanılarak eksiton bağlanma enerjisi ve band aralığı enerjisi hesaplanabilir (Bu yaklaşımda eksitonların hidrojen-gibi enerji seviyelerine sahip olduğu varsayılır). Taban durum ile uyarılmış durum geçişleri arasındaki enerji farkı 45 meV olup bu bize ZnO'nin A-serbest eksiton bağlanma enerjisinin 60 meV ve 10K enerji bant aralığının ise 3.471 eV olarak verir. A- ve B- serbest eksitonların literatürde belirtilen enerji farklarına (9-15 meV arasında) [29, 30] dayanarak yaklaşık 3.3898 eV'da merkezlenen ve A eksitondan 12.7 meV yüksek enerji tarafında bulunan zayıf emisyonu serbest B eksitona ait bir geçiş olduğu sonucuna varılabilir.

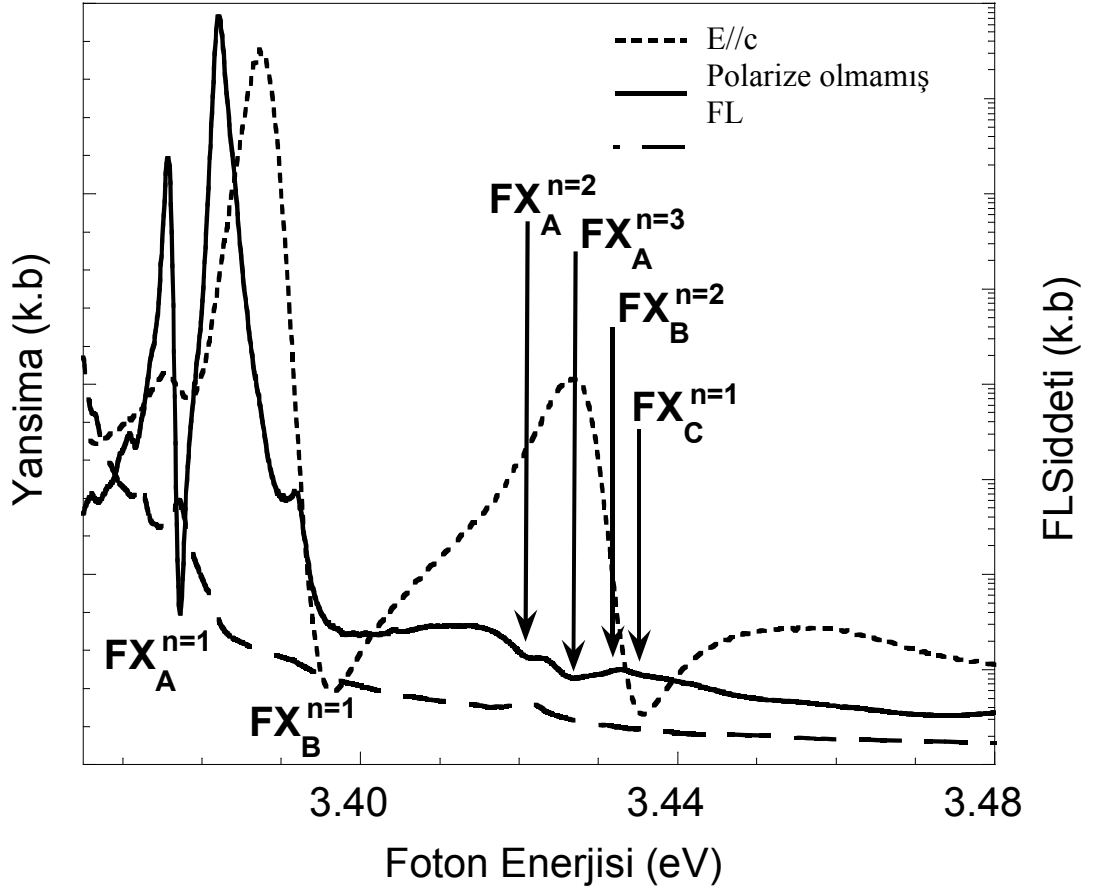
Düşük sıcaklık FL spektrumunda eksitonik geçişlerin yanısıra ince yapı geçişleri de gözlenmektedir. Tezin giriş kısmında da detaylı bir biçimde bahsedildiği üzere ZnO gibi güçlü polar materyallerde enine  $\Gamma_5$  eksitonları fotonlar ile etkileşerek polaritonları oluştururlar. Polaritonlar dağınım eğrisi üzerinde herhangi bir yerde oluşabilmesine rağmen gözlenen tepe geçişi bunların belirli noktadaki polariton yarı ömürlerinin yüksek olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla Şekil 3.13'de gösterildiği gibi  $FX_A^{n=1}(\Gamma_5)$  eksiton çizgisi iki bileşene sahiptir. Yaklaşık 3.3810 eV'daki en yüksek bileşen A-eksitonundan 3.6 meV'lik bir enerji ile ayrılır ve boyuna eksiton olarak adlandırılır (Üst-polariton kolu-UPB<sub>A</sub>). Diğer taraftan yaklaşık 3.3742 eV' da gözlenen ve A eksitonundan 2.9 meV'lik bir enerji farkı ile ayrılan alt bileşen, fotonun ve serbest eksiton dağınımlarının kesiştiği şişe ağzındaki tekrar birleşmelere ait olup literatürde alt-polariton kolu (LPB<sub>A</sub>) olarak adlandırılır. Bu atama ayrıca eksiton ve polariton kolları arasındaki enerji farkını hesaplamak için kullanılan teori ile de uyum içindedir. Boylamsal ve enlemsel enerji ayrışımı  $\Delta E = E(\Gamma_5)4\pi\alpha/2\varepsilon$  ile verilmiştir. Burada  $E(\Gamma_5)$   $\Gamma_5$  eksitonunun enerjisi,  $4\pi\alpha$  polarizabilite ve  $\varepsilon$  ise dielektrik sabitini ifade etmektedir. Polarizabilite (kutuplanabilirlik) için  $7.7 \times 10^{-3}$  ve optiksel dielektrik sabiti içinde 4.0-5.0 değerleri



kullanıldığında [31, 32]  $E(\Gamma_5)=3,377$  eV geçiş için ayrışım enerjisi 2.6-3.3 meV aralığında bulunur. Bu deneysel verilerde ise boylamsal-enlemsel enerji ayrışımı  $LPB_A$  için 2.9 meV ve  $UPB_A$  için 3.6 meV olarak ölçülmüştür. Dolayısıyla gözlenen bu zayıf geçişler için öngörülen atamalar teorik beklentiler ile de uyumludur. Diğer taraftan  $\Gamma_6$  eksitonları enine karaktere sahip olmadıklarından dolayı bunlar polariton yapılanması için elektromanyetik dalgalarla etkileşime girmezler. Sonuçta FL spektrumunda görüldüğü gibi sadece normal serbest eksiton geçişi gözlenmektedir.

Yukarıda yapıcı-gaz ortamında tavlanan örneğin FL spektrumunda gözlenen geçişler için getirilen yorumları desteklemek amacıyla aynı numunenin düşük sıcaklık yansıma ölçümleri alınmıştır. Şekil 3.14 T=10K' de polarize-olmamış ve  $\pi$ - polarizasyon modunda alınan yansıma ölçümlerini göstermektedir. 10K FL spektrumu tepe pozisyonlarındaki uyumu göstermek için yansıma ölçümler ile birlikte verilmiştir. Wurtzite kristaller A, B ve C' nin eksitonlarının geçiş kuralları şöyledir : Bütün eksitonlar  $\sigma$ -polarizasyonunda ( $E \perp c$  ve  $k \perp c$ ) izinlidir [33]. Ancak C eksitonu zayıftır. C eksitonu  $\pi$ -polarizasyonunda ( $E // c$  ve  $k \perp c$ ) çok kuvvetli olarak gözlenir. A-eksitonu bu polarizasyon modunda yasaklıdır ve B eksitonu çok zayıf olarak gözlenir. Son olarak  $E \perp c$  ve  $k // c$  olduğu polarizasyonda bütün bu üç geçişte gözlenebilir.

Polarize-olmamış modda yapılan ölçümde A ve B eksitonların taban ve 1. uyarılmış durumları ile birlikte C eksitonu zayıf bir şekilde gözlenmektedir.  $FX_A^{n=1} = 3.3772$  eV ve  $FX_B^{n=1} = 3.3901$  eV'daki yansıma minimumları deneysel sistemin çözünürlüğü içerisinde FL spektrumunda gözlenen A ve B eksiton geçişlerin tepe değerleri ile mükemmel bir uyum içerisindedirler. A serbest eksitonun 1. uyarılmış durumun yerine ( $FX_A^{n=2} = 3.4210$  eV) göre yapılan hesaplamada da 60 meV olan eksiton bağlanma enerjisi yansıma ölçümleriyle de desteklenmiş olmaktadır. Ayrıca 3.427 ve 3.433 eV'daki yansıma minimumları da sırasıyla A-eksitonun 2. uyarılmış durumuyla ve B- serbest eksitonunun 1. uyarılmış durumu ile ilgilidir.  $E // c$  polarizasyon modunda alınan yansıma spektrumunda beklendiği gibi C eksitonu oldukça güçlü bir şekilde yaklaşık 3.435 eV'da gözlenirken A-eksitonu çok zayıf bir minimum olarak gözlenmektedir.



Şekil 3.14 E//c polarize ve polarize olmamış modda 10K'de ölçülen yansımaya spektrumu.

Tablo 3.1 literatürde yayınlanmış yüksek kalite ZnO kristallerinde yansımaya, fotoyansımaya, soğurma ve fotoluminesans teknikleri vasıtasıyla gözlenen eksitonik geçişlerin enerji tepe değerlerinin bir karşılaştırılması verilmektedir. Tablo 3.1 de görüleceği üzere gerek yansımaya gerekse FL spektrumlarında gözlenen A, B ve C serbest eksitonları, A ve B eksitonların 1. uyarılmış durumlarına ait geçişler ve eksiton-polariton geçişleri ile ilgili yaptığımız göndermeler deneysel tekniklerin çözünürlüğü sınırlarında literatürde ki sonuçlarla son derece iyi bir uyum içindedirler.

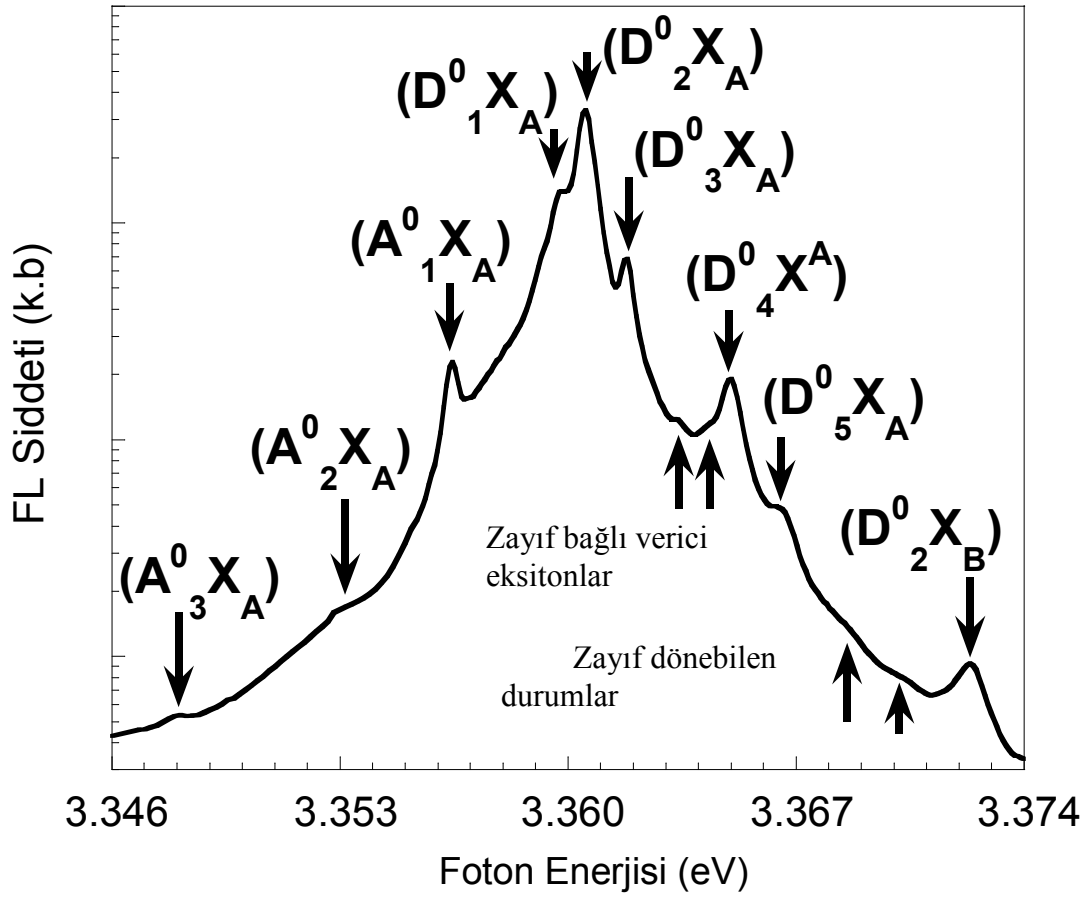
Tablo3.1 ZnO saf kristallerinin eksitonik enerji pikleri

	$FX_A^{n=1}(\Gamma_5)$	$FX_A^{n=1}(\Gamma_6)$	$FX_A^{n=2}(\Gamma_5)$	$FX_A^{n=2}(\Gamma_6)$	LPB <sub>A</sub>	UPB <sub>A</sub>	$FX_B^{n=1}$
Mevcut çalışma	3.3771	3.3757	3.4220	3.4206	3.3740	3.3810	3.3898
Reynolds ve arkadaşları [29]	3.3773	3.3756	4.4221	3.4209			3.3895
Reynolds ve arkadaşları [34]	3.3793	3.3775			3.3743	3.8829	
Chichibu ve arkadaşları [35]	3.378				3.3768	3.3783	3.386
Hamby ve arkadaşları [36]	3.378				3.374		3.385

### 3.2.2 Bağlı Eksitonlar

Bağlı eksitonlar dışsal geçişlerdir ve bunlar genelde katkılama ve kusurlar ile doğrudan ilişkilidirler. İncenen kristale bilerek katkılanan yabancı atomlar veya istem dışı oluşan kusurlar genellikle enerji band aralığında ayırık (discret) elektronik durumlar yaratırlar. Bu elektronik durumlar optiksel soğurma ve yayınım spektrumları etkili bir biçimde şekillendirilirler. Bağlı eksitonların elektronik durumları yarıiletken materyale özellikle de bant yapısına son derece bağlıdır. Teorikte, eksitonlar nötr veya yüklü alıcı ve vericilere bağlanabilirler. Yüksek kalite bulk ZnO kristalinde, istem dışı safsızlıklardan ve/veya sığ verici-gibi davranan kusurlardan kaynaklanan vericilerin yüksek konsantrasyonda bulunmasından dolayı düşük sıcaklık FL spektrumlarında nötr verici-bağlı eksitonlar (DBE) baskındır. Alıcı durumlar içeren numunelerde ise alıcı-bağlı eksiton (ABE) gözlenebilir. Bağlı eksitonlara ait ışımalı geçişler tipik olarak her bir kusura ait bir foton enerji karakteristiği ile keskin çizgiler formunda kendini gösterir. Literatürde yüksek kalite tek kristal ZnO yapıların FL spektrumlarında 3.348 ile 3.374 eV gibi küçük bir enerji

aralığında birçok keskin verici- ve alıcı-bağlı eksitonik geçişler gözlenmiştir [37]. Fakat bu verici ve alıcı merkezleri yaratan atomların orijinleri ve onların bağlanma enerjileri halen net olarak çözümlenememiştir. Şekil 3.15’de yapıcı-gaz ortamında tavlanan ZnO için alınan 10K FL spektrumunun 3.348eV ile 3.374 eV arasındaki bölgede bulunan bir çok bağlı eksitonik geçişleri göstermektedir.



Şekil 3.15 Gaz ortamında tavllanmış ZnO alt tabakası için 10K FL spektrumuna bağlı eksitonik bölgesi.

Baskın olan geçişlerin tepe enerji değerleri 3.3598 eV ( $D_1^0 X_A$ ), 3.3605 eV ( $D_2^0 X_A$ ), 3.3618 eV ( $D_3^0 X_A$ ), 3.3650 eV ( $D_4^0 X_A$ ) ve 3.3664 eV ( $D_5^0 X_A$ ) eV noktalarında gözlenen sıg nötr vericilere bağlı olan A eksitonları göstermektedir. Tepe değeri

3.3605 eV olan geçişin çizgi genişliği yaklaşık 0.7 meV olup numunenin optiksel kalitesinin son derece yüksek olduğunu işaret etmektedir. Şekil 3.15 de ayrıca bu baskın bağlı eksitonik geçişlerin etrafında birçok küçük tepelikler ve çıkıntılar gözlenmektedir.  $FX_A^{n=1}(\Gamma_5)$  geçişi ile DBE geçişleri arasındaki enerji farklarına dayanarak farklı vericiler ile ilişkili DBE geçişlerinin bağlanma enerjilerinin 10 ile 20 meV arasında olduğu sonucuna varılabilir.

Baskın nötr DBE geçişlerin yüksek enerji tarafında 3.3664eV ve 3.372 4 eV arasında gözlenen geçişler nötr-verici-bağlı eksitonların uyarılmış veya uyarılmış dönme durumlarına atfedilebilir. Bu uyarılmış durumlar  $H_2$  molekülünün rotasyonel durumlarına benzetilebilir. Bu dönme durumlarını aydınlatmak için Rorison [38] tarafından önerilen bir model Reynolds *et. al.* [39] tarafından bulk ZnO yapılar için uygulanmıştır. Bu modelde, DBE ler nötr vericilerin etrafında dönen serbest eksitonlar gibi düşünülmüştür. Yani, bu modelde bir DBE durumunun bir elektronu deşik ile diğer ise verici ile güçlü bir şekilde beraberlik kurar. Şekil 3.15' de işaretlendiği gibi spektrumda aralarında yaklaşık 1.6 meV gibi bir enerji farkı olan ve 3.3686 eV ( $\Gamma_5$ ) ve 3.3702 eV ( $\Gamma_6$ ) noktalarında gözlenen zayıf geçişler ana nötr verici-bağlı eksiton geçişinin dönme durumları olarak atanmıştır. Bu geçişlerin tepe enerji değerleri arasındaki fark  $\Gamma_6$  ve  $\Gamma_5$ -bant simetrisi arasındaki fark kadardır.

Yaklaşık 3.3724 eV gözlenen diğer bir güçlü çizgi B-serbest eksitonun aynı ana nötr vericiye bağlı ( $D_2^0 X_B$ ) olan bir geçiştir. Bu pik ile 3.3605 eV daki ana pik arasındaki enerji farkı yaklaşık 12 meV olup bu fark A- ve B-serbest eksitonlar arasındaki enerji ayrışımı değeri ile uyumludur.

Düşük sıcaklık FL spektrumun düşük enerji bölümünde 3.3564 eV ( $A_1^0 X_A$ ), 3.3530 eV ( $A_2^0 X_A$ ) ve 3.3481 eV ( $A_3^0 X_4$ ) noktalarında gözlenen geçişler alıcı-bağlı eksitonik (ABE) geçişlerdir. Son zamanlarda birçok farklı gruplar tarafından yüksek kalite tek kristal wurtzite ZnO yapıların düşük sıcaklık FL spektrumlarında gözlemlenen bağlı eksitonik geçişlerin tepe enerji değerleri bu çalışmadaki bulgular ile karşılaştırmak amacıyla Tablo3.2'de sunulmuştur.

### 3.2.3 İki Elektron Uyduları

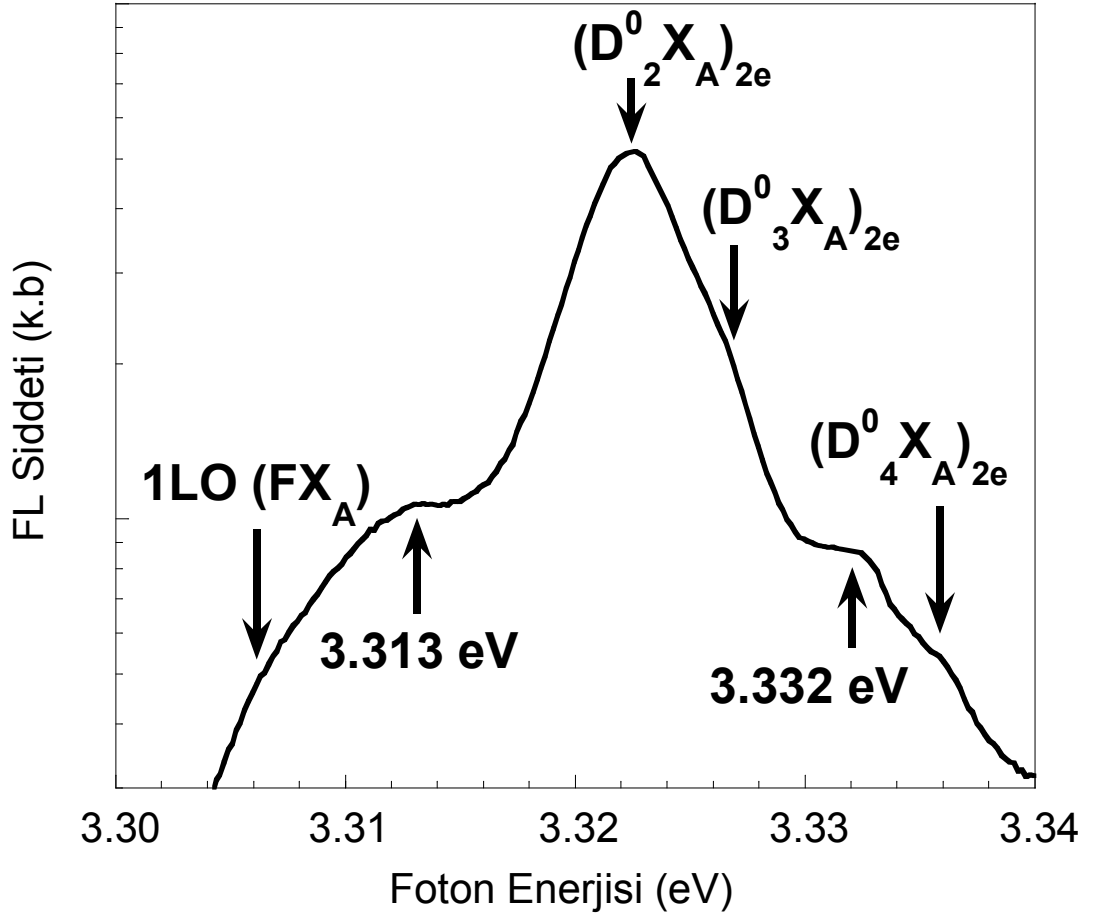
Nötr-verici-bağlı eksitonik geçişlerin diğer bir karakteristik özelliği ise spektrumun 3.32-3.34 eV aralığında gözlenen ve kısaca TES olarak adlandırılan iki-elektron uydu geçişleridir. Bu geçişler, geçiş sonrasında vericiyi uyarılmış durumda bırakan nötr vericiye bağlanan bir eksitonun ışınsal tekrar birleşimidir. Bu geçişlerin geçiş tepe enerjileri vericinin taban durumu ile uyarılmış durumu arasındaki enerji farkı kadar ana nötr-bağlı eksiton geçişlerin tepe enerji değerlerinden düşük olacaktır. Dolayısıyla etkin-kütle yaklaşımında, nötr verici-bağlı eksiton taban durumları ile onların uyarılmış durumları (yani TES) arasındaki enerji farkı vericilerin bağlanma enerjileri belirlemek için kullanılabilir [40, 41]. İncelediğimiz yapıcı-gaz ortamında tavlanmış ZnO numunenin beklenen iki-elektron uydu geçişleri şekil 3.16 da verilmektedir.

Yaklaşık 3.2224 eV ( $D_2^0 X_A$ ) noktasındaki ana pik 3.3605 eV ( $D_2^0 X_A$ ) tepe enerji noktasındaki en şiddetli nötr verici-bağlı eksitonik geçişin uyarılmış durumudur. Bu ana TES pikin yüksek enerji tarafında yaklaşık 3.3364 eV ( $D_4 X_A$ ) bir çıkıntı şeklinde gözlenen zayıf pik ise taban durumu geçişi 3.3618 eV ( $D_3^0 X_A$ ) olan nötr vericinin uyarılmış durumudur. Benzer şekilde 3,3364 eV da gözlenen geçiş ise 3,3650 eV'daki nötr verici-bağlı eksitonun ( $D_4^0 X_A$ ) uyarılmış durumudur.

Uyarılmış durumlar ile onların taban durumları arasındaki enerji farklarından yararlanarak verici bağlanma enerjileri  $D_2^0$  vericisi için 51 meV  $D_3^0$  vericisi için 47 meV ve  $D_4^0$  vericisi için de 38 meV olarak hesaplanmıştır. Spektrumun bu bölgesinde TES geçişlerinin her iki yanında yaklaşık 3.332 ve 3.312 eV noktalarında gözlenen iki ek geçiş daha vardır. Bunların mahiyeti şu aşamada aydınlatılamamış olup büyük bir olasılıkla yapısal kusurlara veya hidrojen komplekslerine bağlı eksitonik geçişler olabileceği söylenilebilir.

Tablo3.2 Saf ZnO kristalindeki bağı-eksiton enerjileri

	Nötr alıcı-bağı eksitonlar (eV)	Nötr veya iyonlaşmış vericiye bağı A eksitonları (eV)	Rotasyon durumları(eV)
Mevcut Çalışma	3.3481 3.3530 3.3564	3.3598 3.3605 3.3618 3.3634 3.3650 3.3664 33643	3.3686 3.3702
Reynolds ve arkadaşları [39]	3.3562	3.3594 3.3602 3.3610 3.3624 3.3652 3.3634	3.3670 3.3702 3.3664 3.3714
Alves ve arkadaşları [40]	3.358	3.361 3.362 3.364	
Thonke ve arkadaşları [41]	3.3566	3.3597 3.3606 3.3620 3.3628 3.3634	
Boemara ve arkadaşları [30]		3.3592 3.3622 3.3653 3.3693 3.3632	3.3693 3.3741 3.3707 3.3754



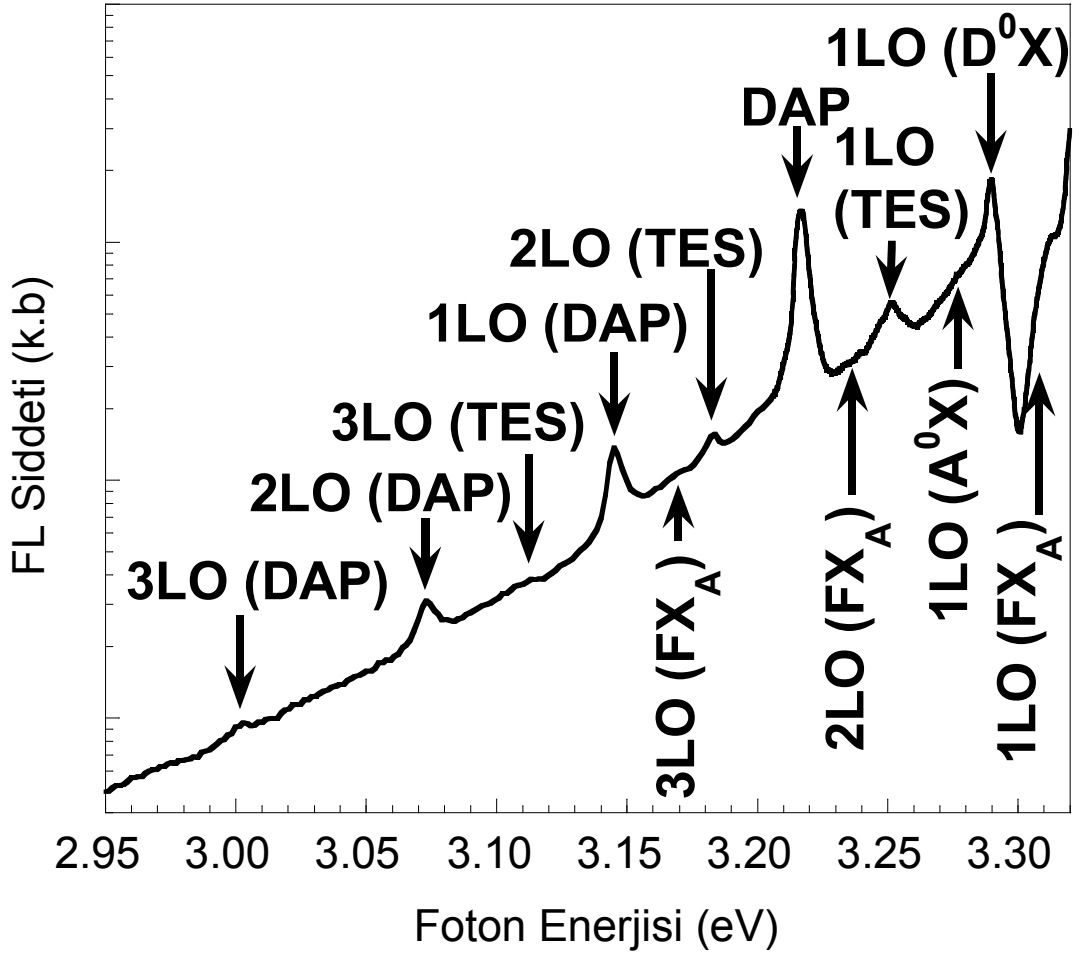
**Şekil 3.16:** Esas bağlı eksiton çizgilerinin TES bölgesindeki gaz ortamında tavllanmış ZnO alt tabakası için 10K'deki PL spektrumu.

### 3.2.4 DAP ve LO –Fonon Kopyaları

Spektrumun verici-alıcı çifti (DAP) ve ana geçişlerin LO-fonon kopyalarını (replikaları) kapsayan bölgesi tek kristal ZnO yapılarında çok fazla çalışılmamıştır. Şekil 3.17 yapıcı-gaz ortamında tavlanan ZnO' in bu bölgelere düşen düşük sıcaklık FL spektrumunu göstermektedir. Ana geçişlerin LO-fonon kopyaları 71-73 meV arasında olup ZnO' in LO-fonon enerjisine karşılık gelmektedir. Şekil 3.5'de belirtilen 1LO ( $FX_A$ ) olarak belirlenen spektrumunu daha yüksek enerji durumundaki tümsek, 3,3006 eV civarında önemli bir değere sahiptir. Ve serbest eksiton noktasının ( $FX_A^{n=1}$  serbest eksiton noktasında 71 meV'lik) 1LO fonon kopyaları için değer kabul edilir. 2LO ( $FX_A$ ) ve 3LO ( $FX_A$ ) olarak isimlendirilen zayıf 2. ve 3. LO –Fonon kopyalarına rağmen FL spektrumunda gözlenmiştir. Sonuç olarak 1. 2. ve 3. sıradaki TES'in LO-fonon kopyaları FL spektrum içinde çok açık bir şekilde



gözlenmiştir. Bu piklerin 3,252 eV 1LO 3,182 eV' da 2LO ve 3112 eV 3LO kopyalarını göstermektedir.



**Şekil 3.17:** Verici alıcı çifti geçişlerinin ve LO fonon kopyalarının görüldüğü bölgedeki gaz ortamında tavllanmış ZnO alt tabakasının 10K'deki FL spektrumu

#### 4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada yüksek kalite bulk yapıdaki ZnO kristallerinin optiksel özellikleri incelenmiştir. Eriyik ve buhar teknikleri gibi iki farklı yöntemle büyütülen ZnO kristalleri yapıcı-gaz ve hava-tavlama ısısal işlemlerinden geçirildikten sonra fotoluminesans ölçümleri alınmıştır. Eriyik tekniği ile büyütülen örnekler arasında yapıcı-gaz ortamında tavlanan örneğin optiksel kalitesinin daha iyileştiği gözlenmiştir. Fakat genel anlamda düşük sıcaklık FL spektrumlarında çok büyük farklılıklara rastlanmamıştır. Diğer taraftan buhar tekniği ile büyütülen örneklere uygulanan büyütme sonrası ısısal işlemler FL spektrumunda gözlenen geçişlerin şiddetlerinde ve hatta tepe enerji değerlerinde kayda değer farklılıklar oluşturduğu görülmüştür. Daha sonra bu iki teknik ile büyütülen ZnO örneklerin FL spektrumları birbirleri ile karşılaştırılmalı olarak değerlendirilip aralarındaki farklılıklar ve benzerlikler tartışılmıştır. İlk büyütme tekniğinde büyütme şartları ve büyütme sırasında ortamda bulunabilecek gazların farklılığının bir yansıması olarak özellikler bağı-eksiton geçişlerinde derin farklılıkların olduğu gözlenmiştir. Bu iki farklı teknik ile büyütülen ZnO kristallerinin optiksel kalitesini karşılaştırıldığında ise bunların birbirlerine yakın kalitede olduklarına fakat eriyik tekniği ile büyütülenin biraz daha kaliteli olduğu yargısına varılmıştır. Çalışmanın ikinci kısmında ise ilk kısımda incenen örneklerden en iyi sonuç vereni ele alınarak alınarak düşük sıcaklık FL spektrumunda gözlenen zengin birçok geçişin aydınlatılmasına çalışılmıştır. Bu aşamada ilk olarak net bir şekilde A-serbest eksitonun bağlanma enerjisi 60 meV olarak hesaplanmış olup bu değer literatürle tam olarak uyum içindedir. Ayrıca eksitonik ince yapılarda tartışılarak bunlar için getirdiğimiz yorumlar yine düşük sıcaklık yansıma spektrumları ile desteklenmiştir. Aynı zamanda verici- ve alıcı bağı eksitonik geçişler ve onların TES durumlarından faydalanarak verici bağlanma enerjileride tespit edilmeye çalışılmıştır. Son olarak DAP ve fonon kopya bölgesi incelenerek burada gözlenen geçişler yorumlanmıştır. Sonuç olarak yapılan bu çalışma ile bu alanda çalışan ve çalışacak olan bilim insanlarına bir nispette katkıda

bulunulmaya gayret edilmiştir. Bu yapılan çalışmanın giriş kısmında bahsedilen ZnO' in birçok önemli potansiyel kullanım alanlarına sahip olmasından dolayı onun gerek elektriksel, gerek optiksel ve gerekse yapısal temel özelliklerinin net bir biçimde ortaya konulması bağlamında yardımcı olacaktır.

## 5. KAYNAKLAR

- [1] Özgür, Ü., Aliyov, Y.I., Lu, C., Teke, A., Reshchikov, M.A., Doğan, S., Avrutin, S., Cho, J., Morkoç, H., "A comprehensive review of ZnO materials and devices" *J. Appl.Phys.*, 98, 041301, (2005) 1.
- [2] Teke, A., Özgür, Ü., Doğan, S., Gu, X., Morkoç, H., "Excitonic fine structure and recombination dynamics in single crystalline ZnO", *Phys. Review*, 70, 1, (2004) 70.
- [3] Bunn, C.W., "The lattice –dimensions of zinc oxide" , *Proc.phys.Soc.*, London, 47, (1935) 835.
- [4] Damen, T.C., Porto, S.P.S., Tell, B., "Raman effect in zinc oxide", *Phys.Rev.*, 142, (1966) 570.
- [5] Mollwo, E., Angev, Z., "Dispersion ,absorption and thermal emission of zinc oxide crystals" *Phys.*, 6, (1954) 257.
- [6] Walukiewicz, W., "Defect formation and diffusion in heavily doped semiconductores" *Phys.Rev.B*, 50, (1994) 5221.
- [7] Van de Walle, C.G., Laks, D.B., Neumark, G.F., Pantelides, S.T., "First principles calculations of solubilities and doping limits :Li, Na, and N in ZnSe" *Phys.Rev.B*, 47, (1993) 9425.
- [8] Schirmer, O.F., "The structures of the paramagnetic lithium center in zinc oxide and beryllium oxide", *J.Phys.Chem .Solids*, 29, (1968) 1407.
- [9] Kanani, Y., "Admittance spectroscopy of Cu –doped ZnO crystals", *Jpn. J. Appl. Phys. Part*, 1, 30, (1991) 703.
- [10] Kanani, Y., "Admittance spectroscopy of ZnO crystals containing Ag", *Jpn. J. Appl. Phys. Part*, 1, 30, (1991) 2021.
- [11] Yamamoto, T., "Codoping for the fabrication of p-type ZnO", *Thin Solid Films*, 100, (2002) 420.
- [12] Tsukazaki, A. et. al., "Systematic examination of carier polarity in composition spread ZnO thin films codoped with Ga and N", *Appl. Phys. Lett.*, 81, (2002) 235.
- [13] Kohan, A.F., Ceder, G, Morgan, D., Van de Walle C.G., "First–principles study of native point defects in ZnO", *Phys.Rev.B.*, 61, (2000) 15019.

- [14] Albrecht, J.D., Ruden, P.P., Limpijumng, S., Lambrecht, W.R.L, Brennan, K.F., “High field electron transport properties of bulk ZnO”, *J. Appl. Phys*, 86, (1991) 6864.
- [15] Look, D.C., Hemsley, J.W., Sizelove, J.R., “Residual native shallow donor in ZnO”, *Phys. Lett*, 82, (1999) 2552.
- [16] Look, D.C., Reynolds, D.C, Sizelove, J.R., Jones, R.L., Litton, C.W., Cantwell, G., Harsch, W., “Electrical properties of bulk ZnO”, *Solid State Commun*, 105, (1998) 399.
- [17] Van de Walle, C.G., “Defect analysis and engineering in ZnO”, *Physica B*, 308, (2001) 899.
- [18] Alivov, Ya.I., Kalinina, E.V., Chetenkov, A.E., Look, D.C., Ataev, B.M., Omaev, A.K., Chukichev, M.V. and Bagnall, D.M., “Fabrication and characterization of n-ZnO/p-AlGaIn heterojunction light –emitting diodes on 6H – SiC substrates” *Appl. Phys. Lett.*, 83 (2003) 4719
- [19] Van Vechten, J.A., Bergstresser, T.K., “Electronic structures of semiconducting alloys”, *Phys. Rev. B*, 1 (1970) 3351
- [20] Bates, C.H., White, W.B., Roy, R., “New High –Pressure Polymorph of Zinc Oxide”, *Science*, 137, (1962) 993.
- [21] Schirmer, O.F., and Zwingel, D., “The yellow luminescence of Zinc Oxide”, *Solid State Commun.*, 8, (1970) 1559.
- [21] Zaoui, A., Sekkal, W., “Luminescent transitions associated with divalent copper impurities and the green emission from semiconducting Zinc Oxide”, *Phys. Rev. B.*, 174106, 1, (2002) 66.
- [22] Dingle, R., “Luminescent transitions associated with divalent copper impurities and green emission from semiconducting zinc oxide”, *Phys. Rev. Lett.*, 23 (1969) 579
- [23] Khoan, A.F., *et al.*, “First –principles study of native point defects in ZnO” , *Phys. Rev. B*, 61 (2000) 15019
- [24] Korsunskaya, N.O., “The influence of defect drift in external electric field on green luminescence of ZnO single crystals”, *Phys. Rev. B*, 61 (2000) 15019
- [25] Lin, B., Fu, Z., Jia, Y., “Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates”, *et al. J. Lumin.*, 102-103 (2003) 733  
*Appl. Phys. Lett.*, 79 (2001) 943

- [26] Studenkin, S.A., Golego, N., Cocivera, M., “Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis”, *J. Appl. Phys.*, 84 (1998) 2287
- [27] Vanheusden, K. *et al.*, “Correlation between photoluminescence and oxygen in ZnO phosphors”, *Appl. Phys. Lett.*, 68 (1996) 403
- [28] Guo, B., Qiu, Z.R., Wong, K.S., “Intensity dependence and transient dynamics of donor-acceptor pair recombination in ZnO thin films grown on (001) silicon” *Appl. Phys. Lett.*, 82 (2003) 2290
- [29] Reynolds, D.C., Look, D.C., Jogai, B., Litton, C.W., Cantwell, G., Harsch, W.C., “Valence-band ordering in ZnO”, *Phys. Rev. B.*, 60 (1999) 2340.
- [30] Boemare, C., Monteiro, T., Soaras, M.J., Guilherme, J.G., Alves, E., “Photoluminescence studies in ZnO samples”, *Physica*, 308 (2001) 985.
- [31] Hopfield, J.J. Thomas, D.G., “On some observable properties of longitudinal excitons”, *J. Phys. Chem. Solids*, 12 (1960) 276.
- [32] Suga, K., Cho, P., Helsing, P., Koda, T., “Luminescence of exciton-polaritons in semiconductors”, *J. Lumin.*, 12 (1967) 109.
- [33] Gorla, C.R., Liang, S., Mayo, W.E., Lu, Y., “Structure and interface-controlled growth kinetics of Zn Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> formed at the (1120) ZnO/(0112) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interface” *J. Appl. Phys.*, 87 (2000) 3736
- [34] Reynolds, D.C., Look, D.C., Jogai, B., Collins, T.C., “Polariton and free-exciton-like photoluminescence in ZnO”, *Appl. Phys. Lett.*, 79 (2001) 3794.
- [35] Chichibu, S.F., Sota, T., Cantwell, G. Eason, D.B., Litton, C.W., “Polarized photoreflectance spectra of excitonic spectra of excitonic polaritons in a ZnO single crystals”, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 756
- [36] Hawby, D.W., Lucca, D.A., Klopstein, M.J., Cantwell, G., “Temperature dependent exciton photoluminescence of bulk ZnO”, *J. Apply. Phys.*, 93 (2003) 3214.
- [37] Landolt/Bornstein, “Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology”, New Series III, 41, Springer, Berlin, (1999).
- [38] Rarison, J., Herbert, D.C., Dean, D.J., Skolnick, M.S., “A model for the neutral donor bound exciton system in InP at high magnetic field”, *J. Phys. C*, 17 (1984) 6483
- [39] Reynolds, D.C., Look, D.C., Jogai, B., Litton, C.W., Collins, T.C., Harsch, W. and Cantwell, G., “Neutral-donor-bound-exciton complexes in ZnO crystals”, *Phys. Rev. B.*, 57 (1998) 12151.

[40] Alves, H., Sterer, D.P., Zeuner, A., Riemann, T., Christen, J., Hofman, D.M., Meyer, R.K., "Optical investigations on excitons bound to impurities and dislocations in ZnO", *Opt.Mater.*, Amsterdam-Hollanda, 23 (2003) 33.

[41] Thonke, K., Giuber, Th., Teofilov, N., Schönfelder, R., Waag, A., Saver, "Donor –acceptor pair transitions in ZnO substrate material", *Physica*, 308 (2001) 945.