

155584

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

MORÖTESİ OPTOELEKTRONİK UYGULAMALARA ADAY
YARIİLETKEN ÇİNKO OKSİTTE OLASI TİP DÖNÜŞÜMÜ VE
BANTARALIĞI DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ:
OKSİJEN BOŞLUKLARI VE KALAY KUSURLARININ ETKİSİ

Tacettin YILDIRIM

FİZİK ANABİLİM DALI

ERZURUM

2004

Her hakkı saklıdır

Prof.Dr. Sebahattin TÜZEMEN danışmanlığında, Tacettin YILDIRIM tarafından hazırlanan bu çalışma 19/03/2004 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından, Fizik Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof.Dr. Necati YALÇIN

İmza : 

Üye : Prof.Dr. Abdulmecit TÜRÜT

İmza : 

Üye : Prof.Dr. Sebahattin TÜZEMEN

İmza : 

Üye : Prof.Dr. Mehmet ERTUĞRUL

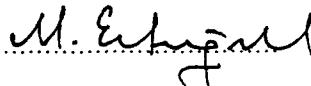
İmza : 

Üye : Yrd.Doç.Dr. Bekir GÜRBULAK

İmza : 

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof.Dr.Mehmet ERTUĞRUL
Enstitü Müdürü


Enstitü Müdürü

Çok değerli iki varlığım Sevgili Annem ve Babam'a.....
Çalışmalarında her türlü fedakarlığı göstererek destek olan çok değerli eşim
Sevgili Gülizar'a.....
Ve biricik çocuklarım Rabia Betül ile Mehmet Akif'e.....

ÖZET

Doktora Tezi

MORÖTESİ OPTOELEKTRONİK UYGULAMALARA ADAY YARIİLETKEN ÇİNKO OKSİTİN OLASI TİP DÖNÜŞÜMÜ VE BANTARALIĞI DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ:
OKSİJEN BOŞLUKLARI VE KALAY KUSURLARININ ETKİSİ

Tacettin YILDIRIM

Atatürk Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN

Reactive sputtering metoduyla safir (Al_2O_3) ve silisyum (Si) üzerine O_2/Ar oranı değiştirilerek büyütülen ZnO ince film kristallerinde elektriksel ve optik karakterizasyon; soğurma, fotoiletkenlik ve foto-Hall metotları kullanılarak gerçekleştirildi. Spraypyrolysis metoduyla mikroskop camları üzerine Sn katkı oranı değiştirilerek büyütülen $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$ ince film kristallerinde yapısal ve optik karakterizasyon da x-ışını ve optik soğurma metotlarıyla yapıldı.

Oksijence fakir ($\text{O}_2/\text{Ar}=0,41$), oksijence zengin ($\text{O}_2/\text{Ar}=1,41$) ve ($\text{O}_2/\text{Ar}=0,5-0,6$) olan ortamda safir üzerine büyütülen ZnO ince filmlerde optik soğurma ölçümleri alındı. Oksijence fakir ortamda büyütülen numunedeki soğurma pikleri oksijen boşluklarına atfedildi. Oksijence zengin ortamda büyütülen numune, vakum tavlama yapılarak aynı pikler elde edildi. Pik şiddetleri ve pik enerjilerinin vakum tavlama süresiyle değişimi incelendi. Pik enerjilerinin sıcaklık artarken 19 meV azaldığı bulundu. Bu azalma, fermi enerjisi yukarıya doğru kayarken, akseptör seviyelerinden oksijen boşluklarına elektronik geçişlerden kaynaklanmaktaydı. Si üzerine büyütülen numunelerde alınan fotoakım ölçümlerinden elde edilen ve yeşil ışığa karşılık gelen soğurma piki, valans bandından oksijen boşluklarına olan soğurma olarak yorumlandı. Fotoakımın aydınlatma zamanının fonksiyonu olarak azalması tip dönüşümüyle birlikte düşünüldüğünde -U davranışına sahip kusurun V_o olduğu görülür.

X-ışını kırınımından numunelerin yapısal tercihli yönelimleri ve örgü sabitleri elde edildi. Hegzagonal yapıdaki ZnO'nun (002) doğrultusunda tercihli yönelime sahip olduğu ve örgü sabitlerinin literatürdeki değerler ile uyumlu olduğu görüldü. Sn oranı artarken; örgü sabitleri a ve b artmakta, c değeri azalmaktaydı. $X=1$ olduğunda hegzagonal yapı tetragonal yapıya dönüştü ve SnO_2 'nin hesaplanan örgü parametrelerinin de literatür ile uyumlu olduğu görüldü. Optik soğurma ölçümleri alınan numunelerde ekstrapolasyon yöntemi ile yasak enerji aralıkları hesaplandı. Yasak enerji aralığı, katkılanan Sn oranı arttıkça maksimum 170 meV arttı. Bu artış miktarı, kuantum çukuru (Quantum wells) yapılarda elektron tuzaklamak için yeterli büyüklüktedir. Yasak enerji aralığındaki değişim Van Vechten eşitliği ile fit edilerek fiziksel ve kimyasal kusurların yasak enerji aralığına etkisini gösteren bowing parametresi 0,76 eV olarak bulundu.

2004, 126 sayfa

Anahtar Kelimeler: Geniş yasak enerji aralıklı yarıiletkenler, ZnO, soğurma, vakum tavlama, fotoiletkenlik ve foto-Hall olayı.

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

AN INVESTIGATION OF TYPE CONVERTIBILITY AND BAND-GAP VARIATION IN ZINC OXIDE TOWARDS ULTRAVIOLET OPTOELECTRONIC APPLICATIONS: THE EFFECTS OF OXYGEN VACANCIES AND TIN DEFECTS

Tacettin YILDIRIM

Ataturk University
Faculty of Arts and Sciences
Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN

Reactive sputtering method were used to grow ZnO thin film crystals on sapphire (Al_2O_3) and silicon (Si) as a function of oxygen fraction O_2/Ar and then electrical and optical properties of these thin film crystals of ZnO were measured by three different methods: optical absorption, photoconductivity and photo-Hall. X-ray diffraction and optical absorption methods were employed to characterize optical and structural properties of thin $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$ film crystals growth with various Sn compositions by Spry pyrolysis method on microscop glasses.

In the environments with low ($\text{O}_2/\text{Ar}=0.41$), high ($\text{O}_2/\text{Ar}=1.41$), and moderate oxygen contents ($\text{O}_2/\text{Ar}=0.5-0.6$), optical absorption measurements were taken on thin film ZnO grown on sapphire. Peaks observed in the samples grown in low oxygen environment were explained that they are more likely to be the oxygen vacancies. Similar peaks were obtained after vacuum annealing of samples grown in high oxygen environment. Peak intensities and energies of these samples over vacuum annealing time were investigated. It was calculated that peak energies decreased as 19 meV as temperature increases. Such decrease is due to excited electrons from acceptor levels to oxygen vacancies as fermi energy level increase. Absorption peak that corresponds to green light observed on photocurrent measurements in samples grown on Si were interpreted as absorption from valance band to oxygen vacancies. Decrease in photo-current as a function of illumination time together with type convertibility when the samples are subject to light indicates that the defect we deal with has negative $-U$ behaviour and that V_o is the only one with such activity.

Lattice parameters and preferred orientations of samples were determined from x-ray diffractions. It was seen that hexagonal structured ZnO favors (002) direction and corresponding lattice parameters are consistent with the literature values. And, increases in composition Sn result in increases in a and b but decrease in c values. When $x=1$, it was observed hexagonal structure of ZnO converted into tetragonal structure of SnO_2 and its lattice parameters were also in agreement with published values. Extrapolation method used to calculated bandgap energy for these samples. It was observed that such bandgap energy increased up to 170 meV as amount of Sn doped increases. Such increase is enough to be able to trap electrons in quantum well structures. Bowing parameter which represents effects of physical and chemical defects on bandgap was estimated fitting experimental data set to Van Vechten equation by least square method an found as 0,76 eV.

2004, 126 pages

Keywords: Wide bandgap semiconductors, ZnO, absorption, vacuum annealing, photoconductivity and photo-Hall effect.

TEŞEKKÜR

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

Çalışmalarında her türlü desteği sağlayan doktora hocam Sayın Prof. Dr. Sebahattin TÜZEMEN'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince yakın ilgi ve görüşleriyle katkıda bulunan Sayın Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM'a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK'a ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Aytunç ATEŞ'e, çalışma arkadaşım Sayın Arş. Gör. Emre GÜR'e ve tüm Fizik Bölümü elemanlarına; ayrıca, yaptığımız ortak çalışma nedeniyle Osmangazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nden Sayın Vildan BİLGİLİ, Sayın Ferhunde ATAY, Sayın İdris AKYÜZ ve Sayın Salih KÖSE'ye,

ZnO ince filmlerin hazırlanmasında emeği geçen ABD Wake Forest Üniversitesi'nden Sayın Gang Xiong'a ve görüşleriyle tartışmalara ışık tutan Sayın Prof. Dr. Richard. T. Williams'a teşekkür ederim.

Tacettin YILDIRIM

Mart 2004

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	11
2.1. Katılarda Kusur Çeşitleri: Elektriksel ve Optik Bakımdan Önemi	11
2.1.1 Tabii Noktasal Kusurlar	11
2.1.1.1. Boşluklar.....	11
2.1.1.2. Arayer Atomları.....	13
2.1.1.3. Ters-yer Kusurları.....	14
2.1.1.4. Kusur Çiftleri.....	14
2.1.1.5. Frenkel Kusuru.....	14
2.1.1.6. Schottky Kusuru.....	14
2.1.2 Dislokasyonlar	14
2.1.3 Kümeler.....	16
2.1.4 Kimyasal Kusurlar.....	16
2.2. Nokta Kusur Oluşturma Metotları.....	17
2.2.1. Büyütme ve Hazırlama Esnasında.....	17
2.2.2. Termal ve Termokimyasal İşlemler	17
2.2.3. İrradyasyon ve İyon Ekme.....	17

2.2.4.	Plastik Deformasyon.....	18
2.3.	Nokta Kusurların Yapısı	18
2.3.1.	Geometrik Yapı.....	18
2.3.2.	Dinamik Yapı.....	19
2.3.3.	Elektronik Yapı.....	19
2.4.	Metastable Seviyenin Fiziksel Anlamı.....	20
2.5.	Nokta Kusurlar ve Stokiyometri.....	22
2.6.	Difüzyon Mekanizmaları.....	23
2.6.1.	Boşluk Difüzyonu.....	23
2.6.2.	Arayer Atomu Difüzyonu.....	23
2.7.	Optik Sabitler.....	24
2.7.1.	Kompleks Kırılma İndisi ve Dielektrik Sabiti.....	26
2.8.	Işığın Soğurulması.....	28
2.8.1.	Klasik Teori Bakımından Işığın Soğurulması.....	28
2.8.2.	Işığın Soğurulmasının Kuantum Teori Bakımından İzahı.....	29
2.8.3.	Soğurma Katsayısı.....	30
2.9.	Optik Yansıma ve Geçme.....	32
2.10.	Optik Geçişler.....	35
2.10.1.	Direk Geçişler.....	35
2.10.2.	İndirek Geçişler ($k_{min} \neq k_{max}$)	38
2.11.	Kirlilik Soğurması.....	41
2.12.	Eksitonlar.....	43
2.12.1.	Serbest Eksitonlar.....	43

2.12.1.1.	Serbest Eksitonların Bağlanma Enerjisi ve Yarıçapı.....	43
2.12.1.2.	Eksiton Soğurması.....	44
2.12.2.	Frenkel Eksitonları	45
2.13.	Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralıklarına Etki Eden Faktörler.....	46
2.13.1.	Sıcaklığın Etkisi	46
2.13.2.	Basıncın Etkisi.....	47
2.13.3.	Magnetik Alanın Etkisi.....	47
2.13.4.	Elektrik Alanın Etkisi.....	49
2.13.5.	Kusur Konsantrasyonunun Etkisi.....	49
2.14.	Yarıiletken Kuantum Çukuru (Quantum Wells) Yapıları.....	50
2.14.1.	Elektronik Seviyeler.....	51
2.15.	Hall Etkisi.....	53
2.16	Fotoiletkenlik.....	55
3.	MATERYAL ve METOT	58
3.1.	Giriş.....	58
3.2.	Reactive Sputtering (Reaktif Püskürtme) Metodu.....	58
3.3.	Spray Pyrolysis Metodu.....	59
3.4.	Numune Hazırlama.....	61
3.5.	Soğurma Ölçümlerinin Alınması.....	62
3.6.	Fotoiletkenlik	64
3.7.	Numuneyi Vakumda Tavlama İşlemi.....	65
3.8.	Hall Etkisi Ölçümü	66
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	68

4.1.	ZnO Tek Kristalinde Optik Soğurma.....	68
4.2.	ZnO Kristallerinde Optik Soğurma Sonuçları.....	71
4.2.1.	Farklı Oksijen Oranlarında Büyütülen ZnO Kristallerinde Optik Soğurma.....	71
4.2.2.	Azot Katkılanmış ZnO Kristalinde Optik Soğurma.....	82
4.3.	Vakumda Annealing Yapılan ZnO Kristallerinde Optik Soğurma Sonuçları.....	84
4.3.1.	Oksijence Zengin ($O_2 / Ar = 1,41$) Ortamda Büyütülen ZnO Kristalinde Vakum Annealing ve Optik Soğurma.....	84
4.4.	Fotoiletkenlik Ölçümleri Sonuçları.....	98
4.5.	Hall Etkisi Ölçümü Sonuçları.....	105
4.6.	$Zn_{1-x}Sn_xO$ Kristallerinde Optik Soğurma.....	108
4.7.	$Zn_{1-x}Sn_xO$ Kristallerinde X-Işını Kırınım Sonuçlar.....	110
5.	SONUÇ.....	116
KAYNAKLAR.....		121

SİMGELER DİZİNİ

S	Entropi
k_0	Boltzman Sabiti
E	Enerji
T	Sıcaklık
M	Kütle
C	Kuvvet Sabiti
Ψ	Kuantum Mekaniksel Dalga Fonksiyonu
R	Yansıma Katsayısı
T	Geçme Katsayısı
n	Kırılma İndisi
c	Işık Hızı
I	Işık Şiddeti
α	Soğurma Katsayısı
σ_s	Saçılma Tesir Kesiti
λ	Dalga Boyu
$\tilde{n}$	Kompleks Kırılma İndisi
κ	Sönme Sabiti
ϵ	Elektrik Alan
k	Dalga Vektörü
ω	Açısal Frekans
ϵ	Dielektrik Sabiti
h	Planck Sabiti
E_F	Fermi Enerjisi
E_g	Yasak Enerji Aralığı
P	Momentum
M	Kütle
R_x	Rydberg Sabiti
v_g	Grup Hızı

θ	Debye Sıcaklığı
B	Magnetik Alan
μ	Mobilite
r_H	Hall Sabiti
R_H	Hall Katsayısı
UV	Ultraviyole
E_c	İletkenlik Bandının Enerjisi
E_v	Valans Bandının Enerjisi
V_o	Oksijen Boşluğu
V_{Zn}	Çinko Boşluğu
Zn_i	Çinko Arayer Atomu
E	Elektrik Alan



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Kristal yapılarda oluşabilecek kusur çeşitleri.....	12
Şekil 2.2.	Kusur içeren bir yarıiletkenin yasak enerji aralığında oluşan yeni enerji seviyeleri.....	21
Şekil 2.3.	Entropinin Enerjiye bağlı değişimi.....	22
Şekil 2.4.	a. Bir yarıiletkende elektron-boşluk çiftinin oluşumu b. dx kalınlıklı numunede optik soğurma.....	33
Şekil 2.5.	Yüzeyine gelen, yansıyan ve diğer tarafa geçen ışık şiddetini gösteren x kalınlıklı bir yarıiletken numune.....	35
Şekil 2.6.	Bantlar arası direk geçiş ($k_{min} = k_{max}$).....	37
Şekil 2.7.	ZnO tek kristalinde yasak enerji aralığının hesaplanması.....	40
Şekil 2.8.	$k_{min} \neq k_{max}$ olduğu durumda direk ve indirek geçişler.....	40
Şekil 2.9.	Valans bandından iletkenlik bandına indirek geçişler.....	41
Şekil 2.10.	n-tipi yarıiletkende kirlilik soğurması.....	42
Şekil 2.11.	Bir direkt yasak enerji aralıklı yarıiletkende eksitonik etkilerinde olduğu band kenarı soğurma spektrumu.....	45
Şekil 2.12.	Bir Kuantum Çukuru (Quantum wells) yapının şematik gösterimi.....	52
Şekil 2.13.	Bir yarı iletken de oluşan Hall etkisi.....	54
Şekil 2.14.	Bir yarıiletkende oluşan fotoakım.....	56
Şekil 3.1.	Reaktif Püskürtme Metodunun şematik gösterimi.....	59
Şekil 3.2.	Spray pyrolysis metodunun şematik gösterimi.....	60
Şekil 3.3.	Elektriksel ölçümlerinde kullanılan n-tipi (<i>as-grown</i>) ZnO/Si'un şematik görünümü.....	61
Şekil 3.4.	Numunelerde ohmik kontak olduğunu gösteren tipik bir I-V karakteristiği.....	62
Şekil 3.5.	Soğurma ölçümlerinin yapıldığı sistemin blok diyagramı.....	63
Şekil 3.6.	Fotoiletkenlik ölçümlerinin yapıldığı deneysel düzeneğin blok diyagramı.....	64
Şekil 3.7.	Hall etkisi ölçümlerinde kullanılan n-tipi (<i>as-grown</i>) ZnO/Si'un şematik görünümü.....	66
Şekil 3.8.	Hall ölçümlerinin yapıldığı sistemin blok diyagramı.....	67
Şekil 4.1.	ZnO tek kristalinde numune üzerine gelen foton enerjisine göre absorptans değerlerinin spektral değişimi.....	68
Şekil 4.2.	ZnO tek kristalinde numune üzerine gelen foton enerjisine göre soğurma katsayısının spektral değişimi.....	69
Şekil 4.3.	ZnO tek kristalinde numune üzerine gelen foton enerjisine göre soğurma katsayısı karesinin spektral değişimi.....	69
Şekil 4.4.	ZnO tek kristalinde yasak enerji aralığının sıcaklığa bağlı değişimi.....	70
Şekil 4.5.	Reactive sputtering metoduyla değişik O_2/Ar oranlarında büyütülmüş ZnO ince filmlerinin 20 K'daki optik soğurma spektrumu.....	71

Şekil 4.6.	Reactive sputtering metoduyla değişik O ₂ /Ar oranlarında büyütölmüş ZnO ince filmlerinin 40K'daki optik soğurma spektrumu.....	72
Şekil 4.7.	Reactive sputtering metoduyla değişik O ₂ /Ar oranlarında büyütölmüş ZnO ince filmlerinin 60K'daki optik soğurma spektrumu.....	72
Şekil 4.8.	Reactive sputtering metoduyla değişik O ₂ /Ar oranlarında büyütölmüş ZnO ince filmlerinin 80K'daki optik soğurma spektrumu.....	73
Şekil 4.9.	Reactive sputtering metoduyla değişik O ₂ /Ar oranlarında büyütölmüş ZnO ince filmlerinin 100K'daki optik soğurma spektrumu.....	73
Şekil 4.10.	Reactive sputtering metoduyla değişik O ₂ /Ar oranlarında büyütölmüş ZnO ince filmlerinin 120K'daki optik soğurma spektrumu.....	74
Şekil 4.11.	Reactive sputtering metoduyla değişik O ₂ /Ar oranlarında büyütölmüş ZnO ince filmlerinin 140K'daki optik soğurma spektrumu.....	74
Şekil 4.12.	Reactive sputtering metoduyla değişik O ₂ /Ar oranlarında büyütölmüş ZnO ince filmlerinin 160K'daki optik soğurma spektrumu.....	75
Şekil 4.13.	Reactive sputtering metoduyla değişik O ₂ /Ar oranlarında büyütölmüş ZnO ince filmlerinin 180K'daki optik soğurma spektrumu.....	75
Şekil 4.14.	Reactive sputtering metoduyla değişik O ₂ /Ar oranlarında büyütölmüş ZnO ince filmlerinin 200K'daki optik soğurma spektrumu.....	76
Şekil 4.15.	Reactive sputtering metoduyla değişik O ₂ /Ar oranlarında büyütölmüş ZnO ince filmlerinin 220K'daki optik soğurma spektrumu.....	76
Şekil 4.16.	Reactive sputtering metoduyla değişik O ₂ /Ar oranlarında büyütölmüş ZnO ince filmlerinin 240K'daki optik soğurma spektrumu.....	77
Şekil 4.17.	Reactive sputtering metoduyla değişik O ₂ /Ar oranlarında büyütölmüş ZnO ince filmlerinin 260K'daki optik soğurma spektrumu.....	77
Şekil 4.18.	Reactive sputtering metoduyla değişik O ₂ /Ar oranlarında büyütölmüş ZnO ince filmlerinin 280K'daki optik soğurma spektrumu.....	78
Şekil 4.19.	Reactive sputtering metoduyla değişik O ₂ /Ar oranlarında büyütölmüş ZnO ince filmlerinin 300K'daki optik soğurma spektrumu.....	78
Şekil 4.20.	Reactive sputtering metoduyla değişik O ₂ /Ar oranlarında büyütölmüş ZnO ince filmlerinin 300K'daki optik soğurma spektrumu.....	79

Şekil 4.21.	Reactive sputtering metoduyla O ₂ /Ar=0,5-0,6 ortamında büyütülmüş ZnO ince filminin sıcaklığa bağlı optik soğurma spektrumu.....	80
Şekil 4.22.	Reactive sputtering metoduyla O ₂ /Ar=0,41 ortamında büyütülmüş ZnO ince filminin sıcaklığa bağlı optik soğurma spektrumu.....	80
Şekil 4.23.	Reactive sputtering metoduyla O ₂ /Ar=1,41 ortamında büyütülmüş ZnO ince filminin sıcaklığa bağlı optik soğurma spektrumu.....	81
Şekil 4.24.	Reactive Sputtering metoduyla O ₂ /Ar=1,7 ve azot katkılanarak safir üzerine büyütülen ince film ZnO'da soğurma spektrumu.....	83
Şekil 4.25.	Reactive Sputtering metoduyla O ₂ /Ar=1,7 ve azot katkılanarak safir üzerine büyütülen ince film ZnO'da soğurma spektrumu.....	83
Şekil 4.26.	Değişik sürelerde vakum tavlama yapılmış ZnO'da (O ₂ /Ar=1,41) 20K'daki soğurma spektrumu	84
Şekil 4.27.	Değişik sürelerde vakum tavlama yapılmış ZnO'da (O ₂ /Ar=1,41) 80K'daki soğurma spektrumu.....	85
Şekil 4.28.	Değişik sürelerde vakum tavlama yapılmış ZnO'da (O ₂ /Ar=1,41) 160K'daki soğurma spektrumu.....	85
Şekil 4.29.	Değişik sürelerde vakum tavlama yapılmış ZnO'da (O ₂ /Ar=1,41) 240K'daki soğurma spektrumu.....	86
Şekil 4.30.	Değişik sürelerde vakum tavlama yapılmış ZnO'da (O ₂ /Ar=1,41) 300K'daki soğurma spektrumu.....	86
Şekil 4.31.	Değişik sürelerde vakumda tavlama yapılmış ZnO'da (O ₂ /Ar=1,41) 320K'daki soğurma spektrumu.....	87
Şekil 4.32.	ZnO'da (O ₂ /Ar=1,41) vakum tavlama süresi ve sıcaklığa bağlı pik şiddetindeki değişim.....	87
Şekil 4.33.	ZnO'da (O ₂ /Ar=1,41) 10 dakika vakumda tavlama yapıldıktan sonra sıcaklığa bağlı pik enerjisinin değişimi.....	90
Şekil 4.34.	ZnO'da (O ₂ /Ar=1,41) 20 dakika vakumda tavlama yapıldıktan sonra sıcaklığa bağlı pik enerjisinin değişimi.....	90
Şekil 4.35.	ZnO'da (O ₂ /Ar=1,41) 30 dakika vakumda tavlama yapıldıktan sonra sıcaklığa bağlı pik enerjisinin değişimi.....	91
Şekil 4.36.	ZnO'da (O ₂ /Ar=1,41) 40 dakika vakumda tavlama yapıldıktan sonra sıcaklığa bağlı pik enerjisinin değişimi.....	91
Şekil 4.37.	ZnO'da (O ₂ /Ar=1,41) 50 dakika vakumda tavlama yapıldıktan sonra sıcaklığa bağlı pik enerjisinin değişimi.....	92
Şekil 4.38.	ZnO'da (O ₂ /Ar=1,41) 60 dakika vakumda tavlama yapıldıktan sonra sıcaklığa bağlı pik enerjisinin değişimi.....	92
Şekil 4.39.	As-grown ZnO'da (O ₂ /Ar=0,41) sıcaklığa bağlı pik şiddetinin değişimi.....	94
Şekil 4.40.	As-grown ZnO'da (O ₂ /Ar=0,41) sıcaklığa bağlı pik enerjisinin değişimi.....	94

Şekil 4.41.	ZnO'da ($O_2/Ar=1,41$) soğurma katsayısının vakum tavlama süresi ve numune üzerine gelen foton enerjisine bağlı 20K sıcaklığındaki spektral değişimi.....	95
Şekil 4.42.	ZnO'da ($O_2/Ar=1,41$) soğurma katsayısının vakum tavlama süresi ve numune üzerine gelen foton enerjisine bağlı 80K sıcaklığındaki spektral değişimi.....	95
Şekil 4.43.	ZnO'da ($O_2/Ar=1,41$) soğurma katsayısının vakum tavlama süresi ve numune üzerine gelen foton enerjisine bağlı 160K sıcaklığındaki spektral değişimi.....	96
Şekil 4.44.	ZnO'da ($O_2/Ar=1,41$) soğurma katsayısının vakum tavlama süresi ve numune üzerine gelen foton enerjisine bağlı 240K sıcaklığındaki spektral değişimi.....	96
Şekil 4.45.	ZnO'a ($O_2/Ar=1,41$) soğurma katsayısının vakum tavlama süresi ve numune üzerine gelen foton enerjisine bağlı 320K sıcaklığındaki spektral değişimi.....	97
Şekil 4.46.	N-ZnO (<i>as-grown</i>) ince filminde 2 volt gerilim uygulanarak dalga boyuna bağlı alınan fotoakımdaki spektral değişim	99
Şekil 4.47.	N-ZnO (<i>as-grown</i>) ince filminde 2 volt gerilim uygulanarak dalga boyuna bağlı alınan karanlık akımı çıkarıldıktan sonra fotoakımdaki spektral değişim	100
Şekil 4.48.	P-ZnO (<i>as-grown</i>) ince filminde 2 volt gerilim uygulanarak dalga boyuna bağlı alınan fotoakımdaki spektral değişim.....	100
Şekil 4.49.	N-ZnO (<i>as-grown</i>) ince filminde negatif bağlı fotoakımdaki zamana bağlı spektral değişim	101
Şekil 4.50.	P-ZnO (<i>as-grown</i>) ince filminde negatif bağlı fotoakımdaki zamana bağlı spektral değişim.....	102
Şekil 4.51.	N-ZnO (<i>annealing</i>) ince filminde negatif bağlı fotoakımdaki zamana bağlı spektral değişim	102
Şekil 4.52.	P-ZnO (<i>annealing</i>) ince filminde pozitif bağlı fotoakımdaki zamana bağlı spektral değişim.....	103
Şekil 4.53.	N-ZnO (<i>as-grown</i>) ince filminde yalnız 1100 nm dalga boylu ışık altında fotoakımdaki zamana bağlı spektral değişim.....	104
Şekil 4.54.	ZnO, $Zn_{0,5}Sn_{0,5}O$ ve $Zn_{0,4}Sn_{0,6}O$ numunelerinde, soğurma katsayısının (α) numune üzerine gelen ışığın enerjisine göre oda sıcaklığındaki spektral değişimi.....	108
Şekil 4.55.,	ZnO, $Zn_{0,5}Sn_{0,5}O$ ve $Zn_{0,4}Sn_{0,6}O$ numunelerinde, soğurma katsayısı karesinin (α^2) numune üzerine gelen ışığın enerjisine göre oda sıcaklığındaki spektral değişimi.....	109
Şekil 4.56.	$Zn_{1-x}Sn_xO$ ince filmlerinde katkılama oranı x'e bağlı olarak oda sıcaklığında E_g 'nin değişimi.....	109
Şekil 4.57.	Spray Pyrolysis metoduyla mikroskop camı üzerine büyütülen ZnO filminin x-ışını kırınım deseni.....	111
Şekil 4.58.	Spray Pyrolysis metoduyla mikroskop camı üzerine büyütülen $Zn_{0,8}Sn_{0,2}O$ ince filminin x-ışını kırınım deseni.....	111
Şekil 4.59.	Spray Pyrolysis metoduyla mikroskop camı üzerine büyütülen $Zn_{0,6}Sn_{0,4}O$ ince filminin x-ışını kırınım deseni.....	112

Şekil 4.60.	Spray Pyrolysis metoduyla mikroskop camı üzerine büyütülen $Zn_{0,4}Sn_{0,6}O$ ince filminin x-ışını kırınım deseni.....	112
Şekil 4.61.	Spray Pyrolysis metoduyla mikroskop camı üzerine büyütülen $Zn_{0,2}Sn_{0,8}O$ ince filminin x-ışını kırınım deseni.....	113
Şekil 4.62.	Spray Pyrolysis metoduyla mikroskop camı üzerine büyütülen SnO_2 ince filminin x-ışını kırınım deseni.....	113



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Hall potansiyelinin numune üzerine düşen ışığa bağlı değişimi.....	105
---	-----



1.GİRİŞ

Geniş yasak enerji aralıklı ve II-VI grubu yarıiletkenlerinden ZnO, 6H-SiC ve GaN gibi geniş yasak enerji aralıklı yarıiletkenlere göre sahip olduğu üstün özellikleri nedeniyle son yıllarda ilgi alanı haline gelmiştir. ZnO'nun, elektrik optik ve akustik özellikleri uygun olduğundan, piezoelektrik transduserler, kablosuz haberleşmede kullanılan yüzey akustik dalga devreleri (SAW), güneş pilleri, sıvı kristal ekranları, ısı aynaları, varistörler, kimyasal gaz sensörleri, lüminesans malzemeler ve şeffaf (trasparant) iletken filmlerde kullanılır (Jin *et al.* 2000 Studenikin 2000). Bu uygulamaların çoğunda polikristal ZnO yeterlidir. ZnO endüstride yapıştırıcı, lastik, boya, kaplama ve gelişmiş seramik teknolojisinde de kullanılmaktadır.

Günümüzde ticari olarak en önemli transparant iletken film materyal, kalay (Sn) katkılanmış In_2O_3 (ITO) olmasına rağmen, 1950'lerden beri üzerinde araştırmalar yapılan ZnO'nun tekrar ilgi alanı olmasının nedenlerini şöyle özetleyebiliriz: ucuz ve bol miktarda bulunması, büyük boyutlarda üretilebilmesi, ultraviyole bölgede soğurma ve emisyon vermesi, hidrojen plazmasında yüksek kararlılığa sahip olması, düşük sıcaklıklarda büyütülebilmesi ve toksik olmamasıdır (Subramanyam *et al.* 2000 Fang *et al.* 2003).

ZnO, hekzagonal wurtzite kristal yapıda olup C_{6v}^{4-} uzay grubuna aittir. Wurtzite yapının birim hücresinde dört atom vardır. Bu atomların ikisi Zn ikisi de O atomudur (Kobayashi *et al.* 1983). ZnO direkt yasak enerji aralığına sahiptir ve iletkenlik bandının minimumu Brillouin bölgesindeki Γ noktasındadır. Oda sıcaklığında yasak enerji aralığı 3,4 eV'dur (Kucheyev *et al.* 2003). Literatürde örgü sabitleri $a=3,249\text{\AA}$ ve $c=5,205\text{\AA}$ olarak verilmiştir (Hahn 2002).

Bugün yüksek kalitede ZnO polikristal, epitaksiyel ve bulk olarak büyütülebilmektedir. Bu büyütme tekniklerinden bazıları; laser moleküler beam epitaxy (Ohtomo *et al.* 1999), magnetron sputtering (Meng *et al.* 1995), Pulsed laser deposition (Joseph *et al.*

1999, Choopun *et al.* 1999), metal-organic chemical vapor deposition (Liu *et al.* 2000), filtrelenmiş katodik vakum ark tekniği (Wang *et al.* 2003), reactive sputtering (Tüzemen *et al.* 2001), termal buharlaşma, Sol-gel (Gonzalez *et al.* 1998), Hidrotermal metot (Sakagami *et al.* 2001), Vapor-phase transport (Look *et al.* 1998), Elektrokimyasal Sentez ve Spray pyrolysis (Santana *et al.* 1999) teknikleridir.

Katkılanmamış ZnO (*as-grown*), doğal olarak n-tipi büyümektedir. Bu fiziksel özelliğin nedenleri araştırılmış ve farklı görüşler ileri sürülmüştür. Bunlardan birisi, oksijen boşluklarının n-tipi büyümeye neden olduğudur (Tüzemen *et al.* 2001). Diğer, Çinko arayer atomları sığ donör olarak davranmakta ve ZnO'nun n-tipi büyümesine neden olmaktadır. Çinko arayer atomu (Zn_i) iletkenlik bandının (30 ± 5) meV altına yerleşmiş bir sığ donördür (Look *et al.* 1999). Üçüncü neden Van de Walle (2000), tarafından ileri sürülmüş ve Van de Walle, yoğunluklu fonksiyonel teoriyi kullanarak, oksijen boşluğu kusurlarının $[V_o]$ denge durumunda serbest elektron kaynağı olamayacağını ve Hidrojen (H) atomlarının n-tipi iletkenliğin kaynağı olduğunu belirtmiştir.

ZnO'nun n-tipi büyümesinin nedenleri üzerinde bilimsel araştırmalar bugün hala devam etmektedir. Xiong *et al.* (2002), reactive sputtering metoduyla 30 mTorr sabit basınç altında silisyum üzerine ZnO ince filmler büyütürken bu ZnO filmlerin n-tipi yada p-tipi olmasını büyütme ortamındaki O_2/Ar oranının doğrudan belirlediğini tespit etmişlerdir. Oksijence fakir ortamda ($O_2/Ar < 55\%$) büyütülen ZnO'nun, n-tipi, oksijence zengin ortamda ($O_2/Ar > 55\%$) büyütülen ZnO'nun p-tipi olduğunu Hall ölçümleriyle göstermişlerdir. Böylece ilk kez vakum annealing ve reactive sputtering metoduyla p-tipi ZnO büyütülmüştür. Stokiyometrik olarak oksijence fakir ortamda yani yüksek oksijen boşlukları $[V_o]$ konsantrasyonuna sahip ZnO n-tipi olmaktadır. V_o , çok sığ bir donördür (Pöpple *et al.* 1996). Buradan n-tipi özellikten V_o 'ın sorumlu olduğunu söyleyebiliriz. Vanheusden *et al.* (1995), ZnO'daki oksijen boşluklarının üç farklı yük durumuna (V_o^+ , V_o^{++} ve V_o) sahip olduğunu ve sadece elektron paramagnetik rezonans (EPR) deneyleriyle paramagnetik olan V_o^+ yük durumunun gözlemlenebileceğini belirtmişlerdir. V_o^+ sinyali foton enerjilerine çok hassas olduğu ve aydınlanma

şiddetinin artmasıyla, $[V_O^+]$ yoğunluğunun arttığını gözlemlemiştir. Aynı çalışmada, ZnO numuneleri, hacimce $[N_2 : H_2 \ 95 : 5]$ ortamında 20 dakika tavlama yapılmış ve $[V_O^+]$ yoğunluğunun $800^\circ C$ tavlama (annealing) sıcaklığına kadar arttığı daha yüksek sıcaklıklarda azaldığı görülmüştür. Saf oksijen ortamında yapılan annealing işleminde, annealing sıcaklığı $1000^\circ C$ 'den $400^\circ C$ 'ye doğru azaldıkça $[V_O^+]$ konsantrasyonunun 20 K ve 294 K sıcaklıklarında yapılan ölçümlerde arttığı görülmüştür. Bu durum, $V_O^{++} \rightarrow V_O^+$ geçişine atfedilmiştir. Bizim çalışmamızda, oksijence zengin ortamda ($O_2 / Ar = 1,41$) büyütülen ZnO'da $400^\circ C$ sıcaklık ve 10^{-5} Torr basınç altında yaptığımız vakum tavlama işleminde oksijen boşluklarına atfettiğimiz soğurmanın tavlama süresi arttıkça arttığı gözlemlendi.

Bir çok araştırmacı annealing işleminin ZnO'nun yapısal, optik ve elektrik özelliklerini nasıl değiştirdiğini incelemiştir. Yee *et al.* (2002), düşük basınçlı metal organic chemical vapor deposition tekniğini kullanarak safır üzerine yüksek kaliteli ZnO tek kristal filmler büyötmüşler ve x-ışını kırınımı, fotoluminesans ve atomic force microscopy ile optik ve yapısal özellikleri üzerine annealing etkisini araştırmışlardır. Yüksek sıcaklıklardaki ($800^\circ C$) annealing işleminden sonra, (0002) x-ışını kırınımı pik şiddetinin arttığı ve c-ekseni yönünde örgü sabitinin azaldığı görülmüştür. Ayrıca, yine yüksek sıcaklıklarda oksijen ortamında yapılan tavlama işleminde oksijen boşluklarının azaldığını bulmuşlardır. Annealingden sonra tane büyüklüklerinin (grain size) arttığını AFM ölçümleriyle tespit etmişler ve benzer sonuç, Tüzemen *et al.* (2001) tarafından da bulunmuştur.

Jin *et al.* (2000), $400^\circ C$ de safır üzerine pulsed laser deposition (PLD) metoduyla 50, 200, 300 ve 500 mTorr oksijen basıncı altında ZnO ince filmler büyötmüşler ve oksijen basıncı artarken numunelerin kristalleşmesinde azalma olduğunu görmüşlerdir. Aynı sonuç, Meng *et al.* (1995) tarafından da bulunmuştur. Aksine, Tüzemen *et al.* (2001), reactive sputtering metoduyla silisyum üzerine büyöttükleri ZnO ince filmlerde 10^{-6} Torr basınç ve $750^\circ C$ 'de 30 dakika vakum tavlama sonucunda kristalleşmede

artış olduğunu tespit etmişlerdir. Kristalleşme oksijen basıncının artışıyla azalırken, ultraviyole lüminesansın PL yoğunluğu artmıştır. Bu, ZnO'daki stokiometrinin gelişmesiyle ilgili olmalıdır. Çünkü, oksijen basıncı 300 mTorr'a doğru artarken oksijen boşlukları azalmakta ve Zn boşlukları artmaktadır.

Meng *et al.* (1995); film transmittansının oksijen basıncıyla artmasını, oksijen basıncı artarken ışık kaybına neden olan Rayleigh tipi saçılmanın azalmasıyla açıklamışlardır. Rayleigh tipi saçılma bölüm 2.7'de tanımlandı. Valentini *et al.* (1990), saf argon ve O₂/Ar oranı % 28 iken Lityum (Li) katkılayarak ZnO filmler büyütmüşler ve oksijenin varlığının, filmin optik özelliklerini kontrol etmede önemli bir rol oynadığını bulmuşlardır. Büyütme ortamında oksijenin varlığı filmdeki lityum katkılama oranını artırmaktadır. Li konsantrasyonundaki artış da yapısal değişime neden olmaktadır. Sonder *et al.* (1988), ZnO'ya Bizmut (Bi), Krom (Cr), ve Mangan (Mn) elementlerinin ekerek annealing işlemini incelemişler ve bu elementlerden herhangi birinin ekilmesinin Zn arayer (Zn_i) atomlarının konsantrasyonunu artırdığı, bu arayer atomlarının annealing olduğu sıcaklığında ekilen atom çeşidine bağlı olarak değiştiği sonucuna varmışlardır.

Wang *et al.* (2003), oksijen basıncının ZnO filmleri üzerindeki elektriksel, yapısal ve optik özelliklerini incelemişler ve basıncın artmasıyla ZnO'daki intrinsic stress'in azaldığını 1×10^{-3} Torr basınç altında büyütülen filmlerdeki intrinsic stress'in hemen hemen sıfır olduğunu bulmuşlardır. 5×10^{-4} Torr basınç altında hazırlanan filmlerin görünür bölgede %90'dan fazla transmittansa sahip olduğu ve $4.1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ kadar küçük öz dirence sahip olduklarını hesaplamışlardır. Düşük taban malzemenin sıcaklığı ve ortamdaki enerjik parçacıklar Zn_i oluşum ihtimalini artırmıştır. Ayrıca, yasak enerji aralığı, oksijen basıncının artmasıyla azalmıştır.

ZnO, yüksek sıcaklıklarda çalışabilen yüksek güç transistörlerinde, mavi ve ultraviyole bölgede ışık yayan lazer diyotlar (LD) ile ışık yayan diyotlarda (LED) kullanılmaktadır. ZnO'nun asıl avantajı büyük eksiton bağlanma enerjisine (60meV) sahip olması, bulk ve epitaksiyel olarak büyütülmesidir. ZnO yarıiletkeni Si, GaAs, CdS ve GaN'e göre

radyasyon hasarına karşı çok daha dayanıklıdır. Onu bu özelliği uzay uygulamalarında kullanılır hale getirmiştir (Look 2001). Nicoll (1966), Sıvı azot sıcaklığına yakın sıcaklıklarda ZnO'dan ultraviyole laseri elde etmiştir. Bulk ZnO, örgü parametrelerinin uygunluğu nedeniyle optoelektronik teknolojisinde kullanılan GaN için doğal bir taban malzemedir. ZnO'nun, diğer geniş yasak enerji aralıklı yarıiletkenlerden GaN'e göre üstün özelliklerini şu şekilde sıralayabiliriz;

- a. Yüksek kalitede ZnO, düşük kusur konsantrasyonlu büyütülebilir.
- b. Yüksek kalitede ZnO, homoepitaxial ZnO film büyötmek için değerlidir.
- c. ZnO, oda sıcaklığında bağı eksitondan dolayı çok güçlü mor ışık yayınlayabilir.
- d. ZnO, mor ışık gibi çok net tek renkli ışık yayabilir (Ryu *et al.* 2000).

Çinko arayer atomlarının (Zn_i) sığ donörler olduğı konusu Look *et al.* (1999) tarafından çalışılmış ve yüksek enerjili elektronlarla bombardıman edilen ZnO'da sığ donörler oluştuğunu bulmuşlardır. Zn_i ya da Zn_i ve ilgili bir komplekse atfedilen bu donörler yaklaşık $E_c-30meV$ seviyesine yerleşmiş ve Zn yüzeyinde (0001) oksijen yüzeyinden ($000\bar{1}$) daha fazla oluştuğı görölmüştür. Donör enerjisinin ışınlanmamış numunelerdeki donör enerjilerine yakın bir değerde olduğı ve ZnO'daki sığ doğal donörlerin Zn_i atomları olduğı sonucuna varmışlardır. Zn_i nin sığ donör olduğı görüşü Zang *et al.*(2001) tarafından da teyit edilmiştir. Zang *et al.*(2001)'in çalışmasını şöyle özetleyebiliriz. Zn_i , sığ donördür ve hem Zn-zengin şartlarda hemde oksijen zengin şartlarda oluşum entalpisi düşüktür. Bu nedenle Zn_i kusur konsantrasyonu yüksektir. O_i ve V_{Zn} gibi Zn_i 'nin n-tipi doping etkisini kompanse eden kusurların, Zn_i zengin şartlarda, oluşum (formasyon) enerjileri yüksek olduğundan konsantrasyonları düşüktür. Oba *et al.* (2001), first principle plane-wave pseudopotential metodunu kullanarak n-tipi iletkenlikten çinko arayer ve çinko antisite kusurlarının sorumlu olduğunı belirtmişler, yapılan son çalışmalarda da Zn_i atomlarının sığ donörler olduğunı bildirilmiştir (Look *et al.* in press, Xu *et al.* 2003).

Hidrojenin sığ donörler olduğunu kabul eden Van de Walle (2001), Hidrojenin amfoterik bir kirlilik olması nedeniyle p-tipi yarıiletkenlerde H^+ , n-tipi yarıiletkenlerde H^- olarak davrandığını ve ZnO'da H^+ yük durumunda bulunan bir sığ donör olduğunu ifade etti. Van de Walle'ye göre oksijen boşluğu sığ donör değil bir derin donördü ve yasak enerji aralığında nötr oksijen boşluğunun (V_o^0) yukarıdaki seviyelerde yer alan (+) ve (++) yüklü oksijen boşlukları (V_o^+ , V_o^{++}) vardı. Fermi enerji seviyesi yukarı doğru hareket ettikçe yük geçişi valans bandının 2,7eV yukarıdaki V_o^{++} 'dan V_o^0 'a doğrudan olmaktadır. V_o^+ seviyesi, V_o^{++} ve V_o^0 seviyesinden yukarıda metastable seviyede yer almakta ve negatif enerjili (-U) özellik göstermekteydi.

Tüzemen *et. al.* (2003), sıcaklığa bağlı aldığı Hall ölçülerinden ZnO'daki V_o^{++} 'ın negatif enerjili seviyeye sahip olmasının fiziksel anlamını şu şekilde açıklamıştır. $V_o^{2+/0}$ derin, $V_o^{2+/+}$ sığ seviyelerdir. Bu seviyeler farklı koordinatlara yerleşmişler ve aralarında termal engel (barrier) vardır. V_o^0 seviyesinden V_o^{2+} seviyesine geçiş için termal enerjide dahil toplam enerji 0,85eV'dur. Bu iki seviyenin minimumları arasındaki enerji farkı 0,7eV'tur. V_o^{2+} 'den V_o^0 'a geçiş için gerekli termal enerji 150meV'tur. V_o^{++} seviyesindeki bir elektron n-tipi iletkenliği veren $V_o^+ \rightarrow V_o^{2+}$ sığ geçiş ihtimaline sahip olduğu gibi 150meV'luk termal enerji engelini aşarak V_o^0 seviyesinde geçebilir. V_o^+ seviyesi, V_o^0 seviyesinden daha yüksek enerjili seviyedir ve termodinamik olarak kararlı değildir. Negatif enerjili bir seviyedir.

p-tipi ZnO büyütmek, ışık yayan diyotlar (LED) ve laser diyotlar (LDs) gibi lüminesans cihazları yapmak için önemlidir. Çünkü, bu cihazların temelinde p-n eklemi kullanılmaktadır. Özel telafi mekanizmaları nedeniyle p-ZnO büyütmek zordur; i) Zn_i arayer atomları ya da oksijen boşlukları gibi doğal donörler sığ akseptörleri kompanse eder. ii) V. Grup akseptörler derin seviyelere yerleştiklerinden tuzaklanmış holler ısısal olarak iyonize olamazlar (Kobayashi *et. al.* 1983). Bu güçlüklerle rağmen p-tipi ZnO büyütülebilmektedir. Xiong *et al.* (2002), reactive sputtering metoduyla sabit basınç altında büyütme ortamındaki oksijen oranını değiştirerek p-tipi ZnO büyütülmüştür. Bu, reactive sputtering ve vakum annealing kullanılarak büyütülen ilk p-tipi ZnO'dur. Ryu *et al.*

(2000), tarafından ilk kez p-tipi ZnO, Arsenik (As) katkılayarak pulsed laser ablation metoduyla GaAs substrate üzerine büyütmüşlerdir. Büyütme işlemi 35 mTorr basınç ve %99,999'luk oksijen ortamında 300-450°C sıcaklık aralığında yapılmış, 400 ve 450°C sıcaklıklarında As katkılanarak büyütülen ZnO filmlerin p-tipi olduğu görülmüştür. 10^{17} - 10^{21} atom/cm³ yoğunluğunda As akseptör konsantrasyonu hesaplanmıştır.

Guo *et al.* (2002), LEDs uygulamaları için yeterli taşıyıcı konsantrasyonuna ($4-6 \times 10^{18}$ cm⁻³) ve düşük öz dirence ($2-5 \Omega$ cm) sahip p-tipi ZnO'yu azot (N) katkılayarak pulsed laser reactive deposition büyütmüşlerdir. Yamamoto *et al.* (2001), teorik olarak yaptığı çalışmada co-doping metoduyla p-tipi ZnO'nun büyütülebileceğini önermiştir. ZnO'ya, Li, N ya da As katkılanmanın Madelung enerjisinde artışa neden olduğunu; B, Al, Ga, In ya da F katkılanmanın Madelung enerjisinde bir azalmaya neden olduğunu tespit etmiştir. Co-doping çifti olarak; Ga-reactive donor N-akseptör; Li-akseptör F-reactive donor; As-akseptör Ga reactive donor şeklinde katkılanabileceğini belirtmiştir. Ashrafi *et al.* (2002), yeniden üretilebilir p-tipi ZnO'yu N katkılayarak safır üzerine düşük akseptör konsantrasyonlu olarak büyütmüşler ve büyüttüğü numuneleri termal annealing yaparak akseptör konsantrasyonunun arttığını tespit etmişlerdir.

Bir çok araştırmacı çeşitli metotlar kullanarak p-tipi ZnO'yu büyütülmüşlerdir. Ji *et al.* (2003) tarafından pyrolysis metodu kullanılarak cam üzerine p-ZnO büyütülmüş ve Hall ölçümleriyle hol konsantrasyonunu 2.5×10^{17} cm⁻³ olarak bulmuşlardır. Bang *et al.* (2003), InP üzerine fosfor katkılayarak p-tipi ZnO büyütmüş ve kaynak olarak Zn₃P₂ kullanmış, ZnO filmlere Zn₃P₂ difüze ettikçe filmlerin n-tipinden p-tipine dönüştüğü görülmüştür. Minegishi *et al.* (1997), taşıyıcı hidrojen gazına NH₃ ilave ederek 100Ωcm öz dirençli p-ZnO büyütüştür. Joseph *et al.* (1999), codoping metoduyla Ga ve N katkılayarak hol konsantrasyonu 4×10^{19} cm⁻³ ve öz direnci 2Ωcm olan p-ZnO büyütüştür. Daha sonra Joseph *et al.* (2001), yine codoping metoduyla 0,5Ωcm öz dirence ve 5×10^{19} cm⁻³ hol konsantrasyonuna sahip p-ZnO'yu büyütmeyi başarmıştır. Bu ZnO öncekine göre daha düşük öz dirençli ve daha yüksek hol konsantrasyonuna sahiptir.

Mavi ve ultraviyole laserde kullanılan bulk ZnO tek-kristali, Look *et al.*(1998) tarafından yeni bir vapor-phase transport metodu kullanılarak büyütülmüş ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Bu n-ZnO kristali 2-inch çapındadır. Sıcaklığa bağlı Hall ölçümleri yapılarak 300K'da taşıyıcı konsantrasyonu $6.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ve mobilite $205 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sn}^{-1}$ olarak bulunmuştur. 50K'da pik mobilitesi $2000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sn}^{-1}$ civarında olup daha önce hesaplanan en yüksek değer ile karşılaştırılabilecek büyüklüktedir. Dominant donör konsantrasyonu $1.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ve eksiton enerjisi 60meV'dur. Bu, beklenen hidrojenik değere çok yakındır. Toplam akseptör konsantrasyonu $2.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ den çok daha düşüktür. Bu değerler büyütülen ZnO'nun yüksek kalitede olduğunu gösterir. Fotoluminesans ölçümleride ZnO'nun yüksek kalitede olduğunu doğrulamıştır.

ZnO kristaline farklı elementler katkılayarak elektriksel özelliklerini değiştirmek mümkündür. Örneğin; Al, Ga yada In katkılamak, optik geçirgenliği etkilemeden elektron iletkenliğini artırır; Li katkılamak, öz direnci artırır ve numune ferroelektrik özellik gösterir (Joseph *et al.* 1999); Mn katkılanan ZnO, antiferromagnetik özellik gösterir (Lee *et al.* 2001).

ZnO ile ilk p-n eklemi Ryu *et al.* (2000) tarafından yapıldı. ZnO:Al/ZnO:As/GaAs:Zn şeklinde büyütülen film ekleme yapılan I-V ölçümlerinde p-n eklemi karakterize eden akım rektifikasyonunu gösterdi. Böylece optoelektronikte ZnO'dan yapılacak LED ve Laser Diyotlara (LD) doğru ilk adım atılmış oldu. Herhangi bir katkılama yapmadan büyütme ortamındaki oksijen oranını değiştirerek ZnO'dan p-n eklemi ilk olarak Tüzemen *et al.* (2001) tarafından yapılmış ve aldıkları I-V ölçümleri p-n homoelem karakteristiğini göstermiştir.

ZnO'nun yasak enerji aralığını değiştirme çalışmaları yapılmış ve bu şekilde kuantum çukuru (quantum wells) yapıların yapılması hedeflenmiştir. Iwata *et al.* (2002), ZnO'ya selenyum (Se) katkılayarak yasak enerji aralığını azaltmışlar ve küçük örgü uyumsuzluğu (lattice mismatch) ile yeni bir bandgap kontrol tekniği olabileceğini

önermişlerdir. Ohtomo *et al.* (1998), ZnO'ya Magnezyum (Mg) katkılayarak yüksek kaliteli $Mg_xZn_{1-x}O$ ince filmleri PLD ile büyütmüş ve katkılama oranını değiştirerek yasak enerji aralığını oda sıcaklığında 3,99eV'a kadar artırabilmiştir. Bu artış, elektron tuzaklamaya yeterli bir büyüklüktür. $Mg_xZn_{1-x}O$ filmlerin örgü sabiti de %1 oranında değişmiş x oranı artarken a-ekseni yönünde artma c-ekseni yönünde azalma olmuştur. Santana *et al.* (1999), spray pyrolysis metoduyla cam üzerine $(ZnO)_x(CdO)_{1-x}$ filmleri büyütürerek kristal yapıdaki ve yasak enerji aralığındaki değişimi çalışmışlar yasak enerji aralığının $x=0$ 'dan $x=1$ 'e değişirken CdO'inkinden (2,29eV) ZnO'inkine (3,28eV) doğru arttığını açıklamışlardır. Bizim kalay (Sn) katkılayarak yaptığımız çalışmada, $x=0$ 'dan $x=0.6$ 'ya değişirken oda sıcaklığında yasak enerji aralığı 3,28eV'den 3,45eV'ye doğru artmıştır. Vispute *et al.* (1998), ZnO/GaN heteroeklemler büyütürerek lüminesans özelliklerini araştırmış ve ultraviyole laserlerin yapılabileceğini açıklamışlardır.

Ning *et al.* (2003), ZnO/ $Mg_xZn_{1-x}O$ kuantum çukuru heteroyapılarda eksitonik geçişleri araştırmışlar; eksiton bağlanma enerjisinin kuantum çukuru genişliği ve Mg içeriği ile değiştiğini haber vermişlerdir ve ZnO/ $Mg_{0,36}Zn_{0,64}O$ yapısında genişlik $12,5A^0$ iken 121.1meV değerinde eksiton bağlanma enerjisi elde etmişlerdir. Bagnall *et al.* (1997), molecular beam epitaxy metoduyla safir üzerine büyüttükleri ZnO'dan laser emisyonu elde etmişlerdir. Kawasaki *et al.* (1998), ZnO nanokristallerden elde edilen eksitonik ultraviyole laser emisyonunda tane sınırlarının (grain boundaries) cavity aynaları olarak görev yaptığını açığa çıkarmışlardır.

Kohiki *et al.* (1994), rf magnetron sputtering metoduyla büyüttüğü ZnO'ya hidrojen katkılamanın iletkenliği artırdığını açıkladıktan sonra Vanheusden *et al.* (1995), oksijen boşluğu ve taşıyıcı konsantrasyonu arasındaki orantılı artışı tespit etmiştir. Studenikin *et al.* (2000), spray pyrolysis tekniği ile büyüttüğü ZnO filmlerde ışık altındaki iletkenliğin karanlık iletkenliğinden birkaç mertebe daha büyük olduğunu ve bu filmlerin hidrojen ortamında tavllanmasıyla karanlık iletkenliğinin birkaç mertebe artış gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Xiong *et al.* (2003), azot katkılayarak reactive sputtering metoduyla

büyüttüğü ZnO'nun ışık altında p-tipi karanlıkta n-tipi özellik gösterdiğini Hall etkisi ölçümleriyle gözlemlemişlerdir. Optoelektronikte önemli bir aday materyal olan ZnO'nun kusur merkezleri üzerindeki araştırmalar bugün güncel olarak devam etmektedir.

Bu çalışma, ZnO tek kristali ve değişik oksijen oranlarında reactive sputtering metoduyla safır üzerine büyütülen ZnO kristalleri ve azot katkılanmış ZnO kristalinin optik özellikleri ile reactive sputtering metoduyla silisyum üzerine büyütülen ZnO kristallerinin optik ve elektriksel özelliklerine kusurların etkisi ile Spray pyrolysis tekniği kullanılarak mikroskop camları üzerine büyütülen $Zn_{1-x}Sn_xO$ kristallerinin yapısal ve optik özelliklerinin incelenmesi üzerinedir. Bu tezin, birinci bölümünde genel bir giriş ve literatür taraması, ikinci bölümünde yarıiletkenlerde kusur çeşitleri optik soğurma, yasak enerji aralığını etkileyen faktörler, kirlilik soğurması, eksitonlar, kuantum çukuru yapılar, Hall olayı ve fotoiletkenlik hakkında geniş teorik açıklamalara yer verilmiştir. Üçüncü bölümde, alınacak ölçümlerde kullanılan numunelerin büyütme teknikleri, numunelerin hazırlanması ve ölçümlerin alınmasında kullanılan deney sistemi ve yöntemler hakkında bilgi verilmiştir. Dördüncü bölümde, bu çalışmada elde edilen soğurma, fotoiletkenlik ve Hall sonuçları ve x-ışını kırınımı ve bu sonuçların detaylı olarak tartışılması, beşinci bölümde elde edilen sonuçlar, Son bölümde ise yararlanılan kaynaklar verilmiştir.

Doktora tezi olarak sunduğum bu çalışmanın önemi; mavi ve ultraviyole LED ve laser yapımında ZnO'nun kullanılabilmesi için gerekli olan p tipi ZnO ve yasak enerji aralığının artırılması özelliklerinin deneysel olarak elde edilmesi ve bu özelliklere kusur merkezlerinin etkisinin inceleniyor olmasıdır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Katılarda Kusur Çeşitleri: Elektriksel ve Optik Bakımdan Önemi

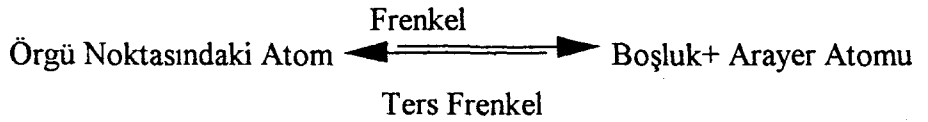
Kristal büyütme esnasında termodinamik nedenlerden dolayı kusur oluşması kaçınılmazdır. Bu bölümde, kristalde oluşan kusurlar üzerinde durulacaktır.

Blakemore, kusurların sınıflandırmasını yapmıştır. Buna göre kusurlar, Fiziksel (Tabii) Kusurlar (Dahili) ve Kimyasal kusurlar (Harici) olmak üzere ikiye ayrılabilir. Tabii kusurlar, kristalin kendi atomları arasında meydana gelen düzensizlikten oluşur. Kimyasal kusurlar ise kristale dışarıdan isteyerek ya da kendiliğinden karışan yabancı atomlardır. Kusur sınıflandırmasını şekil 2.1'deki gibi özetleyebiliriz.

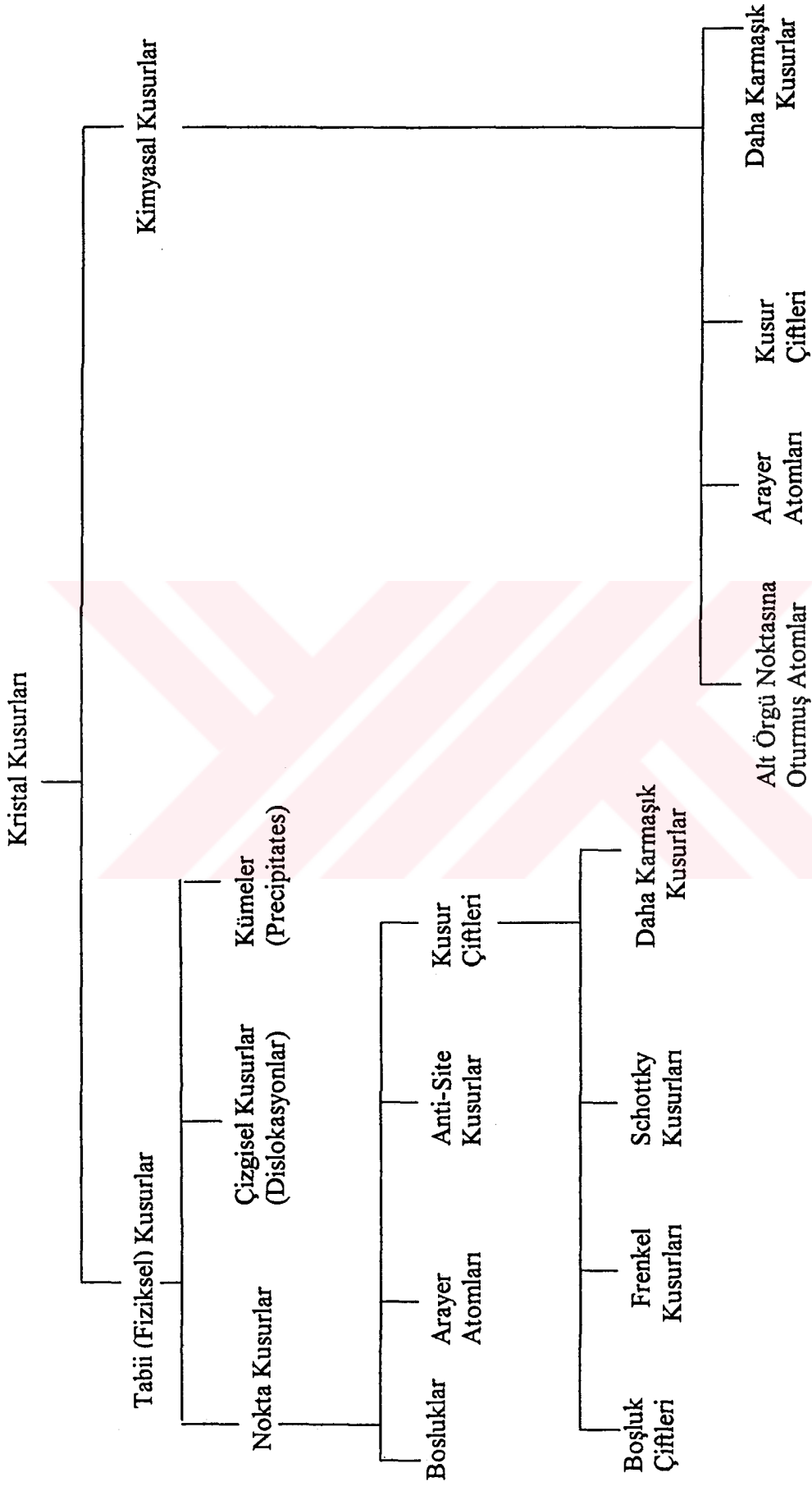
2.1.1. Tabii Noktasal Kusurlar

2.1.1.1. Boşluklar

Boşluklar, genellikle çok yüksek sıcaklıklarda kristalin kendi atomlarının örgü noktasından çıkmasıyla meydana gelir. Böylece, bir boşluk ve bir arayer atomu oluşur. Buna Frenkel reaksiyonu denir. Boşluklar V_o , V_{As} , V_{Ga} , V_{Zn} şeklinde gösterilir. Ters Frenkel reaksiyonu ile bertaraf edilebilir ve bu işleme annealing işlemi denir.



Frenkel reaksiyonu ile atom bulunduğu örgü noktasından çıkar ve bir boşluk ile bir arayer atomu oluşur. Ters Frenkel reaksiyonunda ise arayer atomu boşluğa dönerek boşlukları ortadan kaldırır.



Şekil 2.1. Kristal Yapılarda Oluşabilecek Kusur Çeşitleri

Kristal örgü sisteminde kusur oluşumunu termodinamik açıdan inceleyebiliriz. N tane örgü noktası sayısı olan bir kristalde n tane boşluk bulunsun. Entropi, sistemin kaç tane konfigürasyona sahip olabileceğinin bir ölçüsü olup, boşluklardan dolayı ΔS kadar artmışsa;

$$\Delta S = k_0 \text{Ln} \left[\frac{N!}{(N-n)!n!} \right] \quad (2.1)$$

şeklinde yazılabilir. Stirling yaklaşımını kullanarak boşluklardan dolayı serbest enerjideki değişim;

$$\Delta F = nE - T\Delta S = nE - k_0 T [N \text{Ln}(N) - (N-n) \text{Ln}(N-n) - n \text{Ln}(n)] \quad (2.2)$$

yazılabilir. Serbest enerjideki en mümkün değişim minimum enerji değişimi olacaktır yani, termodinamik olarak en mümkün durum;

$$\frac{\partial(\Delta F)}{\partial n} = 0 \quad (2.3)$$

olmalıdır. (2.3) eşitliğinden

$$n = (N-n) \exp \left[\frac{-E}{k_0 T} \right] \quad (2.4)$$

olarak elde edilir. Bulduğumuz bu (2.4) eşitliği herhangi bir T sıcaklığındaki kusur yoğunluğudur. (2.4) eşitliğindeki (N-n) örgüye oturmuş atom sayısı, E ise bir boşluğun oluşum enerjisidir.

2.1.1.2. Arayer Atomları

Kristalde örgü noktasındaki atomların yerlerinden çıkarak kristal içinde herhangi bir arayere yerleşmesiyle oluşur. ZnO'daki arayere yerleşmiş Çinko atomu yada Oksijen atomu buna bir örnektir (Lee *et al.* 2001). Zn_i ve O_i ile gösterilir. Burada i, arayer atomu anlamına gelir.

2.1.1.3. Ters-yer Kusurları

Bu çeşit kusurlar bileşik kristallerde meydana gelir. Bir kristal A ve B atomlarından meydana gelmiş olsun; A atomunun alt örgüsüne B atomunun oturması ya da B atomunun alt örgüsüne A atomunun oturması durumuna ters-yer kusuru denir. Bu kusur, AB veya BA şeklinde gösterilir. Ters-yer kusuru ZnO'da Zn_o veya O_{Zn} şeklinde olabilir.

2.1.1.4. Kusur Çiftleri

Bunların en önemlisi Di-Vacancy (V-V) kusurdur. İki boşluk elektron tuzakladığında oluşur.

2.1.1.5. Frenkel Kusuru

Bu kusur, bir boşlukla bir arayer atomunun meydana getirdiği kusur çiftidir. Genelde iyonik kristallerde olur. Örgü noktasından çıkan bir arayer atomu ile onun bıraktığı boşluktur. ZnO kristalinde V_o-O_i kusuru örnek verilebilir.

2.1.1.6. Schottky Kusuru

İki arayer atomunun bağ oluşturması sonucunda meydana gelen kusurdur. Örneğin, $Zn_i - Zn_i$ kusuru gibi.

2.1.2. Dislokasyonlar

Kristal yapıda çizgisel olarak meydana gelen dislokasyonlar, örgü içerisinde oldukça uzun atomik boyutlarda ortaya çıkarlar ve kristalin mekanik özelliklerinde çok önemli değişikliklere yolaçarlar. Dislokasyonlar kristal yapı içerisinde yapının zayıflık merkezleri olarak bilinirler. Dislokasyonlar nedeniyle bir kristalin kırılabilirliği 10^4 katı

kadar artabilir. Bu yüzden özellikle materyal hazırlanmasında dislokasyonların varlığının ve yoğunluklarının bilinmesi büyük önem taşır. Dislokasyon, basit şekli ile, kristal yapı içerisinde konumlarını değiştirmiş atomların oluşturduğu bir çizgi olarak düşünülebilir. Dislokasyonların kristal içerisinde ortaya çıktığı bölgeler kristalin ideal halindeki bölgelere göre daha yüksek enerjili bölgelerdir ve bu yüzden yüksek enerjili bölgeler olarak tanımlanırlar. İdeal ve dislokasyon içeren kristaller enerjileri açısından karşılaştırıldıklarında, bu şekilde bir kusur ile oluşan kristalin entropisinin, ideal kristalin entropisinden daha büyük olduğu görülür.

Üzerinde hiçbir etki olmaksızın oluşturulan kristaller bile cm^2 başına 10^3 dislokasyon içerebilir. Oldukça yüksek oranda deforme edilmiş bir kristal yapıda bu büyüklük 10^{12} 'ye kadar yükselebilir. Kristallerde dislokasyon türü yapı bozukluklarının gözlenmesi ve özelliklerinin ortaya çıkarılması Transmission Elektron Mikroskobu (TEM) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile kolayca yapılabilmektedir.

Dislokasyonlar, kristalin özelliklerini doğrudan etkileyen kusurlardandır. Dislokasyonlar nokta kusurları doğrudan etkiler. Bu etkileşimde dislokasyonların zor alanlarının etkisiyle bazı kusurlar dislokasyonlara doğru yönelir ve dislokasyonların etrafında yoğunlaşır. Mesela, GaAs'da EL2 kusurunun dislokasyonlar civarında çok yoğun olduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda GaAs'daki As arayer atomları dislokasyonların zor alanları tarafından sürüklenerek Arsenik precipitate denen yaklaşık $1000\text{\AA}$ genişliğinde Arsenik yığınlarını oluşturur. Ayrıca, dislokasyonlar boyunca bir nokta kusurun difüzyonu kristalin kendi içindeki normal difüzyonundan 100 kez daha büyük olabilir.

Bir kristal yapı içerisindeki dislokasyonların oluşum özellikleri ve cinsi Burgers vektörü ile tanımlanır. Burgers vektörü dislokasyon çizgisine dik ya da paralel olabilir. Burgers vektörünün dislokasyon çizgisine paralel olduğu dislokasyon türleri vida tipi, dik olduğu dislokasyon türleri de kenar tipi dislokasyonlar olarak tanımlanırlar.

Dislokasyonların bulunduğu yerde zor alanı meydana gelir. Dar bölgede yüksek zor alanı, geniş bölgede zayıf zor alanı oluşur. Dislokasyonlar boyunca bir zor gradyenti vardır. Bu, dislokasyonların zor bölgesine difüze olmasını sağlar. Katkı atomlarının dislokasyonlar boyunca toplanması dekorasyon diye adlandırılır.

GaAs'da bu dekorasyon tabii nokta kusurlar tarafından sağlanır ve dislokasyonlar boyunca bazı tabii kusurlar yoğun bir şekilde meydana gelir. Yine bu yollarda GaAs'da dislokasyonlar incelenebilir. Kristal yapı içinde hem nokta kusurlar hem de dislokasyonlar için zor alanı vardır. Zor alanı dislokasyonlar için $\frac{1}{r^2}$ ile nokta kusurlar

için $\frac{1}{r^3}$ ile değişir. Bu nedenle nokta kusurların zor alanı uzak mesafelere gidemez.

Dislokasyonların zor alanı daha uzak mesafelere kadar etkisini gösterir (Durlu 1992).

2.1.3. Kümeler

Bu kusur, dislokasyonların zor alanı nedeniyle difüze olup kümeleşen arayer atomları ile meydana gelir. GaAs'da As kümeleri, InP'da P kümeleri çok rastlanan durumdur. GaAs'daki As kümelerinin büyüklüğü $2000\text{\AA}$ 'dur. Bu küme 10^7 tane As içerir. Bunlar genellikle dislokasyonlar civarında yer almaktadır.

2.1.4. Kimyasal Kusurlar

Kristal yapı içerisine dışarıdan isteyerek yada elde olmayan nedenlerle karışan yabancı atomlardır. Bu kusurlara örnek ZnO'i p-tipi yapmak için katılan Ga ve N atomlarıdır (Nakahara *et al.* 2002). Bu atomlar, isteyerek katılan yabancı atomlardır. Kendiliğinden karışan kusurlara örnek ise, Hidrojen (H) atomlarıdır (Van de Walle 2001). Bunlar, gerek saf malzemelerden gerek büyütme aygıtından elde olmayan sebeplerle karışır.

Yabancı kusur atomları kristale karıştığında, örgü noktalarındaki atomların alt örgüsüne yerleşirse, bu kusurlara substitutional kusurlar denir. Şayet ara yere yerleşirse, bunada

arayer (interstitial) kusurlar denir. Ayrıca bu iki kusur atomları kendi aralarında kusur oluşturabilir.

2.2. Nokta Kusur Oluşturma Metotları

2.2.1. Büyütme ve Hazırlama Esnasında

Büyütme esnasında katkı kusurlu kristal oluşur. Potadan yada büyütme ortamından yabancı atomlar karışabilir. Ayrıca, katkı atomları katarak kimyasal kusur oluşturulabilir. Bu işlem, belirli bir amaca göre yapılır. Büyütülen n-tipi kristale omik kontak yapmak için n^+ yapılır. Bu da n-tipi bölgede kusur oluşturur.

2.2.2. Termal ve Termokimyasal İşlemler

Bu kusur oluşturma işlemleri bildiğimiz ani soğutma (quenching) ve yavaş soğutma (annealing) işlemleridir. Kristalde kusur oluşturmak için genellikle ani soğutma işlemi yapılır. Yarıiletkenin ısı iletimi zayıf olduğundan numune aniden soğutulursa, kristalin dışı erken soğuyacağından iç kısımlara zor uygular. Buda kristalde kusur oluşmasına neden olur.

Yavaş soğutma (annealing) işlemi, kusurları ortadan kaldırmak için kullanılır. Soğutma işlemi yavaş tutularak kristalin her saniye termal dengede olduğu kabul edilir. Bu işlem yapılırsa kristalde daha düşük konsantrasyonlarda noktasal kusur ve dislokasyon elde edilebilir.

2.2.3. İrradyasyon ve İyon Ekme

Yüksek enerjili parçacıklarla kristalin bombardıman edilmesi işlemidir. Bu işlem, kristal içinde büyük ölçüde boşluk ve arayer atomları meydana gelmesine neden olur. Bu

esnada kristali sürekli olarak soğutmalıyız. Aksi takdirde boşluklar arayer atomlarını tuzaklayabilir ve kusurlar ortadan kalkabilir. Si'un termal nötronlarla ışınlaması irradasyon işlemine bir örnektir. Si'a gönderilen termal nötronlar çekirdeğe kadar gelir ve nükleer reaksiyona girerek Si atomlarını P atomlarına dönüştürür. Böylece kimyasal kusur oluşur. Si kristalindeki P atomları donör görevi görür ve kristal n-tipine dönüşür. Ayrıca GaN ve ZnO gibi yarıiletkenler elektronlarla bombardıman yapılarak fiziksel kusurlar oluşturulabilir (Look 2001). Yine irradasyonla iyon hızlandırılarak kristal katkılanır. Örneğin, GaAs'a Si yada Te ekmek gibi. Hızlandırılan iyonların belirli bir nüfuz derinliği vardır. Bu derinlikte iyonlar ekilmiş olur. Bu işlem, yarıiletken teknolojisinde entegre devre oluşturmak için kullanılır. MESFET teknolojisinde de çok sık kullanılan bir tekniktir.

2.2.4. Plastik Deformasyon

Plastik deformasyon yoluyla da kusur oluşturulabilir. Numunenin kristal yapısını bozmayacak şekilde zor uygularsak kusurlar meydana getirilir. Plastik deformasyon işlemleri dislokasyonların hareketine ve çoğalmasına neden olur. Bu da dislokasyonların etki alanı nedeniyle yığınlar ve kümeleri artırır.

2.3. Nokta Kusurların Yapısı

2.3.1. Geometrik Yapı

Geometrik yapıdan kristaldeki kusurun atomik yapısını anlıyoruz. Örneğin, GaAs' daki EL2 kusuru As anti-site mi? ya da Si kusuru GaAs'ın kristal yapısı içinde nereye yerleşmiştir? sorularının cevabı kusurun geometrik yapısını verir. Kusurun geometrik yapısı onun anlaşılması açısından çok önemlidir. Simetrisinin ortaya çıkarılması yani çevresinde hangi atomların olduğunun bilinmesi elektronik yapının anlaşılmasına yardım eder. Geometrik yapının anlaşılması için kullanılan teknikler; Elektron Paramagnetik Rezonans (EPR), Magnetik Alan ve Stress Splitting deneyleridir.

2.3.2. Dinamik Yapı

Örgüdeki atomların titreşiminden fononlar oluşur. Bu esnek dalgalar, iki atomlu kristallerde optik ve akustik olmak üzere iki moddur. Kristal yapıda kusur varsa, bu titreşim modları optik ve akustik modların dışında veya optik ve akustik modları ayıran yasak bölgede meydana gelir. Birinci Brillouin bölgesinde optik ve akustik modların arasında yasak bölge vardır. Kristale kusur karışırsa, bu modlar ilk modun dışına düşer ve yeni titreşim modları oluşur. Başka bir deyişle, bir çizgi boyunca yerleşmiş atomları düşünelim. Katkısız bir yapıda kristalin kendi atomları vardır ve atomların titreşimleri nedeniyle fononlar oluşur. Kusur olarak yabancı bir atom örgü noktasına yerleşirse, örgünün titreşim frekansı farklı olur. Bu yeni titreşim modlarından dolayı kristalin dinamik modları değişir. Buna kusurun dinamik yapısı denir. Ayrıca, kusurlar örgü ile etkileşerek fonon soğurması yada fonon yayınlanması olur. Buna, örgünün durulması (lattice relaxation) denir. Dinamik yapıyı incelemek için “Local Vibrational Modes” (LVM) tekniği kullanılır. Örneğin bu teknik GaAs’da C ve O atomlarını incelemek için çok iyi şekilde kullanılmaktadır. LVM tekniğinin esası optik soğurmadır. Bu soğurma uzak infrared bölgeye düşer.

Local Vibrational Modes(LVM) tekniğinde, kusur atomunun titreşim frekansına eşit frekanslı bir dalga gönderilir. Bu dalga uzak infrared bölgesindendir ve kristal tarafından soğurulursa, Local Vibrational Mode’lar ortaya çıkarılır. LVM, kusurun kütlesine bağlıdır. Kusurun kütlesi küçükse, frekans artar; büyükse, frekans azalır. Titreşimden kusurun kütlesi bulunabilir. LVM metodu, kristalin kendi atomlarından küçük kütleli kusurları incelemek için kullanılır.

2.3.3. Elektronik Yapı

Kusursuz bir kristalde örgü tamamen periyodiktir ve bu örgüde elektronların hareketi Bloch fonksiyonu ile temsil edilir. Bloch fonksiyonu,

$$\Psi(k, r) = U(k, r) \exp(ik \cdot r) \quad (2.5)$$

şeklinde yazılır. Mükemmel bir kristalin band yapısında; valans bandı, iletkenlik bandı ve bu iki band arasında yasak band aralığı vardır. Kusur ihtiva eden kristalde, bu yasak band aralığında yeni enerji seviyeleri meydana gelir. Oluşan bu yeni enerji seviyeleri şekil 2.2’de gösterilmiştir ve yarıiletkenin optik ve elektriksel özelliklerini kontrol eder. Bu enerji seviyeleri derin veya sığ olabilir; Kusur seviyeleri, band kenarlarından 0.1 eV’den daha büyük enerjilerde oluşursa derin seviyeler 1-100meV aralığında olursa sığ seviyelerdir. Elektron ve hol tuzakları olarak da adlandırılan bu seviyelerin fiziksel özellikleri; Derin Seviye Geçiş Spektroskopisi (Deep Level Transient Spectroscopy; DLTS), Fotoluminesans (Photoluminescence; PL), Optik Soğurma (Optical Absorption), Hall Olayı (Hall Effect) ve Termal Olarak Uyarılmış Akım ve Kapasitans (Termally Stimulated Current and Capacitance) teknikleri ile incelenebilir.

2.4. Metastable Seviyenin Fiziksel Anlamı

Negatif enerjili seviyenin fiziksel olarak ne anlama geldiğini, termodinamik açıdan, inceleyebiliriz. T sıcaklığında E_1 enerji haline sahip bir sistemi ele alalım. Bu sistemin bölüşüm fonksiyonu

$$Z = \sum_i e^{-E_i/kT} \quad (2.6)$$

ile verilir. Herhangi bir E_1 enerjisine sahip olma ihtimali,

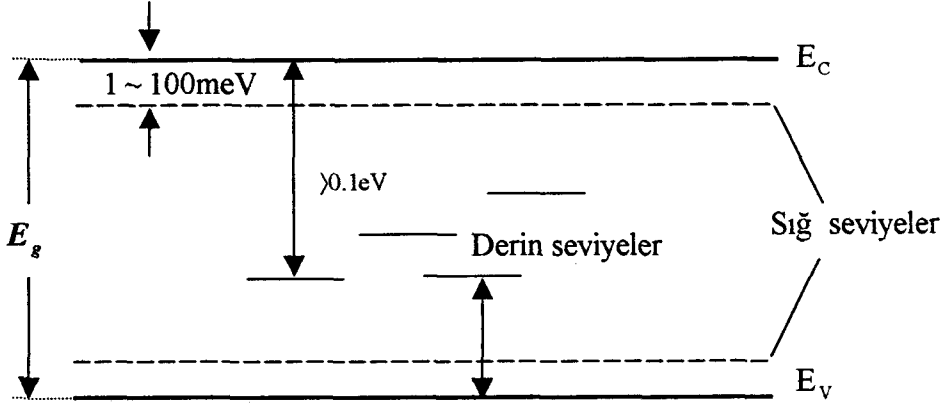
$$P = \frac{e^{-E_1/kT}}{Z} \quad (2.7)$$

ile verilir. Termodinamikte sıcaklığın tanımı,

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_N \quad (2.8)$$

dir. Burada; S, Entropi; U, Sistemin toplam enerjisi; N, parçacık sayısı olarak verilir. Sistem N parçacıktan oluşsun ve her parçacığın 0 (Temel hal) ve E (Uyarılmış hal) enerji seviyelerinde bulunabildiğini düşünelim. Sistemin bölüşüm fonksiyonunu bu iki hal için yazacak olursak (2.6) eşitliğini kullanarak,

$$Z = e^0 + e^{-E/kT} = 1 + e^{-E/kT} \quad (2.9)$$



Şekil 2.2. Kusur içeren bir yarıiletkenin yasak enerji aralığında oluşan yeni enerji seviyeleri

yazabiliriz. Ortalama enerji $\langle E \rangle$ ifadesi,

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_i E_i e^{-E_i/kT}}{Z} \quad (2.10)$$

eşitliği ile verilir. Bu sistem için ortalama enerjiyi yazarsak,

$$\langle E \rangle = E \frac{e^{-E/kT}}{1 + e^{-E/kT}} = E \frac{1}{1 + e^{E/kT}} \quad (2.11)$$

elde edilir. (2.11) eşitliği N parçacıktan oluşmuş sistem için tekrar yazılacak olursa,

$$U = \frac{NE}{1 + e^{E/kT}} \quad (2.12)$$

olur. Böyle bir sistemin entropisini bulmaya çalışalım. Entropi eşitliği,

$$S = \int_0^u \frac{dU}{T} \quad (2.13)$$

şeklinde yazılabilir. (2.13) eşitliğini çözdüğümüzde,

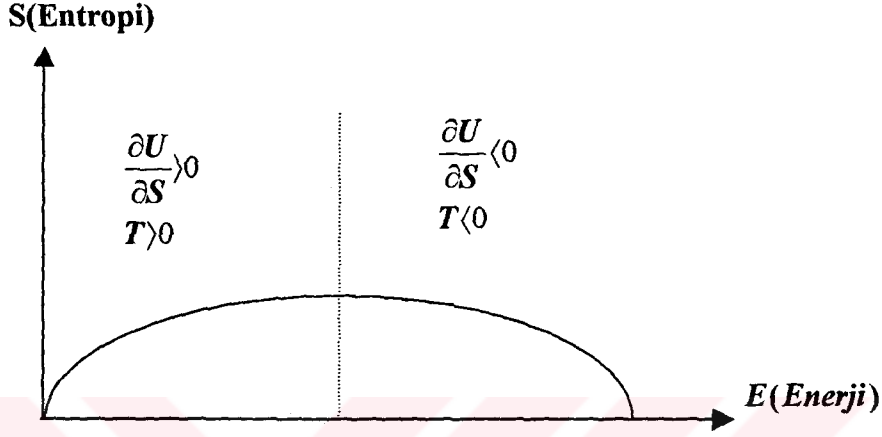
$$S(T) = kN \left\{ \frac{E/T}{e^{E/kT} + 1} + \ln(1 + e^{-E/kT}) \right\} \quad (2.14)$$

elde edilir. (2.14) eşitliğinin enerjiye göre grafiği şekil 2.3'te görülmektedir. Şekil 2.3'ün sağ tarafı termodinamikte negatif sıcaklıklı enerji hallerine karşılık gelir. Bu özelliğin fiziksel anlamı üzerinde durabiliriz. E_i 'de bulunma ihtimali eşitlik (2.7) ile verilir. 0 ve E enerjili hallerini ele alalım. Temel (alt) enerji seviyesinde bulunma ihtimali,

$$P(0) = \frac{1}{Z} \quad (2.15)$$

olur. E enerjili durumda bulunma ihtimali,

$$P(E) = \frac{e^{-E/kT}}{Z} \quad (2.16)$$



Şekil 2.3. Entropinin Enerjiye bağlı değişimi

olarak bulunur.

$$\frac{P_{\text{üst}}}{P_{\text{alt}}} = e^{-E/kT} \quad (2.17)$$

elde edilir. Sıcaklığın negatif olduğu durumdaki üst enerji seviyesine *Metastable seviye* denir. Fiziksel olarak, $\frac{\partial U}{\partial S} < 0$ şartının sağlanması durumunda; parçacığın üst enerji seviyesinde bulunma ihtimali alt enerji seviyesinde bulunma ihtimalinden daha büyüktür. Bu enerji durumlarına sahip kusurların negatif $-U$ davranışına sahip olduğu da ifade edilir.

2.5. Nokta Kusurlar ve Stokiyometri

Nokta kusurlar malzemenin stokiyometrisinin değişmesiyle ortaya çıkar. Bir AB bileşik kristalinin x konsantrasyonunda A atomu boşluğu varsa bu bileşik kristal $A_{1-x}B$ şeklinde yazılır. A atomu ve B atomu sayısı eşitse bu kristal stokiyometrik

(stoichiometric) kristaldir. $A_{1-x}B$ ise stokiyometriden sapmış (non-stoichiometric) kristal olup, A atomları bakımından fakir B atomları bakımından zengindir. Pratikte $A=B$ durumu söz konusu olmayıp bu atomlardan birisi sayıca ya zengin yada fakirdir. Stokiyometri kusur konsantrasyonunu ve yarıiletkenin tipini belirleyen bir faktördür. Örneğin; ZnO'da oksijen boşlukları (V_o), yarıiletkenin n-tipi olmasının nedeni olarak gösterilir (Tüzemen *et al.* 2003). Diğer bir örnek; $Zn_{1-x}Sn_xO$ 'dur. Burada Sn oranının değiştirilmesiyle kristalin band aralığı kontrol edilir. Bu özellik, optoelektronik uygulamalarda kuantum çukuru (quantum wells) hetero-eklemleri yapmakta kullanılır. Ayrıca, katkı atomlarının oranını değiştirerek yarıiletkenin band yapısını da değiştirmek mümkündür. AlGaAs alaşımında Al oranını artırarak alaşımın direk bant aralığı indirek bant aralığına dönüştürülebilir.

2.6. Difüzyon Mekanizmaları

Nokta kusurlar katılarda atomik difüzyonu kontrol eder. Nokta kusurlar nedeniyle en çok rastlanılan difüzyon mekanizmalarını şöyle sıralayabiliriz.

2.6.1. Boşluk Difüzyonu

Atomlar komşu boşluklara atlayarak difüze olurlar. Kristalin kendi atomları difüze oluyorsa self difüzyon, kirlilik atomları difüze oluyorsa alt örgü kirlilik (substitutional impurity) difüzyonu olur. Bu olayın gerçekleşmesi için, (göç entalpisi + boşluk oluşum entalpisi) şeklinde bir enerjiye (aktivasyon enerjisi) ihtiyaç vardır.

2.6.2. Arayer Atomu Difüzyonu

Bu difüzyon mekanizmasında arayer atomu başka bir arayere atlayarak difüze olur. Burada aktivasyon enerjisi basitçe göç entalpisine eşittir. Arayer atomları genellikle bu yolla difüze olurlar. Büyük arayer atomları için genellikle başka bir mekanizma

geçerlidir. Bu durumda arayer atomları örgü atomlarıyla yer değiştirir daha sonra tekrar arayere başka bir pozisyona geçerek difüze olurlar.

2.7. Optik Sabitler

Bir ortamın yüzeyine yüzey normali ile açı yapacak şekilde gelen ışığın bir kısmı yansır diğer kısmı kırılarak bu ortama geçer. Ortamla etkileşen ışık saçılma ve soğurma olaylarından sonra arka yüzeyinden de yansıma ve kırılmaya uğrar ve bu ortamı terkeder. Bu kesimde ışığın özelliklerini ve ortamla etkileşimini tanımlayan kavramlar üzerinde duracağız.

Yansıma; Bir yüzeye gelen ışık dalgalarının yansıma kanunlarına uyarak geldiği ortama tekrar dönmesine denir. Yansıma sabiti (R) ile gösterilir. Yansıma katsayısı bir yüzeyden yansıyan ışığın gücünün yüzeye gelen ışığın gücüne oranı olarak ifade edilir.

Geçme; Ortamı geçen ışık miktarının ortama gelen ışık miktarına oranı olarak tanımlanabilir. Ortamda soğurma ve saçılma yoksa,

$$R + T = 1 \quad (2.18)$$

yazılabilir. Yansıma ve Geçme katsayılarıyla ilgili olarak kesim 2.9'da daha ayrıntılı bilgi verilecektir.

Kırılma; Bir ortamın yüzeyine gelen ışığın yön ve doğrultu değiştirerek yoluna devam etmesidir. Kırılmaya uğrayan ışık Snell yasasına uyar yani, hızın değişmesine karşın frekans sabit kalır. Bir ortamda ışığın yayılması kırılma indisi (n) ile tanımlanır. Ortamın kırılma indisi, ışığın boşluktaki hızının bu ortamdaki hızına oranıdır ve

$$n = \frac{c}{v} \quad (2.19)$$

olarak ifade edilir ($c \approx 3.10^8 \text{ m/sn}$). Kırılma indisi ışığın frekansına bağlıdır. Bu özellik ayrılma (dispersion) olarak adlandırılır.

Soğurma; Bir ortamda ilerleyen ışığın frekansı ortamdaki atomları uyarmaya kuantum mekaniksel olarak yeterli ise; Bu durumda, gelen ışığın miktarında azalma olur. Bu olaya soğurma denir. Soğurma nicel olarak soğurma sabiti α ile gösterilir. Ortamın ışığı geçirmesi soğurmayla ilgilidir. Soğurulmayan ışık ortamdan geçerek yoluna devam eder. Numunelerdeki renklenmelerde bu olayla ilgilidir. Bu konu üzerinde ileriki bölümlerde ayrıntılı olarak durulacaktır.

Lüminesans; Lüminesans bir bakıma soğurma olayının tersidir. Bir foton soğuran atom uyarılmış duruma geçer, sonra relaksasyona uğrar. Sonuçta, bir foton yayınlayarak (emission) temel hale döner. Yayımlanan fotonun enerjisi soğurulan fotonun enerjisinden daha küçüktür. Bu, Stokes kayması (Stokes Shift) olarak adlandırılır. Burada yayınlanan ışığın şiddetinin gelen ışığın şiddetine oranı önemli bir faktör olup kuantum verimi; Q olarak tanımlanır.

Saçılma; Işığın ortamla etkileşmesiyle yönünü bazen de frekansını değiştirmesi olayıdır. Saçılmadan sonra toplam foton sayısı değişmez ancak aynı yönde giden fotonların sayısı değişir. Saçılan ışığın frekansı değişmiyorsa elastik (elastic) saçılma, frekansı değişiyorsa elastik olmayan (inelastic) saçılma olur. Saçılmaya ortamın homojen olmaması, kusurlar ve kirlilikler sebep olabilir. Saçılma, soğurma olayındaki gibi ışık şiddetinde eksponansiyel olarak azalmaya neden olur.

$$I(z) = I_0 \exp(-N\sigma_s z) \quad (2.20)$$

N , birim hacimdeki saçılma merkezlerinin sayısı ve σ_s saçılma merkezinin saçılma tesir kesitidir. Soğurma sabiti $\alpha \equiv N\sigma_s$ dir.

Saçılma merkezinin boyutu gelen ışığın dalga boyundan çok küçükse bu saçılma Rayleigh saçılması olarak adlandırılır. Bu durumda saçılma tesir kesiti şöyle yazılabilir;

$$\sigma_s(\lambda) \propto \frac{1}{\lambda^4} \quad (2.21)$$

Rayleigh saçılma kanunu homojen olmayan numunenin kısa dalga boylu ışığı daha kuvvetli saçacağını söyler.

Optik Yoğunluk; Işığın soğurulması optik yoğunluk (Absorbans) terimiyle de ifade edilebilir. Absorbansı,

$$\text{O.D.} := -\log\left(\frac{I(l)}{I_0}\right) \quad (2.22)$$

olarak yazabiliriz. Burada l numunenin uzunluğudur. Görüldüğü gibi optik yoğunluk soğurma sabiti α ile doğrudan ilgilidir. Optik yoğunluğu,

$$\text{O.D.} = \frac{\alpha l}{\ln_e 10} = 0.434\alpha l \quad (2.23)$$

şeklinde düzenleyebiliriz.

2.7.1. Kompleks Kırılma İndisi ve Dielektrik Sabiti

Bir ortamda ışığın soğurulması ve kırılması bir tek nicelik olan kompleks kırılma indisiyle tanımlanabilir ve $\tilde{n}$ ile gösterilir.

$$\tilde{n} = n + i\kappa \quad (2.24)$$

(2.24) eşitliğinin reel kısmı (n), eşitlik (2.19) ile verilen normal kırılma indisiyle aynıdır. Sanal kısmı (κ), sönme sabiti (extinction coefficient) olarak adlandırılır ve soğurma sabiti α ile doğrudan ilgilidir. Sönme sabiti (κ) ve soğurma sabiti α arasındaki ilişki, elektromagnetik düzlem dalganın bir ortamda yayılması düşünülerek türetilir. z -yönünde ilerleyen bir elektromagnetik dalganın elektrik alan bileşeni zaman ve konuma bağlı olarak şöyle yazılabilir;

$$\epsilon(z, t) = \epsilon_0 e^{i(kz - \omega t)} \quad (2.25)$$

(2.25) eşitliğinde k , dalga vektörü; ω , açısal frekans; $|\epsilon_0|$, $z = 0$ 'daki genliktir. Soğurmanın olmadığı ortamda kırılma indisi n ile ışığın boş uzaydaki dalga boyu (λ), dalga vektörü (k) ve açısal frekans (ω) arasındaki bağıntı;

$$k = \frac{2\pi}{(\lambda/n)} = \frac{n\omega}{c} \quad (2.26)$$

şeklinde yazılabilir. (2.26) eşitliğini soğurmanın olduğu bir ortam için genelleştirir ve böylece (2.27) eşitliğini elde ederiz.

$$k = \tilde{n} \frac{\omega}{c} = (n + i\kappa) \frac{\omega}{c} \quad (2.27)$$

(2.26) eşitliğini, (2.25) eşitliğinde yerine yazarak;

$$\epsilon(z, t) = \epsilon_0 e^{i(\omega \tilde{n} z / c - \omega t)} = \epsilon_0 e^{-\kappa \omega z / c} e^{i(\omega n z / c - \omega t)} \quad (2.28)$$

elde edilir. Bu eşitlikten, sönme sabiti (κ) sıfırdan farklı olduğunda bir ortamdaki dalganın eksponansiyel olarak azaldığı görülür. (2.24) eşitliğinin gerçek kısmı dalga cephesinin faz hızını gösterir.

Işığın optik yoğunluğu elektrik alanın karesiyle ($I \propto \epsilon \epsilon^*$) orantılıdır. Böylece optik yoğunluğun $2(\kappa \omega / c)$ sabiti ile eksponansiyel olarak azaldığını söyleyebiliriz. Bunu Beer yasası (Bouguer yasası);

$$I(z) = I_0 = e^{-\alpha z} \quad (2.29)$$

ile karşılaştırarak,

$$\alpha = \frac{2\kappa\omega}{c} = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad (2.30)$$

elde edilir. Burada λ , ışığın boşluktaki dalga boyudur ve görülüyor ki sönme sabiti (κ) soğurma sabiti (α) ile orantılıdır. Maxwell eşitliklerinden türetilen,

$$n = \sqrt{\epsilon_r} \quad (2.31)$$

eşitliğini kullanarak ortamın dielektrik sabiti ve kırılma indisi arasındaki bağıntıyı bulabiliriz. Kompleks dielektrik sabitini şöyle tanımlayalım;

$$\tilde{\epsilon}_r = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (2.32)$$

(2.32) eşitliğiyle (2.31) eşitliğini karşılaştırarak,

$$\tilde{n}^2 = \tilde{\epsilon}_r \quad (2.33)$$

yazarız. (2.24), (2.32) ve (2.33) eşitliklerini birleştirerek $\tilde{n}$ ve $\tilde{\epsilon}$ 'nin gerçel ve sanal kısımları arasındaki ilişkiyi çözebiliriz. Bunlar;

$$\epsilon_1 = n^2 - \kappa^2 \quad (2.34)$$

$$\epsilon_2 = 2n\kappa \quad (2.35)$$

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\epsilon_1 + (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.36)$$

$$\kappa = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[-\epsilon_1 + (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.37)$$

eşitlikleridir. Buradan görülür ki $\tilde{n}$ ve $\tilde{\epsilon}_r$ bağımsız değerler değildir. Eğer ϵ_1 ve ϵ_2 değerlerini biliyorsak n ve κ değerlerini hesaplayabiliriz. Ortamda soğurma küçükse, κ değeri çok küçüktür ve (2.36) ile (2.37) eşitliği,

$$n = \sqrt{\epsilon_r} \quad (2.38)$$

$$\kappa = \frac{\epsilon_2}{2n} \quad (2.39)$$

şeklinde sadeleştirilebilir. Bu eşitlikler bize kırılma indisinin dielektrik sabitin gerçel kısmıyla ve soğurmanın dielektrik sabitin sanal kısmıyla tanımlandığını gösterir. Bu genelleştirme soğurma sabiti çok büyükse geçerli değildir (Fox 2001).

2.8. Işığın Soğurulması

Işığın soğurulması hem klasik, hem de kuantum teorisine göre izah olunur.

2.8.1. Klasik Teori Bakımından Işığın Soğurulması

Açısal frekansı ω olan ışık dalgasının elektrik alanın etkisi ile atom ve moleküllerin elektronları çekirdeğe göre yerlerini değiştirerek frekansı dış ışık alanının frekansına eşit harmonik titreşim yaparlar. Titreşim hareketi yapan elektronun hareketi ivmeli harekettir. Öte yandan ivmeli hareket eden yüklü parçacığın elektromagnetik dalga

yayınladığı bir gerçektir. Bu sebepten titreşen elektronun kendisi dalga kaynağına çevrilerek frekansı, gelen ışığın frekansına eşit olan ikinci dalgalar yayınlamaya başlar. Elektron tarafından yayınlanan ikinci dalgalar gelen ışık dalgası ile uyumlu olduğundan bu iki dalga girişim yapar. Sonuç olarak ortamda genliği, gelen dalga genliğinden farklı (küçük) olan bir toplam dalga oluşur.

Şiddet, genliğin karesiyle orantılı olduğundan, ortamdan geçen ışığın şiddeti onun üzerine düşen ışığın şiddetinden küçük olacaktır. Yani ışığın soğurulması olayı ortaya çıkacaktır. Baka deyişle ortamın atom ve molekülleri tarafından soğurulmuş olan ışık enerjisinin hepsi değil, yalnız belirli bir kısmı yayınlanacaktır. Oluşan bu yayınlanma ortamdan çıkan ışığı teşkil eder. Soğurulan enerji başka tür (mesela ısı enerjisi vs) enerjilere çevrilir. Özel halde soğurulan enerji ortamın atom ve moleküllerinin çarpışması neticesinde rastgele (kaotik) hareket enerjisine (ısıya) çevrilebilir. Böyle olduğunda soğurucu ortam ısınır (Goca 2000).

Işığın soğurulma olayını kesim 2.7.1'de (2.28), (2.29) ve (2.30) denklemleriyle izah etmeye çalışmıştık. Orada soğurulma, κ katsayısı ile orantılıdır.

2.8.2. Işığın Soğurulmasının Kuantum Teorisi Bakımından İzahı

Kuantum mekaniksel kavramlara göre atom ve moleküllerin enerjisi sürekli değil, kesikli değişir. Atom ve moleküller, enerjileri en az olan temel halde veya nisbeten büyük olan uyarılmış hallerde bulunur. Işık ortamda yayılırken onun enerjisinin bir kısmı atom ve moleküllerin uyarılmasına harcanır. Diğer kısmı (uyarılmış halden nisbeten az enerjili hallere geçiş anında yayınlanan enerji de dahil olmak üzere) ise ortamdan çıkar. Neticede ortamdan çıkan ışığın şiddeti ortam üzerine gelen ışık şiddetinden az olur.

Işık; ortamın atom, yahut molekülleri tarafından soğurulurken her elementer işlemde bir foton soğurulur. Neticede atom (molekül), enerjisi nisbeten büyük olan uyarılmış hale

geçer. Böyle soğurulmada fotonun enerjisi, aralarında geçiş olan seviyelerin enerjileri farkına eşit olmalıdır. Tasvir edilen böyle soğurma işlemi bir fotonlu soğurulma diye adlandırılır (Goca 2000).

2.8.3. Soğurma Katsayısı

Soğurma ölçüsü çalışmaları kirlilik ve kusurların titreşim özellikleri, katının uyarılmalarının tabiatı ve bunlar arasındaki etkileşmeler hakkında sağlıklı bir bilgi vermesinden dolayı, yıllardır Katıhal Fiziği alanında ana çalışma konularından birini teşkil etmektedir.

Bir yarıiletken üzerine ışık düşürelim. Bu ışığın fotonu sahip olduğu enerji değerine ve yarıiletkenin yasak enerji aralığına bağlı olarak soğurulur yada yarıiletkenden geçer. Metal olmayan malzemelerde kusurlar ve kirlilikler yasak enerji aralığında elektronik seviyelere sahip olan lokalize olmuş elektron yada boşluk merkezleri olarak düşünülebilir. Eğer fotonun enerjisi ($E_f = h\nu$) yasak enerji aralığından daha küçük $E_f < E_g$ ise fotonlar kolayca soğurulmazlar. Bu durumda ışık malzeme boyunca geçirilir ve yarıiletken bu fotonlar için şeffaf (transparent) diye adlandırılır. Eğer yarıiletkenin yasak enerji aralığında kusurlardan dolayı enerji seviyeleri varsa, bu seviyeler arasındaki geçişler ana malzemenin şeffaf olduğu spektral bölgede soğurma ve lüminesans spektrumu verirler. Bunun sonucunda da, herbir kirlilik yada kusur merkezi bir veya daha fazla bantlar içeren kendi soğurma ve lüminesans spektrumu tarafından karakterize edilir. Fotonun enerjisi $E_f = h\nu > E_g$ olduğu zaman foton valans elektronları ile etkileşir ve elektronları iletkenlik bandına uyarabilir. Valans bandı birçok elektron ve iletkenlik bandı da bir çok boş seviye içerdiğinden dolayı etkileşme ihtimali $E_f > E_g$ olduğu zaman daha yüksektir. Bu etkileşme sonucu iletkenlik bandında bir elektron ve valans bandında ise bir boşluk oluşturulur.

E_f 'nin farklı değerleri için temel soğurma işlemleri şekil 2.4.a'da verilmiştir. $E_f = h\nu > E_g$ olduğu zaman bir elektron-boşluk çifti oluşturulur ve fazlalık enerji yarıiletken ısı olarak aktarılır. Şekil 2.4.b'de numune yüzeyine gelen foton akısı şiddetinin $I_v(x)$ ile gösterilir ve birimi $\text{enerji/cm}^2 \cdot \text{sn}$ 'dir.. Şekil 2.4.b'de sonsuz küçük dx kalınlığına düşen ışık şiddeti ve $x+dx$ mesafesinden çıkan ışık şiddeti gösterilmektedir. dx mesafesinde birim zamanda soğurulan enerji

$$\alpha I_v(x) dx \quad (2.40)$$

şeklinde verilir.

Burada α soğurma katsayısıdır. Soğurma katsayısı cm^{-1} biriminde olup birim uzunlukta soğurulan foton sayısı ile ilişkilidir. Şekil 2.4.b'den yararlanarak

$$I_v(x + dx) - I_v(x) = \frac{dI_v(x)}{dx} dx = -\alpha I_v(x) dx \quad (2.41)$$

ya da

$$\frac{dI_v(x)}{dx} = -\alpha I_v(x) \quad (2.42)$$

yazabiliriz. Eğer $x = 0$ 'da $I_v(x) = I_{v0}$ şartını kullanarak (2.42) eşitliğini çözerek,

$$I_v(x) = I_{v0} e^{-\alpha x} \quad (2.43)$$

elde edilir (Neamen 1992).

(2.43) eşitliğinden görüldüğü gibi ışık akısının şiddeti yarıiletken malzeme boyunca mesafe ile eksponansiyel olarak azalmaktadır. (2.43) eşitliğinin çözümünden α kolaylıkla hesaplanabilir. α 'nın ölçülmesi bir ışık kaynağı ve monokromatör içeren bir spektrometre ile kolaylıkla yapılabilir. Soğurma katsayısı yarıiletkenlerde yasak enerji aralığı ve fotonun enerjisi ile sıkı sıkıya ilişkilidir. Soğurma katsayısı $h\nu > E_g$ yada $\lambda < 1.24/E_g$ olduğu durumda hızlı bir şekilde artmaktadır. $h\nu < E_g$ durumunda ise küçük değerler alır ve bu durumda bu enerji bölgesinde yarıiletken şeffaf olarak görünür.

2.9. Optik Yansıma ve Geçme

Pratik uygulamalarda yarıiletken yüzeyinde meydana gelen ve %40 – 50 'lere varan bir yansıma olduğundan denklem (2.43)' ün uygulamasında yansıma katsayısının hesaba katılması gerekmektedir. Optik spektroskopi, numune yüzeyinin ön kısmından yansıtılan veya numunenin geometrisine bağlı olarak arka yüzeyine geçen ışık miktarını ölçer. Elektromagnetik dalgaların ara yüzeydeki davranışı Maxwell'in kısmi diferansiyel denklemleri kullanılarak sınır şartlarından belirlenir. Buradan hareketle numune yüzeyine düşen ışığın yansıtılan kısmını ve numune boyunca ışığın geçirilen kısmını hesaplamak mümkündür. Şekil 2.5'de gösterilen x kalınlığına sahip tek kristal özellik gösteren ve soğurmaya sebep olan kusurların dağılımının homojen olduğu paralel kenarlı bir yarıiletken dilimini göz önüne alalım. Numune üzerine gelen ışığın yansıma katsayısı

$$R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2} \quad (2.44)$$

ile verilir. Eğer sonlu kalınlıktaki numune hiçbir soğurma yapmıyorsa, bu durumda söndürme sabiti (κ) küçüktür. Buradan hareketle (2.45) eşitliği,

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (2.45)$$

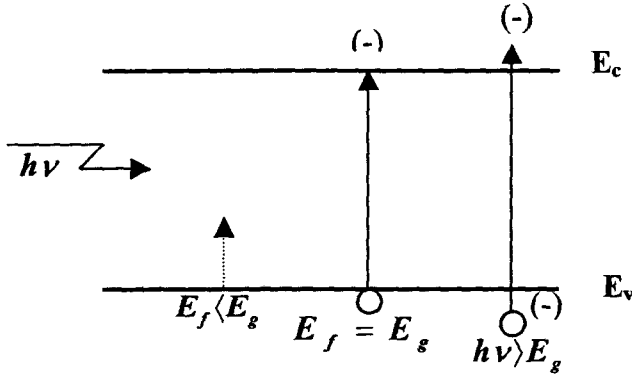
olarak elde edilir. Bu durumda yansıma katsayısının davranışı kırılma indisinin reel kısmını içerip soğurma kısmını içermemektedir. Spektrometrenin okuduğu verileri değerlendirirken gelen ışığın $R(\lambda)$ kesrinin numune-hava ara yüzeyi tarafından yansıtılacağı hesaba katılacağından dolayı toplam geçen ışık şiddeti,

$$I = I_0(1 - R(\lambda))^2 \exp(-\mu x) + I_0(1 - R(\lambda))^2 \exp(-\mu x) R(\lambda)^2 \exp(-2\mu x) + \dots \quad (2.46)$$

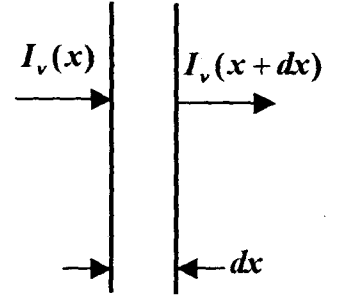
ile verilir. Şekil 2.5'de gösterilen numune için geçirilen ışık şiddeti

$$I_T(\lambda) = I_0(\lambda) \frac{[1 - R(\lambda)]^2 e^{-\alpha(\lambda)x}}{1 - R(\lambda)^2 e^{-2\alpha(\lambda)x}} \quad (2.47)$$

olarak yazılabilir. Burada $I_T(\lambda)$ geçen ışık şiddeti, $I_0(\lambda)$ numune yüzeyine düşen ışık şiddeti, $R(\lambda)$ yansıma katsayısı ve $\alpha(\lambda)$ soğurma katsayısıdır. Eğer soğurma yalnızca nokta kusurlardan oluşuyorsa soğurma katsayısı,



Şekil 2.4.a. Bir yarıiletkende elektron-boşluk çiftinin oluşumu



Şekil 2.4.b. dx kalınlıklı numunede optik soğurma

$$\alpha(\lambda) = \sum_{i=1}^n \sigma_i(\lambda) N_i \quad (2.48)$$

olarak yazılabilir. Burada n soğurmaya sebep olan farklı kusurların sayısı; N_i , i. kusurun yoğunluğu ve σ_i , i. kusurun optik tesir kesitidir. Eğer bir dalga boyunda yada dalga boyları aralığında herhangi bir kusurun (k. kusur) konsantrasyonu ile optik tesir kesitinin çarpımı yer alan diğer kusurların konsantrasyonu ve optik tesir kesitlerinin çarpımı çok büyük ise, yani

$$\alpha_k(\lambda_0) N_k \gg \sum_{i=1}^n \sigma_i(\lambda_0) N_i \quad (2.49)$$

olduğu zaman soğurmanın k.inci kusur tarafından meydana getirildiği söylenebilir ve soğurma katsayısı yaklaşık olarak

$$\alpha(\lambda_0) = \alpha_k(\lambda_0) N_k \quad (2.50)$$

şeklinde verilir. Şimdi gelen ışığın düştüğü düzlemde kusur konsantrasyonlarının homojen olmadığını ($N_i(x, y)$) düşünelim. Ayrıca kusur konsantrasyonundaki değişimin yansıma katsayısında değişikliğe sebep olmadığını ve saçılmanın ihmal edildiğini de kabul edelim. Bu durumda geçen ışık şiddeti,

$$I_T(\lambda, x, y) = I_0(\lambda) \frac{[1 - R(\lambda)]^2 e^{-\alpha(\lambda, x, y)x}}{1 - R(\lambda)^2 e^{-2\alpha(\lambda, x, y)x}} \quad (2.51)$$

olarak yazılır. Burada,

$$\alpha(\lambda, x, y) = \sum_{i=1}^n \sigma_i(\lambda) N_i(x, y) \quad (2.52)$$

şeklindedir. Numune yüzeyine gelen ışık şiddeti $I_0(\lambda, x, y)$ homojen olmadığı zaman (2.51) eşitliği,

$$I_T(\lambda, x, y) = I_0(\lambda, x, y) \frac{[1 - R(\lambda)]^2 e^{-\alpha(\lambda, x, y)x}}{1 - R(\lambda)^2 e^{-2\alpha(\lambda, x, y)x}} \quad (2.53)$$

olarak yazılabilir. (2.53) eşitliğinin her iki tarafı $I_0(\lambda, x, y)$ 'a bölünerek geçen ışığın gelen ışığa oranı yani geçme katsayısı (T) hesaplanabilir. Buna göre,

$$T = \frac{I_T(\lambda, x, y)}{I_0(\lambda, x, y)} = \frac{[1 - R(\lambda)]^2 e^{-\alpha(\lambda, x, y)x}}{1 - R(\lambda)^2 e^{-2\alpha(\lambda, x, y)x}} \quad (2.54)$$

elde edilir. $R(\lambda)$ ile $\alpha(\lambda, x, y)$ yerine kısaca R ve α yazılacak olursa (2.54) eşitliği

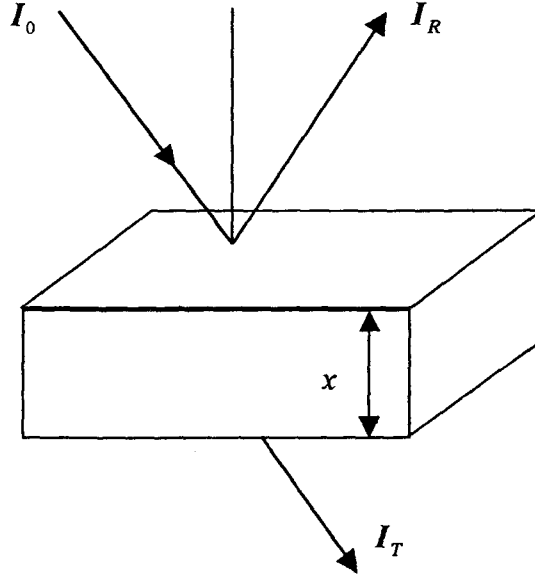
$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha x}}{1 - R^2 e^{-2\alpha x}} \quad (2.55)$$

eşitliğine dönüşür.

(2.55) eşitliği kullanılan en genel eşitlik olup uygulamada, örneğin düşük yansıtma kabiliyetine sahip alkali malzemeler için $R_i \cong \%5$ dir. Bu durumda geçen ışığın şiddeti yansıtma kayıplarından dolayı azalmayacaktır. Buna göre arka yüzeyden çıkan ışığın şiddeti yansıtma kayıplarından dolayı azalmayacaktır. Arka yüzeyden çıkan ışığın şiddeti $I_T(\lambda, x, y)$ numune yüzeyine gelen ışık şiddeti olan $I_0(\lambda, x, y)$

$$I_T(\lambda, x, y) = I_0(\lambda, x, y) e^{-\alpha x} \quad (2.56)$$

formülü ile ilişkili olacaktır. Bunun aksine yüksek yansıtma kabiliyetine sahip malzemeler için $R \cong \%20$ dir ve (2.55) eşitliği sadeleştirilmeden kullanılmalıdır. Fiziksel işlemlerdeki bu direkt ilişki transmittansdan ziyade α ' yı çok faydalı bir spektroskopik nicelik yapar. Buradan soğurmanın, soğurma yapan niceliklerin (kirliliklerin) konsantrasyonu (N) ile direkt ilişkili olduğunu söylemek kesinlikle doğrudur. Yansıtma katsayısı (R) uygun şartlar altında ölçülürse kalınlık (x) ölçülebileceğinden soğurma katsayısı (2.56) eşitliğinden (α) kolaylıkla hesaplanabilir.



Şekil 2.5. Yüzeyine gelen, yansıyan ve diğer tarafa geçen ışık şiddetini gösteren x kalınlıklı bir yarıiletken numune

Yukardaki tüm ifadeler paralel düzlemli numunelere normal olarak gelen ışık için geçerlidir.

2.10. Optik Geçişler

Bir elektron yasak enerji aralığına eşit enerjiye sahip bir foton ile uyarıldığında bu fotonu soğurur ve valans bandından iletkenlik bandına geçer. Bu olaya temel soğurma denir. Elektronun geçişi fonon içermiyorsa direk geçiş; fonon içeriyorsa indirek geçiş olarak adlandırılır.

2.10.1. Direk Geçişler

İletkenlik bandındaki en düşük enerji seviyesinin dalga vektörü ($k_{\min}$) valans bandındaki maksimum enerji seviyesinin dalga vektörü ($k_{\max}$) ile aynı değere sahipse direk geçişler olur. Işığın soğurulması olayında kristal momentumu korunur. Kristale gelen fotonun

momentumu $P_p = (h/\lambda)i$ şeklinde verilir. i fotonun soğurulmadan önceki ilerleme yönü, λ fotonun dalga boyudur. Böylece momentumun korunumu ifadesi,

$$P_2 - P_1 = (h/\lambda)i \quad (2.57)$$

ile verilir. Burada P_1 ve P_2 , foton soğurulmadan önce ve sonra elektronlar tarafından işgal edilen durumlarla ilgili kristal momentumlarıdır. Kristal momentumunun korunumu kuantum mekaniksel bir sonuçtur. Perturbasyon potansiyeli F iken geçiş ihtimali matriks elemanı $|M_{if}|^2$ ile orantılıdır ve

$$M_{if} = \int \Psi_i F \Psi_f^* dr \quad (2.58)$$

şeklinde yazılır. Ψ_i ve Ψ_f elektronun ilk ve son durumdaki dalga fonksiyonlarıdır. Banttan banda geçişlerde yalnızca dikey geçişler müsaadeli geçişlerdir ve bu geçişler fononsuz geçişler olduğundan $\Delta k = 0$ 'dır. Bu durum Şekil 2.6'da gösterilmiştir. Bir elektron, kristal momentumunun P_1 olduğu dolu banttan geride bir hol bırakarak yine kristal momentumunun P_1 olduğu iletkenlik bandına geçerse, elektron ve hol zıt yönlerde hareket eder. Hol hızı $-P_1/m_h$ ile verilir. Böyle bir direk geçiş için, bu frekans bölgesinde başka bir geçiş yoksa, minimum frekans $\nu_0 = (E_g/h)$ 'dır. Minimum frekansın hemen kısa dalga boylu kenarında soğurma eğrisinin şekli, geçişin müsaadeli yada müsaadesiz oluşuna bağlıdır. Müsaadeli geçişlerde söz konusu durumlar arasındaki geçiş ihtimali P_k , yaklaşık olarak k 'dan bağımsızdır. Valans bandında k ve $k + dk$ arasındaki durumlardan olan geçişler için gerekli foton enerjisi,

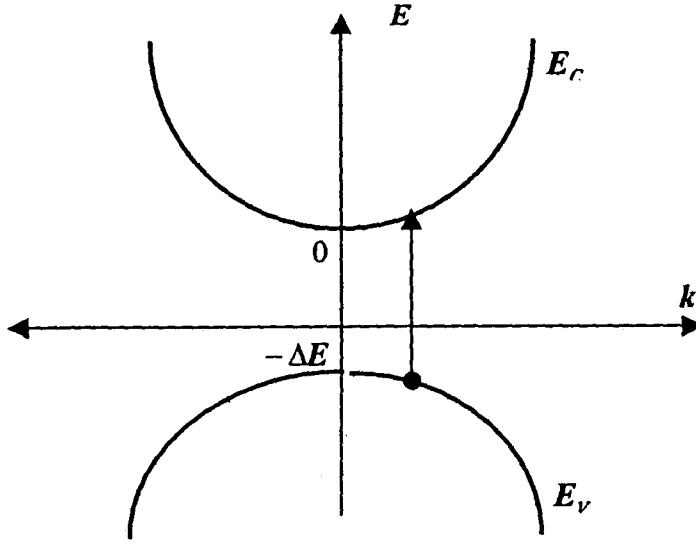
$$h\nu = E_c(k) - E_v(k) \quad (2.59)$$

ile verilir. $d\nu$ frekans aralığındaki bir fotonun soğurulma ihtimali valans bandındaki durumların sayısı ile orantılıdır ve $k=0$ civarında iletkenlik bandı düzdür. Bu durumda direk müsaadeli geçişin soğurma katsayısı (α_d)

$$\alpha_d = A' P_k (h\nu - \Delta E)^{\frac{1}{2}} \quad h\nu > \Delta E$$

$$\alpha_d = 0 \quad h\nu \leq \Delta E \quad (2.60)$$

Burada A' bir sabittir. Eğer iletkenlik bandı düz değilse,



Şekil 2.6. Bantlar arası direkt geçiş ($k_{\min}=k_{\max}$)

$$h\nu = \frac{\partial E_c}{\partial k} dk - \frac{\partial E_v}{\partial k} dk \quad (2.61)$$

şeklinde yazılır. Müsaadeli geçişler için bunun etkisi soğurma sabitini bir sabit ile çarpmak olacaktır. P_k sabit olduğu için,

$$\begin{aligned} \alpha_d &= B(h\nu - \Delta E)^{\frac{1}{2}} & h\nu > \Delta E \\ \alpha_d &= 0 & h\nu \leq \Delta E \end{aligned} \quad (2.62)$$

olur. Burada B bir sabittir. (2.62) denklemi $(h\nu - \Delta E)$ değerlerinin sınırlı bir aralığı için geçerlidir. Daha büyük değerler için soğurma, ν ile yavaşça değişen bir değere artar.

Valans bandının dalga fonksiyonları her bir atomun s-orbitalindeki durumlarla ve iletkenlik bandındaki dalga fonksiyonları p-orbitalindeki durumlarla ifade ediliyorsa müsaadeli geçişler; d-orbitalindeki durumlarla ifade ediliyorsa müsaadesiz geçişler oluşur. Müsaadesiz geçişlerde $k=0$ iken $P_k = 0$ olur. k sıfırdan uzaklaştıkça geçiş ihtimali k^2 ya da $(h\nu - \Delta E)$ ile orantılı olur. Böylece geçiş ihtimalini

$$P_k = sbt \times (h\nu - \Delta E) \quad (2.63)$$

şeklinde yazarız. Soğurma sabiti α'_d 'yi de (2.64) denklemiyle veririz.

$$\alpha'_d = C(h\nu - \Delta E)^{\frac{3}{2}} \quad (2.64)$$

Burada C bir sabittir. B ve C değerleri kuantum mekaniği yardımıyla bulunabilir.

Deneyisel verileri değerlendirirken müsaadeli geçişlerde $\alpha_d^2 - h\nu$ grafiği çizilir. Grafiğin yüksek enerjili bölgesinde fit edilen doğru ekstrapole edilerek, doğrunun $\alpha_d^2 = 0$ olduğu yerde $h\nu$ eksenini kestiği enerji değeri ΔE 'yi yani E_g 'yi verir. Bu hesaplama şekil 2.7'de ZnO tek kristali için gösterilmiştir.

Valans bandındaki en yüksek enerji seviyesinin $k_{\max}$ değeri iletkenlik bandındaki en düşük enerji seviyesinin $k_{\min}$ değeriyle aynı olmadığı ($k_{\min} \neq k_{\max}$) durumlarda da direk geçişler meydana gelebilir. Bu geçişler, $h\nu$ 'nün en küçük değerine karşılık gelmez. Bu durum şekil 2.8'de gösterilmiştir. Bu şekilde, $k_{\max}$ değeri $k=0$ 'da alındığında $k_{\min}$ değeri kristalde özel bir yönde birinci Brillouin bölgesinin kenarına yakın olacak şekilde gösterilmiştir. $k_{\min}$, k_e 'ye eşit olabilir ve k 'nın bir değeri Brillouin bölgesinin kenarına karşılık gelir. $k_{\min} \neq k_{\max}$ olduğu durumlarda, direk geçişler (A) için gerekli enerji değeri indirek geçişler (B) için gerekli enerji değerinden daha büyük olacaktır (Smith 1978).

2.10.2. İndirek Geçişler ($k_{\min} \neq k_{\max}$)

Elektronun geçişinden önce kristal momentumu P_1 , elektronun geçişinden sonra kristal momentumu P_2 olsun. Soğurulan fotonun momentumu ihmal edilsin. $(P_1 - P_2)$ momentum değeri kristal tarafından sağlanmalıdır. Bu da ya momentumu $-(P_1 - P_2)$ olan bir fonon soğurarak ya da momentumu $(P_1 - P_2)$ olan bir fonon yayınlayarak mümkün olur. $k_1=0$ alırsak, $k_{\min} = P_2 / \hbar$ olur ve dalga vektörü $k_{\min}$ olan bir fonon

soğurulmalı ya da yayınlanmalıdır. Şekil 2.8'daki gibi B tipi geçiş için, E_p fonon enerjisini göstermek üzere, minimum frekans fonon soğurulması durumunda

$$h\nu = E_g - E_p \quad (2.65)$$

ve fonon yayınlanması durumunda

$$h\nu = E_g + E_p \quad (2.66)$$

şeklinde verilir. Bu tip bir geçiş için en düşük $h\nu$ değeri, çoklu fonon soğurma durumu hariç, temel soğurma bandı kuyusunu tanımlayan (2.65) eşitliği ile verilir.

Şekil 2.9'da görüldüğü gibi bir fononun soğurulması yada yayınlanması için ikili geçiş iki yolla olmaktadır. Bu geçişin ilki, bir elektron valans bandının tepesine yakın bir yerden ($k = 0$) geride bir hol bırakarak iletkenlik bandındaki aynı k değerine sahip bir seviyeye uyarılabilir (geçiş 1). Bu seviye iletkenlik bandındaki minimum seviyeden daha yüksek enerjili bir seviye olduğundan elektron hemen iletkenlik bandının minimum enerji seviyesine yakın bir seviyeye, momentumu hemen hemen $k_{\min}$ olan bir fonon yayınlayarak yada soğurarak, geçer (geçiş 2). Üçüncü geçiş; bir elektron, valans bandının derinlerinden geride bir hol bırakarak $k \approx k_{\min}$ olacak şekilde iletkenlik bandına bir dikey geçiş yapar (geçiş 3). Valans bandındaki hol bir fonon soğurarak yada yayınlayarak bandın maksimumuna yakın $k \approx 0$ olan bir seviyeye geçiş yapar (geçiş 4). Bu durumda soğurma katsayısı her iki geçişide içerir. (2.65) ve (2.66) denklemlerinde görüldüğü gibi, fonon yayınlanması ve soğurulmasının katkıları farklı uzun dalga boyu sınırlarına sahiptir. İndirekt geçişler için soğurma katsayısını yazacak olursak,

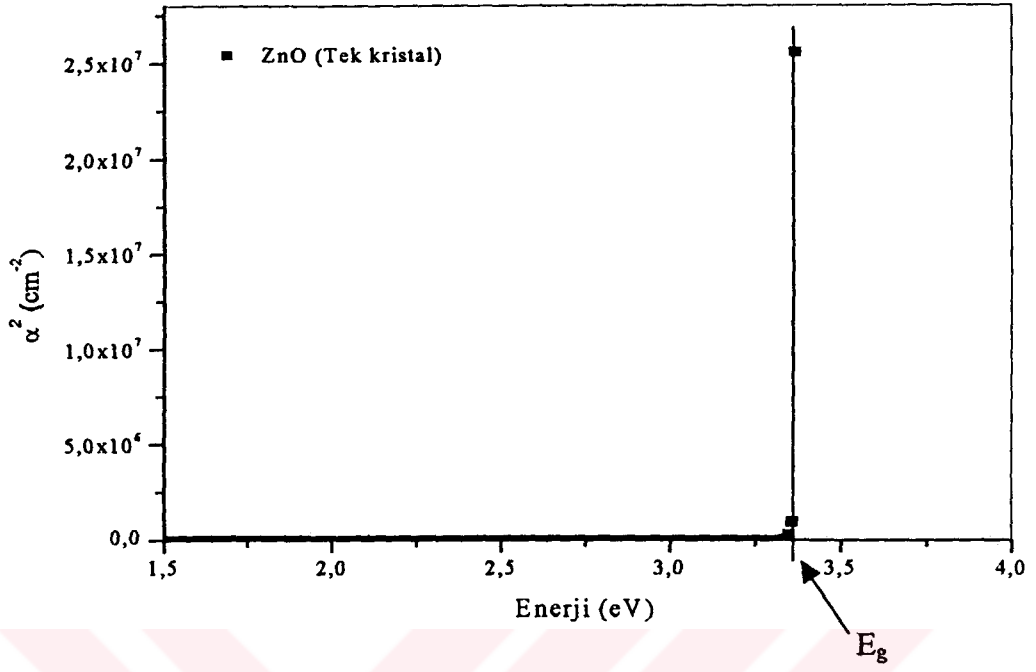
$$\alpha_i = \alpha_e + \alpha_a \quad (2.67)$$

olacaktır. Bu eşitlikte; α_e fonon yayınlanma katkısını, α_a fonon soğurulma katkısını göstermektedir. Böylece,

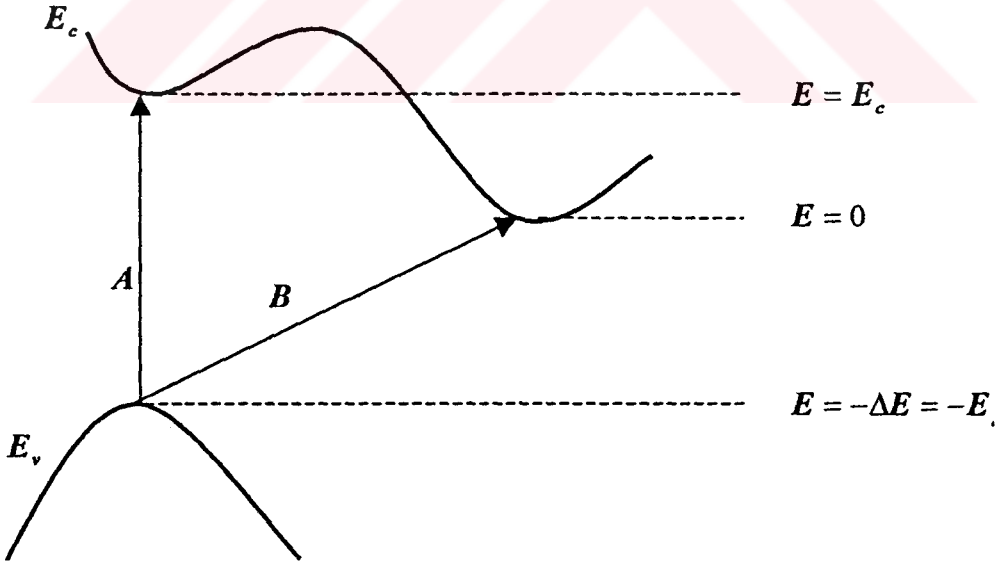
$$\alpha_e = 0, \quad h\nu(E_g + E_p) \quad (2.68)$$

$$\alpha_a = 0, \quad h\nu(E_g - E_p) \quad (2.69)$$

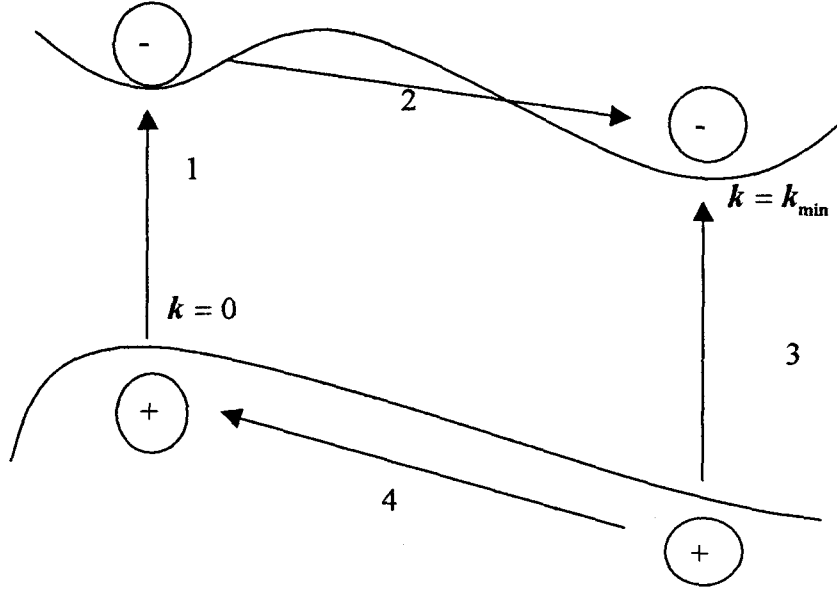
yazılır (Smith 1978).



Şekil 2.7. ZnO tek kristalinde yasak enerji aralığının hesaplanması



Şekil 2.8. $k_{\min} \neq k_{\max}$ olduğu durumda direkt ve indirekt geçişler (Smith 1978)



Şekil 2.9. Valans bandından iletkenlik bandına indirek geçişler (Smith 1978)

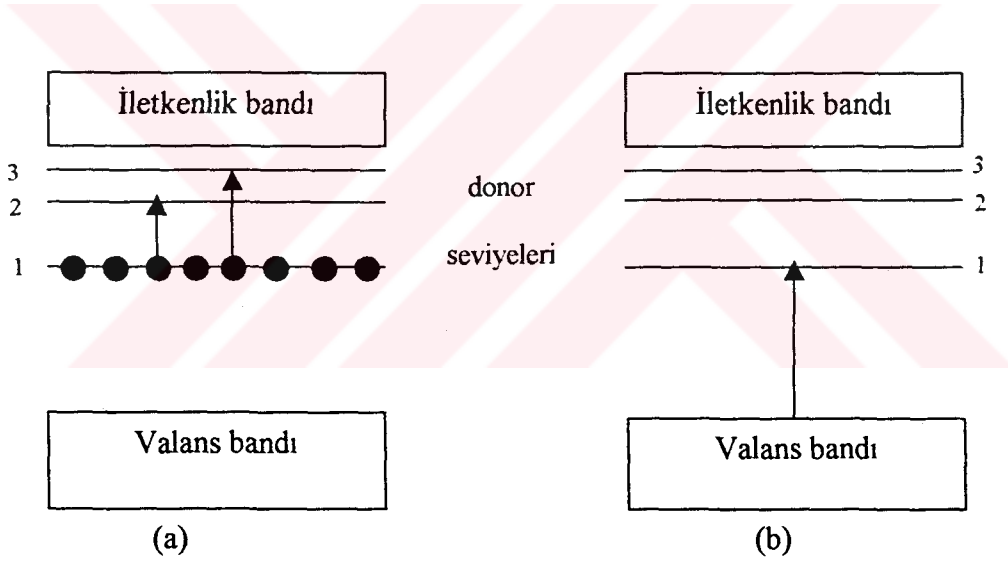
2.11. Kirlilik Soğurması

Bir yarıiletken donör atomları ile katkılanırsa n-tipi olur ve iletkenlik bandının altında hidrojenik seviyeler oluşur. Bu kuantize olmuş seviyeler donör seviyeleri olarak adlandırılır. Bu durum şekil 2.10'da görülmektedir. Kirlilik seviyeleri iki yeni soğurma mekanizmasına neden olur. Bu mekanizmalar, elektronun donör seviyeleri arasında geçişinden dolayı foton soğurulması ve valans bandındaki elektronun donör seviyelerine uyarılmasıyla olan foton soğurulmasıdır. Şekil 2.10.a.'da gösterilen birinci soğurma mekanizması, donör seviyelerini işgal eden elektronların bu seviyelerden iletkenlik bandına uyarılması için gerekli termal enerji yeterli değilse olur. Donör seviyesi geçişlerinin frekansları, kirlilik seviyelerinin enerjileri bilinirse hesaplanabilir. Kirlilik atomun elektronu kristale bıraktığını düşünelim. Elektron, pozitif yüklü kirlilik atomu ile Coulomb etkileşimi yapar. Böylece elektron ve iyonize olmuş kirlilik atomu hidrojenik bir sistem oluşturur. Burada Bohr formülünü kullanılabilir. Donör seviyelerinin enerjisi,

$$E_n^D = -\frac{m_e^*}{m_0} \frac{1}{\epsilon_r^2} \frac{R_H}{n^2} \quad (2.70)$$

ile verilir. Burada m_0 , serbest elektron kütlesi; m_e^* , elektronun etkin kütlesi; ϵ_r , yarıiletkenin dielektrik sabiti; R_H , Rydberg sabiti (13.6eV) ve n bir tamsayıdır. Donor seviyelerindeki tüm elektronlar, düşük sıcaklıklarda, $n=1$ seviyesinde bulunacaktır. Bu durumda, optik geçişler foton soğurulması ile elektronların donor seviyelerine yada iletkenlik bandına geçmesi şeklinde olur. $n=1$ seviyesinden $n=2$ ve $n=3$ donor seviyelerine geçiş hidrojen atomunun Lyman serisindeki soğurma çizgilerine benzer ve soğurma frekansı

$$h\nu = \frac{m_e^*}{m_0} \frac{R_H}{\epsilon_r^2} \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) \quad (2.71)$$



Şekil 2.10. n-tipi yarıiletkende kirlilik soğurması

ile verilir. Burada n , son kirlilik seviyesinin kuantum sayısıdır. (2.71) eşitliğinde tipik değerleri yerlerine koyarsak foton enerjileri 0.01–0.1 eV aralığına karşılık gelir. Bu da geçişlerin infrared bölgede olduğunu gösterir. Şekil 2.10.b.'de gösterilen ikinci soğurma mekanizması, elektronların termal yolla iletkenlik bandına uyarılması nedeniyle donor seviyelerinin kısmen boş olması durumunda meydana gelir. Bu soğurma mekanizmasında, Valans bandının tepesinden boş donor seviyelerine elektronlar uyarılır. Bu geçişler, yasak enerji aralığının (E_g) altındaki foton enerjileriyle meydana gelir ve

eşik enerji $E_g - E_1^D$ 'dir. Kirlilik soğurması şiddeti, eksitonik geçişler ve bant arası geçişlerle karşılaştırıldığında, kirlilik atomları sayısının az olması nedeniyle zayıftır. n-tipi yarıiletkenler için açıkladığımız kirlilik soğurması mekanizmaları p-tipi yarıiletkenler içinde aynen geçerlidir.

2.12. Eksitonlar

Bir yarıiletken ya da yalıtkanda, bir fotonun soğurulmasıyla, iletkenlik bandında bir elektron ve valans bandında bir hol oluşur. Zıt yüklü bu parçacıklar aynı k değerine sahiptir ve birbirleriyle Coulomb etkileşmesine girebilir. Bu etkileşim, elektron-hol çifti oluşum ihtimalini artırır ve böylece optik geçiş hızı artar. Bir bağlı elektron-hol çifti oluşabilir ve bu nötral bağlı çiftte eksiton denir. Eksiton, birbiri etrafındaki kararlı bir yörüngede pozitronyum atomuna benzer bir küçük hidrojenik sistem olarak düşünülebilir. Eksitonlar pek çok kristal malzemede gözlenebilir ve iki temel çeşidi vardır; Serbest (Free) Eksitonlar (Wannier-Mott Eksitonları) ve Frenkel Eksitonları (Sıkıca Bağlı Eksitonlar). Wannier-Mott eksitonları, genellikle, yarıiletkenlerde görülürken; Frenkel eksitonları, yalıtkan kristaller ve moleküler kristallerde bulunur.

2.12.1. Serbest Eksitonlar

2.12.1.1. Serbest Eksitonların Bağlanma Enerjisi ve Yarıçapı

Bir serbest (free) eksitonda, elektronlar ve holler arasındaki ortalama uzaklık atomlar arasındaki uzaklıktan çok büyüktür. Bu, Wannier eksitonunun açık bir tanımıdır. Wannier eksitonlarını zayıf bağlı elektron-hol çifti olarak da tanımlanır. Elektron ve hol arasındaki uzaklık çok büyük olduğu için bu parçacıkları homojen bir dielektrik malzemede hareket ediyor gibi düşünülür ve pozitronyuma benzer hidrojenik sistem olarak modellenir. Bohr modeli eksitonlara uygulanır ve bağlı durumlar kuantum sayısı n ile karakterize edilir. n . seviyenin enerjisi,

$$E(n) = -\frac{\mu}{m_0 \epsilon_r} \frac{1}{n^2} R_H = -\frac{R_X}{n^2} \quad (2.72)$$

ile verilir. Burada, $R_X = (\mu/m_0 \epsilon_r^2) R_H$ eksiton Rydberg sabitidir. Elektron-hol yörüngesinin yarıçapı,

$$r_n = \frac{m_0}{\mu} \epsilon_r n^2 a_H = n^2 a_X \quad (2.73)$$

ile verilir. Bu eşitlikte a_H , Hidrojen atomunun Bohr yarıçapı olup $5.29 \times 10^{-11} m$ dir. Eksiton Bohr yarıçapı $a_X = (m_0 \epsilon_r / \mu) a_H$ 'dir. (2.72) ve (2.73) eşitliklerinden görülüyor ki $n=1$ temel durum için eksiton, en büyük bağlanma enerjisine ve en küçük yarıçapa sahiptir.

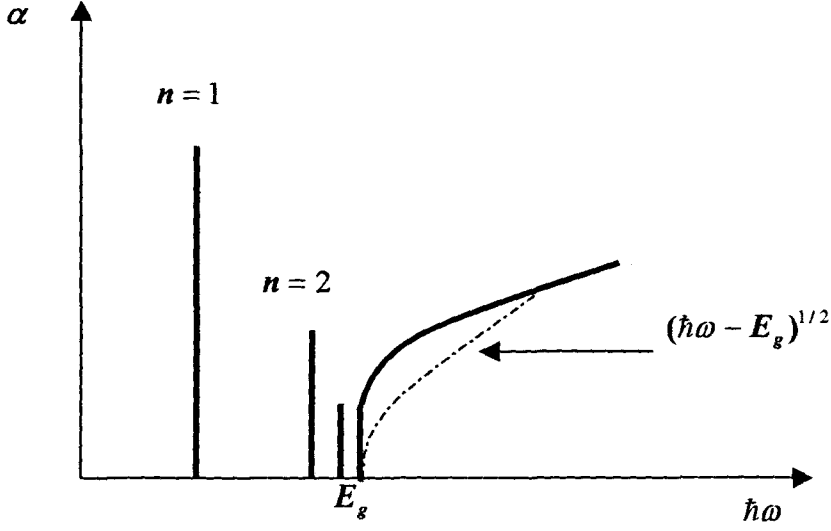
2.12.1.2. Eksiton Soğurması

Serbest eksitonlar, tipik olarak direkt yasak enerji aralıklı yarıiletkenlerde görülür ve valans ve iletkenlik bandları arasındaki direkt optik geçişler esnasında oluşur. Bu oluşan elektron-hol çifti aynı k vektörüne sahiptir. Eksitonlar sadece elektron ve hol grup hızları (v_e ve v_h) aynı olduğu zaman oluşabilir. Bu koşul elektronlar ve hollerin bir bağlı çift olarak hareket etmesi için gereklidir. Bir bantta hareket eden elektronun grup hızı

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} \quad (2.74)$$

ile verilir. Buradan da görülür ki $v_e = v_h$ olması için iletkenlik ve valans bandlarındaki değişimin Brillouin bölgesinin aynı noktasında olması gerekir. Bütün bandların Brillouin bölgesinin merkezindeki değişimi sıfırdır. Böylece eksitonlardaki direkt geçişlerle oluşabilir. Bu nedenle en güçlü eksitonik soğurmalar yasak enerji aralığına yakın spektral bölgede gözlemlenir. Eksiton enerjisini

$$E_n = E_s - \frac{R_X}{n^2} \quad (2.75)$$



Şekil 2.11. Bir direkt yasak enerji aralıklı yarıiletkenkte eksitonik etkilerinde olduğu bant kenarı soğurma spektrumu (Fox 2001)

şeklinde yazabiliriz. Foton enerjisi, eksiton enerjisi E_n 'ye eşit olduğunda her zaman eksitonlar oluşabilir. Bu da emisyon olaylarında eksitonların yasak enerji aralığının hemen altındaki enerjilerde oluşacağını gösterir. Soğurmada bunun tam tersi gözlenir. Eksitonik etkilerin olduğu bir şematik diyagram şekil 2.11'de gösterilmiştir. Serbest eksitonlar yalnızca çok saf numunelerin soğurma spektrumunda görülebilir. Çünkü, kirlilikler numunedeki serbest elektron ve hol konsantrasyonunu artıracaklarından eksitondaki Coulomb etkileşimini perdeleyecek ve bağlanma kuvvetini zayıflatacaktır. Eksitonik etkiler, yüksek taşıyıcı yoğunluğu içeren katkılanmış yarıiletkenler ve metallerde görülmez. Ayrıca katkı atomları iyonize olduklarından oluşturdukları elektrik alan eksitonları iyonize eder.

2.12.2. Frenkel Eksitonları

Frenkel eksitonları, dielektrik sabiti küçük, etkin kütlesi ve yasak enerji aralığı büyük olan malzemelerde görülür. Frenkel eksitonlarının yarıçapı atomlar arası uzaklıkla karşılaştırılabilecek büyüklüktedir ve lokalize oldukları yerlerde her bir atom ya da moleküllerin uyarılmış halleri olarak düşünülebilir. Frenkel eksitonları küçük yarıçapa

ve büyük bağlanma enerjisine sahiptir (0,1eV'den birkaç eV'ye kadar). Bu nedenle Frenkel eksitonları, oda sıcaklığında kararlıdır. Frenkel eksitonları pek çok inorganik ve organik materyallerde de görülür.

2.13. Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralıklarına Etki Eden Faktörler

Yarıiletkenlerin yasak enerji aralıklarına etki eden faktörler şunlardır: Sıcaklık, Basınç, Magnetik Alan, Elektrik Alan ve Kusur Konsantrasyonudur.

2.13.1. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık arttıkça kristal örgünün titreşimi artar ve kristal örgüsü genişler. Çoğu yarıiletkenlerde yasak enerji aralığı küçülür. Bu ise soğurmanın uzun dalga boylu bölgeye kaymasına neden olur. Bunun dışında sıcaklığın artmasıyla birlikte kristaldeki elektron-fonon etkileşmesi artar. PbS, PbSe ve PbTe'de sıcaklık artması ile yasak enerji aralığı artar (Seeger 1989). Yasak enerji aralığının sıcaklığa bağlılığı aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$\frac{dE_g}{dT} = \left(\frac{dE_g}{dT} \right)_p + \left(\frac{dE_g}{dT} \right)_{e-f} \quad (2.76)$$

Bu eşitlikteki ilk terim sabit basıncın etkisini göstermektedir. Basınç ile kristal örgü değişecektir ve kristalde bir bozulma meydana gelecektir. Bunun sonucunda yasak enerji aralığı değişecektir. (2.76) eşitliği aşağıdaki şekilde de ifade edilebilir.

$$\left(\frac{dE_g}{dT} \right)_p = 2b(\pm C_n \pm C_p) \quad (2.77)$$

Burada C_n , elektronların; C_p , boşlukların kristalde bozulma sabitleridir. Bir kristalde basınç iki şekilde oluşabilir:

- 1- Dışarıdan uygulanan basınç
- 2-Kristal örgü içerisinde oluşan basınç

Yasak enerji aralığının sıcaklığa bağlılığı, Debye sıcaklığından düşük sıcaklık bölgesinde

$$E_g(T) = E_{g0} - \alpha \frac{T^2}{T + \theta} \quad (2.78)$$

ile verilir. Bu eşitlikteki $\alpha = dE_g / dT$; θ , debye sıcaklığı ve E_{g0} mutlak sıfırda yasak enerji bandının enerji değeridir. $T \gg \theta$ olduğu zaman yasak enerji aralığı sıcaklığa kuvvetlice bağlı, elektron-fonon etkileşmesi fazla ve değerce negatiftir. Düşük sıcaklıklarda E_g sabit ve sıcaklığa bağlı değildir.

2.13.2. Basıncın Etkisi

Hidrostatik basınç, atomlar arasındaki uzaklığı azalttığından yasak enerji aralığının daralmasına neden olur. Yasak enerji aralığındaki küçülmenin sebebi, örgü parametrelerinin (a, b, c) küçülmesi ve k 'nın ($k = \pi/a$) değişmesinden kaynaklanabilir. Yasak enerji aralığındaki basınçla değişimin negatif değer almasının nedeni, valans bandının tabakalı yapıya sahip olması ve iletkenlik bandının düzensizliği ile izah edilir. Basınç, yarıiletkenin yasak enerji bandının enerji değerinde küçülmeye sebep olmakta ve ani değişimler faz geçişleri ile izah edilmektedir.

2.13.3. Magnetik Alanın Etkisi

Magnetik alanın etkisi altında olan yarıiletkenin soğurma eğrisi, alanın olmadığı duruma göre değişiklik gösterir. Elektromagnetik teoriden bilindiği üzere B vektörü ile $A(x, y, z)$ vektör potansiyeli arasında

$$B = \text{rot} A \quad (2.79)$$

bağıntısını yazabiliriz. Bu durumda, $-e$ yüküne ve P momentumuna sahip olan elektron $A(x, y, z)$ vektör potansiyeli ile belirlenen magnetik alanda

$$P = p + eA \quad (2.80)$$

ile hareket edecektir. Bu durumda P , magnetik alan varken; p , magnetik alanın sıfır olduğu hallerdeki momentumlardır. Kinetik enerji $T = P^2 / 2m_0$ olduğuna göre elektron için Hamiltonyen fonksiyonu,

$$H = T + U(x, y, z) = \frac{1}{2m_0} (p + eA)^2 + U(x, y, z) \quad (2.81)$$

ile ifade edilir. Burada $U(x, y, z)$ potansiyel enerjidir. Magnetik alanda bulunan elektronlar dairesel hareket yapar. Klasik fizikte, enerji ve yörünge yarıçapı herhangi bir değeri alabilir. Oysa kuantum fiziğinde her iki nicelikte kuantizedir. Magnetik alanda kuantize olmuş bu enerji seviyelerine Landau seviyeleri denir. Magnetik alan aynı zamanda hem iletkenlik hem de valans bandının yerini değiştirir, yani bandları kaydırır. z -yönünde uygulanmış magnetik alanda bulunan bir yarıiletken düşünelim. Bu durumda iletkenlik bandında elektronlar, valans bandında holler x, y düzleminde kuantize olacaktır. Fakat bu parçacıklar z -yönünde hala serbest olarak hareket edeceklerdir ve band içindeki enerjileri

$$E^n(k_z) = (n + \frac{1}{2}) \frac{e\hbar B}{m^*} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} \quad (2.82)$$

olacaktır. m^* , etkin küttedir. Bu eşitlikte ilk terim (x, y) düzleminde kuantize olmuş hareket enerjilerini, ikinci terim de z -yönünde serbest hareketi tanımlar. Valans bandının tepesi $E=0$ alınarak elektron ve hol enerjileri

$$E_e^n(k_z) = E_g + (n + \frac{1}{2}) \frac{e\hbar B}{m_e^*} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_e^*} \quad (2.83)$$

$$E_h^n(k_z) = -(n + \frac{1}{2}) \frac{e\hbar B}{m_h^*} - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_h^*} \quad (2.84)$$

ile verilir.

Magnetik alanın etkisi altında yarıiletkenin yasak enerji aralığı ΔE_g kadar artar. Bu değişim

$$\Delta E_g = \frac{e\hbar B}{2} \left(\frac{1}{m_n^*} + \frac{1}{m_p^*} \right) = \frac{e\hbar B}{2m^*} \quad (2.85)$$

ile verilir. Burada $1/m^* = 1/m_n^* + 1/m_p^*$ 'dir. Bu denklemde görüldüğü gibi yasak enerji aralığının magnetik alan etkisiyle değişimi m_n^* ve m_p^* ile ters orantılıdır. Magnetik alanın etkisi altında yasak enerji bandının büyümesi, soğurma spektrumundaki temel soğurma kenarının kısa dalga boylu bölgesine kaymasını gerektirir. Magnetik alan altında, soğurmaya bağlı olarak enerjinin değerlendirilmesi yapılarak m^* , m_n^* ve m_p^* hesaplanabilir. Soğurma spektrumunda magnetik alanın etkisiyle pikler gözlenir. Bu piklerin maksimum ve minimumlarının enerji değerleri arasındaki mesafe $\hbar\omega_0$ kadar olmaktadır.

2.13.4. Elektrik Alanın Etkisi

Dış elektrik alana yerleştirilen yarıiletkenlerde enerji bandlarının bükülmesi gözlenebilir. Bu durumda elektronlar valans bandından iletkenlik bandına tünelleme yolu ile geçerler. Tünel engelinin yüksekliği

$$d = \frac{E_g}{eV} \quad (2.86)$$

ile verilir. Burada tünelleme engelinin yükseklik enerjisi E_g , tünel engel yüksekliği d ve dış elektrik alanın potansiyeli V 'dir. V arttıkça engel yüksekliği azalır ve elektronların tünelleme yolu ile geçişi kolaylaşır. Dış elektrik alan altında bulunan yarıiletken ışık şuaşı düşürüldüğünde elektron geçişi, dış elektrik alan olmadığı banda göre $\hbar\omega$ enerjisinden daha küçük enerji ile mümkün olmaktadır. $V \neq 0$ olduğunda, yasak enerji aralığından küçük $\hbar\omega$ değerlerinde de elektron geçişi olacaktır. Bu durumda engel yüksekliği daha da azalır.

2.13.5. Kusur Konsantrasyonunun Etkisi

Dejenere olmuş yarıiletkenlerin temel soğurma spektrumlarının hesaplanması çok zordur. Çünkü,

$$N^{1/3} \alpha_0 \gg 1, a_0 = \frac{4\pi e \hbar^2}{m_0 e^2} \quad (2.87)$$

olması için kusur merkezleri konsantrasyonunun (N) çok büyük olması gerekir.(2.87) eşitliğine göre, iletkenlik ve valans bandı kenarları arasında optik geçişler mümkün değildir ve soğurma kenarı kısa dalga boylu bölgeye kayar. Eğer yarıiletken hem akseptör hemde donör seviyeleri varsa, diğer bir deyişle birbirlerini kompanse eden seviyeler mevcut ve bu seviyeler band meydana getiriyor ise o zaman kompanse oranı derecesinin değişmesi ile soğurma eğrisinin kenarının uzun dalga boylu bölgeye kayması mümkündür. Dejenere olmuş yarıiletkenlerde yukarıda bahsedilenlerden başka, band kenarının bozulmasından dolayı optik geçişlerin ihtimali değişir. Bunun çok veya az olması mümkündür. AB ve CD bileşiklerinden oluşan $(AB)_x(CD)_{1-x}$ yarıiletken bileşiğin yasak enerji aralığının mol fraksiyonuna (x) bağlılığı

$$E_g(x) = a + bx + cx^2 \quad (2.88)$$

ile verilir (Van Vechten 1970). Burada c, lineerlikten sapmanın bir ölçüsü olan bowing parametresi, a ve b saf yarıiletken bileşiklerin yasak enerji aralığı (E_g) değerleridir. Bowing parametresi c daha açık olarak

$$c = c_i + c_e \quad (2.89)$$

şeklinde yazılır. c_i , fiziksel kusurların katkısını gösterir ve gerçek kristal yaklaşımından (virtual-crystal approximation) bulunur. c_e , kimyasal kusurların katkısını yani periyodikliğin bozulması etkisini gösterir.

2.14. Yarıiletken Kuantum Çukuru Yapılar

Kuantum çukuru (Quantum wells) yapılar yarıiletken fiziğinde önemli bir adımdır ve çok ilginç optik özelliklere sahiptir. Bu yapılarda elektronlar ve holler bir yönde iki yönde yada üç yönde sınırlandırılmıştır. Çok küçük kristallerde optik özelliklerin boyut bağımlılığı kuantum sınırlama etkisinin bir sonucudur. Heisenberg belirsizlik ilkesini, konumunda Δx kadar belirsizlik olan bir parçacığın momentumundaki belirsizlik için yazalım;

$$\Delta p_x \approx \frac{\hbar}{\Delta x} \quad (2.90)$$

olur. Bu parçacığın sahip olduğu kinetik enerji,

$$E = \frac{(\Delta p_x)^2}{2m} \approx \frac{\hbar^2}{2m(\Delta x)^2} \quad (2.91)$$

ile verilir. Bu enerji, x-yönünde hareket eden parçacığın termal enerji nedeniyle sahip olduğu kinetik enerjiden büyük yada karşılaştırılabilir büyüklükte ise anlamlı olur. Bu şartı tekrar yazalım.

$$E \approx \frac{\hbar^2}{2m(\Delta x)^2} > \frac{1}{2} k_B T \quad (2.92)$$

olur. Buradan Δx 'i yalnız bırakalım.

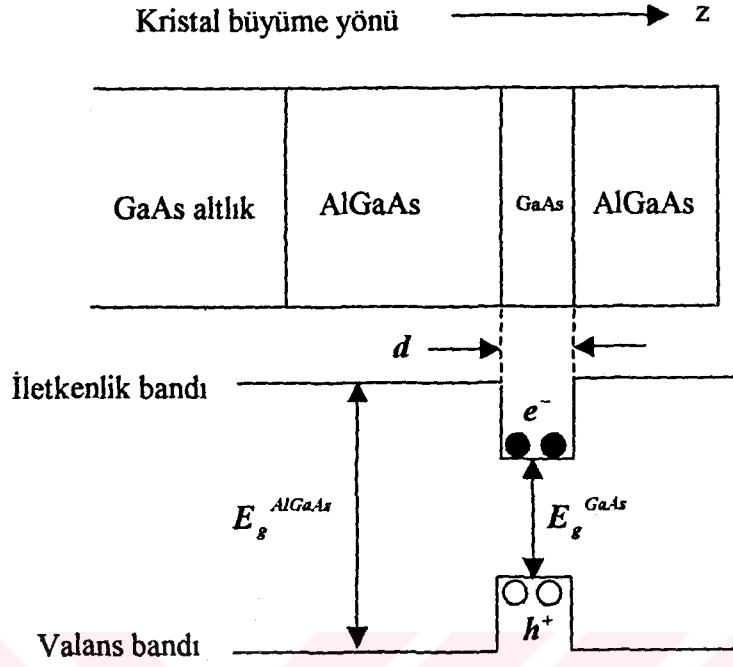
$$\Delta x \approx \sqrt{\frac{\hbar^2}{mk_B T}} \quad (2.93)$$

bulunur ve bu boyutta kuantumlu olma özelliği ortaya çıkar ve aynı zamanda şu anlama gelir; Termal hareket için Δx , de Broglie dalga boyu ($\lambda = p_x / \hbar$) büyüklüğü ile karşılaştırılabilir büyüklükte olmalıdır. Bir örnek olarak, oda sıcaklığında, kuantum sınırlama etkilerini gözlemlemek için $\Delta x \approx 5\text{nm}$ büyüklüğünde olmalıdır. Kuantum sınırlamalı yapıları üç şekilde gruplandırabiliriz; Quantum wells (Bir boyutta sınırlanmış), Quantum wire (İki boyutta sınırlanmış), Quantum dots (Üç boyutta sınırlanmış). Bir kuantum çukuru yapı şekil 2.12'de gösterilmiştir.

Kuantum çukuru yapılar, Molecular beam epitaxy (MBE) ve Metal-organic chemical vapour deposition (MOCVD) gibi iki önemli büyütme tekniği ile büyütülebilir.

2.14.1. Elektronik Seviyeler

Kuantum çukuru yapıların iletkenlik ve valans bandlarındaki kuantize olmuş seviyelerin enerjilerini ve dalga fonksiyonlarını Schödinger denklemi ve etkin kütle yaklaşımını kullanarak bulabiliriz. Elektron ve holler x, y düzleminde serbest hareket edebilirken z -yönünde sınırlandırılmış olsun. Böyle bir durumda dalga fonksiyonu



Şekil 2.12. Bir Kuantum Çukuru (Quantum wells) yapının şematik gösterimi (Fox 2001)

$$\Psi(x, y, z) = \Psi(x, y)\varphi(z) \quad (2.94)$$

şeklinde yazılır. $\Psi(x, y)$ ve $\varphi(z)$ ayrı ayrı çözülür. Toplam enerjiyi yazmak istediğimizde

$$E(n, k) = E_n + E(k) \quad (2.95)$$

yazılır. Burada E_n , n . kuantize enerji seviyesidir. (x, y) düzlemindeki serbest hareketin dalga fonksiyonu, düzlem dalga olarak aşağıdaki şekilde yazılır.

$$\Psi_k(x, y) = \frac{1}{\sqrt{A}} e^{ikr} \quad (2.96)$$

k , parçacığın dalga vektörü; A , normalizasyon sabiti, k ve r de x, y düzleminde tanımlıdır. Bu hareketin kinetik enerjisi,

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (2.97)$$

ile verilir. Elektron ya da hol için toplam enerji,

$$E(n, k) = E_n + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (2.98)$$

olarak bulunur.

2. 15. Hall Etkisi

Akım geçiren bir iletken magnetik alan içine yerleştirilirse hem akıma hemde magnetik alana dik bir kuvvet oluşur. Bu olay 1879'da Edwin Hall tarafından ince metal levhalarda gözlemlenmiştir ve Hall etkisi olarak bilinir. Bu etki yarıiletkenlerin elektronik özelliklerini araştırmada güçlü bir teknik olarak kullanılır (Smith 1978). Magnetik alanda hareket eden yüklü parçacıklara bir magnetik kuvvet (Lorentz kuvveti) etki eder. Lorentz kuvveti, (2.99) denklemi ile verilir. Kuvvet vektörü, parçacığın hız vektörü ve magnetik alan vektörüne dik bir vektördür.

$$F = qv \times B \quad (2.99)$$

Magnetik alana yerleştirilen bir yarıiletkende gözlemlenen Hall etkisi şekil 2.13'te gösterilmiştir. Magnetik alan z-yönünde ve yarıiletken üzerinden geçen I_x akımına dik olsun, bu durumda, yarıiletkende hareket eden elektron ve hollere akım ve magnetik alana dik kuvvet etki eder ve yarıiletkenin her iki kenarında pozitif ve negatif yüklerin toplanmasına neden olur. Elektriksel yüklerin bu şekilde ayrılması yarıiletkenin kenarları arasında elektriksel alan (Hall alanı) oluşturur. Magnetik kuvvet değeri, elektriksel kuvvete eşit olduğu zaman denge durumu meydana gelir. Bu denge durumunda,

$$F = q[E + v \times B] = 0 \quad (2.100)$$

yazılır. Buradan,

$$qE_y = qv_x B_z \quad (2.101)$$

olur. Hall alanının oluşturduğu Hall voltajıda

$$V_H = +E_H W \quad (2.102)$$

şeklinde yazılır. E_H pozitif ise V_H 'de pozitif olur. Hall voltajı çoğunluk taşıyıcıların holler olduğu p-tipi yarıiletkende pozitif, çoğunluk taşıyıcıların elektronlar olduğu n-tipi yarıiletkenlerde negatiftir. Hall voltajının işareti, katkılı yarıiletkenlerin tipini tanımlar. (2.102) denklemini, (2.101)'da yerine yazarak

$$V_H = v_x W B_z \quad (2.103)$$

elde edilir. p-tipi yarıiletken için hollerin sürüklenme hızını yazabiliriz.

$$v_{dx} = \frac{J_x}{ep} = R_H \frac{I_x}{Wd} \quad (2.104)$$

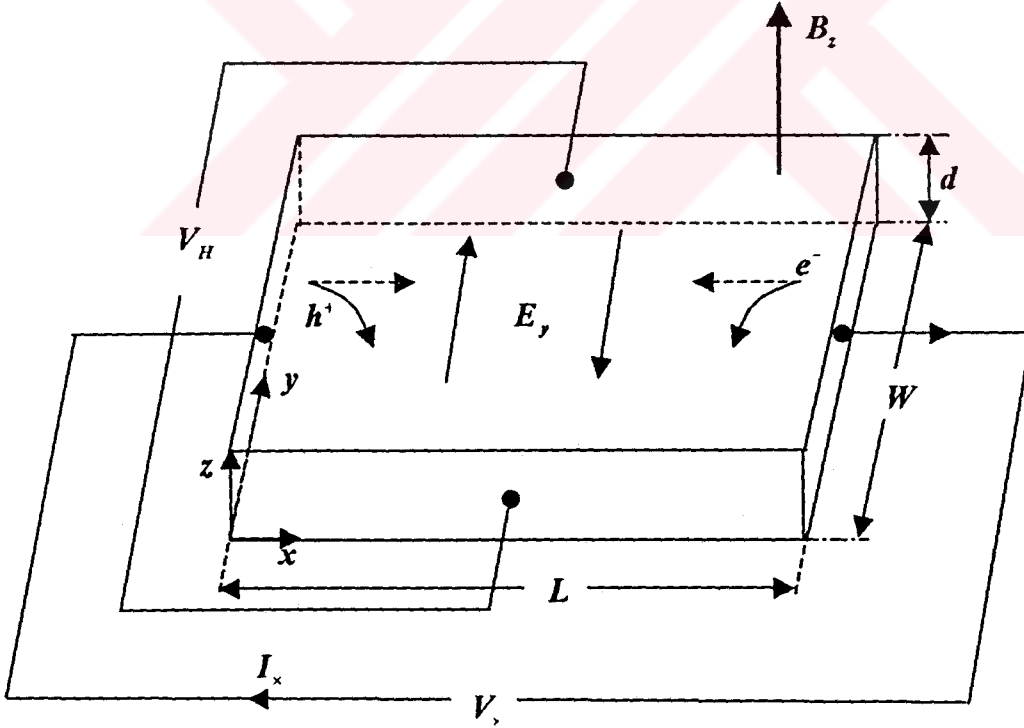
Burada R_H , Hall katsayısı olarak bilinir ve p-tipi yarıiletken için

$$R_H = \frac{1}{ep} \quad (2.105)$$

şeklinde verilir. Yük taşıyıcıları farklı sürüklenme hızlarına sahip olacaklarından bu ifadeyi yeniden yazabiliriz.

$$R_H = \frac{r}{ep} \quad (2.106)$$

olur. Burada r , Hall saçılma faktörü olarak bilinir ve saçılma mekanizmalarına bağlı olarak 1 ile 2 arasında değerler alır (Blood ve Orton 1992). (2.103) ve (2.104) denklemlerini birleştirerek Hall voltajı



Şekil 2.13. Bir yarı iletkende oluşan hall etkisi (Neaman 1992)

$$V_H = \frac{I_x B_z}{epd} \quad (2.107)$$

ile ifade edilir. Bu eşitlikten hol konsantrasyonunu

$$p = \frac{I_x B_z}{edV_H} \quad (2.108)$$

şeklinde bulunur. Böylece çoğunluk taşıyıcı hol konsantrasyonu akım, magnetik alan ve Hall voltajına bağlı olarak ifade edilir. N-tipi yarıiletkenler için çoğunluk taşıyıcı elektron konsantrasyonu

$$n = -\frac{I_x B_z}{edV_H} \quad (2.109)$$

olur. Burada ifade edelim ki Hall voltajı n-tipi yarıiletkenlerde negatiftir. Akım yoğunluğu ve elektrik alan ifadeleri birleştirilerek hol mobilitesi

$$\mu_p = \frac{I_x L}{epV_x Wd} \quad (2.110)$$

ile verilir. Aynı şekilde elektron mobilitesi

$$\mu_n = \frac{I_x L}{enV_x Wd} \quad (2.111)$$

olur. Akım yoğunluğu ve (2.107) eşitliği birleştirilerek Hall mobilitesi

$$\mu_H = \frac{V_H L}{WV_x B_z} \quad (2.112)$$

olur. İletkenlik mobiliteye bağlı olarak

$$\sigma = pe\mu_H \quad (2.113)$$

şeklinde yazılır. Hall etkisi ölçümleri öz direnç ölçümleri ile birleştirildiğinde donör ve akseptör tipi kirlilik merkezlerinin iyonizasyon enerjileri, kompensasyon oranı ve taşıyıcıların aktif saçılma mekanizmalarının belirlenmesinde kullanılır.

2.16. Fotoiletkenlik

Optik uyarma nedeniyle iletkenlikteki değişime fotoiletkenlik denir. Termal dengedeki bir yarıiletkende iletkenlik,

$$\sigma_0 = e(\mu_n n_0 + \mu_p p_0) \quad (2.114)$$

ile verilir. Yarıiletkende çoğunluk taşıyıcı üretilirse iletkenlik,

$$\sigma = e[\mu_n (n_0 + \delta n) + \mu_p (p_0 + \delta p)] \quad (2.115)$$

olur. Burada δn ve δp elektron ve hol konsantrasyonlarındaki artış miktarını gösterir. Bir n-tipi yarıiletken ele alalım ve $\delta n = \delta p \equiv \delta p$ olsun. Denge durumunda taşıyıcı konsantrasyonundaki artış $\delta p = G_L \tau_p$ ile verilir. G_L , taşıyıcı artış hızı ($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$) ve τ_p , artan azınlık taşıyıcı yaşam süresidir. (2.115) eşitliğini tekrar yazalım.

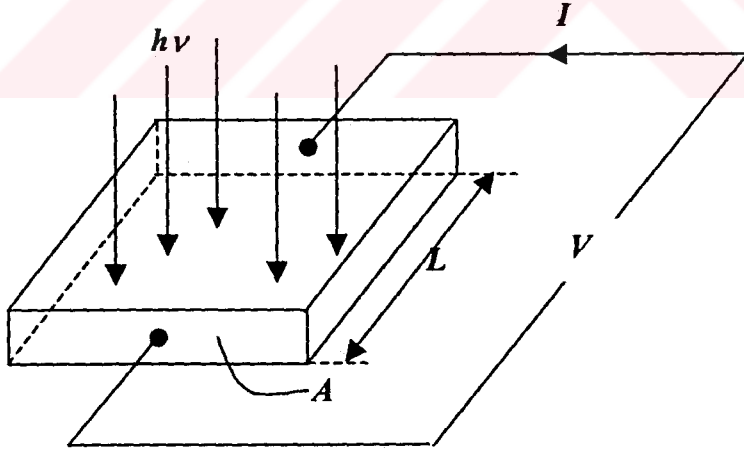
$$\sigma = e(\mu_n n_0 + \mu_p p_0) + e(\delta p)(\mu_n + \mu_p) \quad (2.116)$$

olur. Buradan fotoiletkenlik

$$\Delta\sigma = e(\delta p)(\mu_n + \mu_p) \quad (2.117)$$

olarak elde edilir.

Şekil 2.14'de görülen yarıiletkenin uçları arasına omik kontaklar vasıtasıyla bir potansiyel uygulanırsa, yarıiletkeninde oluşan elektrik alan E olur.



Şekil 2.14. Bir yarıiletkeninde oluşan fotoakım

Oluşan akım yoğunluğu,

$$J = (J_0 + J_L) = (\sigma_0 + \Delta\sigma)E \quad (2.118)$$

ile verilir. J_0 , optik uyarmadan önceki akım yoğunluğu; J_L , fotoakım yoğunluğudur.

$J_L = \Delta\sigma.E$ 'dir. Buradan fotoakım (I_L),

$$I_L = J_L.A = \Delta\sigma.AE = eG_L\tau_p(\mu_n + \mu_p)AE \quad (2.119)$$

ile verilir. Burada A , yarıiletkenin kesit alanıdır. Fotoakım, taşıyıcı artış hızı ve yarıiletken üzerine düşen ışık akısıyla orantılıdır. Elektron ve hol konsantrasyonlarındaki artış yarıiletken numune boyunca düzgün değilse toplam fotoakım, fotoiletkenliğin yarıiletkenin kesit alanı üzerinden integrasyonu ile bulunur. Elektron sürüklenme hızı $v_d = \mu_n E$ ile verilir. Elektronun yarıiletkeni geçiş hızı

$$t_n = \frac{L}{\mu_n E} \quad (2.120)$$

ile verilir. Fotoakım (2.119) eşitliğinden

$$I_L = eG_L \left(\frac{\tau_p}{t_n} \right) \left(1 + \frac{\mu_p}{\mu_n} \right) AL \quad (2.121)$$

bulunur (Neamen 1992).

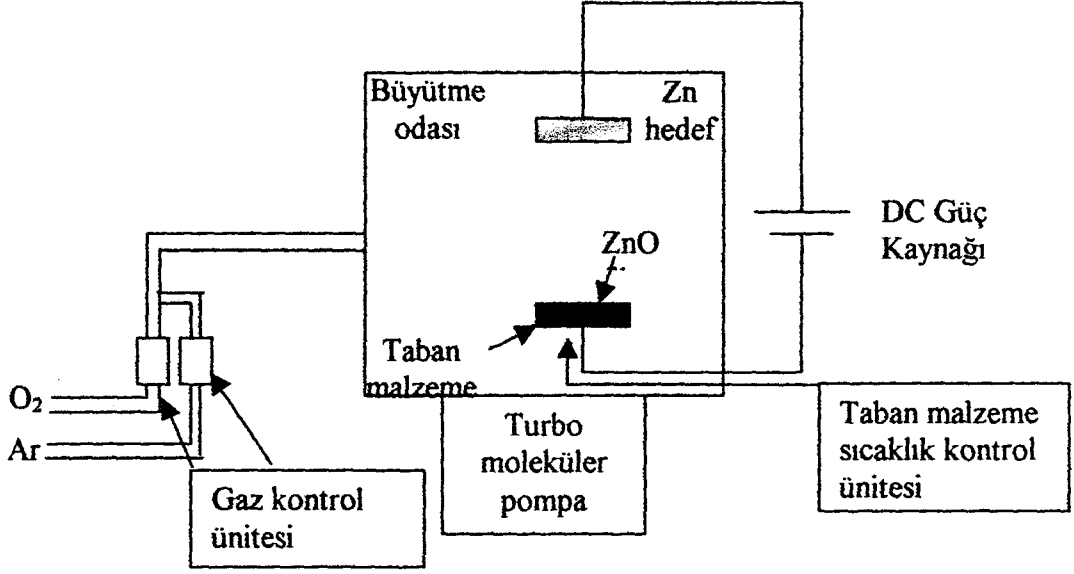
3.MATERYAL ve METOT

3.1.Giriş

Bu bölümde, Soğurma, Fotoiletkenlik ve Hall olayı için kullanılan numuneler Amerika Birleşik Devletlerindeki Wake Forest Üniversitesinden temin edilmiş olup, reaktif püskürtme (reactive sputtering) metodu kullanılarak Safir (Al_2O_3) ve Silisyum (Si) taban malzemesi üzerine büyütülmüştür (Tüzemen *et al.* 2001). $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$ numuneleri, Sn oranına bağlı olarak Spray Pyrolysis (SP) metoduyla mikroskop camları üzerine büyütülmüş olup Osmangazi Üniversitesinden temin edilmiştir. Burada, numuneler üzerinde yapılan Soğurma, Fotoiletkenlik ve Hall ölçümü gibi karakterizasyon tekniklerinin deneysel detayları ve deneylerin gerçekleştirilebilmesi için gerekli numune hazırlama metotları üzerinde durulacaktır.

3.2. Reaktif Püskürtme (Reactive Sputtering) Metodu

Bu metot, büyütülecek numuneyi oluşturan elementlerden en az birinin belli bir kesrinin gaz fazında büyütme sistemi içerisine püskürtülmesi olarak tanımlanabilir. Bu metodun avantajları arasında bileşik malzemenin metalik hedef kullanılarak oluşturulması ve filmlerin bileşiklerinin istenilen oranlarda elde edilmesi sayılabilir. Dezavantajları olarakta, içeriye gönderilen gazın kesrinin filmin özelliklerini etkilemesi ve bu etkinin tahmin edilmesinin zor olması sayılabilir. Şematik diyagramı şekil 3.1’de gösterilen bu teknikte ZnO ince filmler 4N’lik Zn hedeften (%99.99) O_2 /Ar atmosferinde turbo moleküler pompa tarafından havası boşaltılmış kapalı bir büyütme odasında DC düzlemsel magnetron kaynağı kullanılarak $3 \cdot 10^{-2}$ torr oksijen basıncı altında büyütülmüş ve büyütme işlemi esnasında taban malzemenin sıcaklığı 350°C olarak tutulmuştur. Bu çalışmada, numuneye ohmik kontak yapmak için Al ve Au buharlaştırılmıştır ve ortamda %50 oksijen varken n-tipi ZnO ve oksijen oranı %83’e çıkartıldığında da p-tipi ZnO elde edilmiştir (Tüzemen *et al.* 2001).



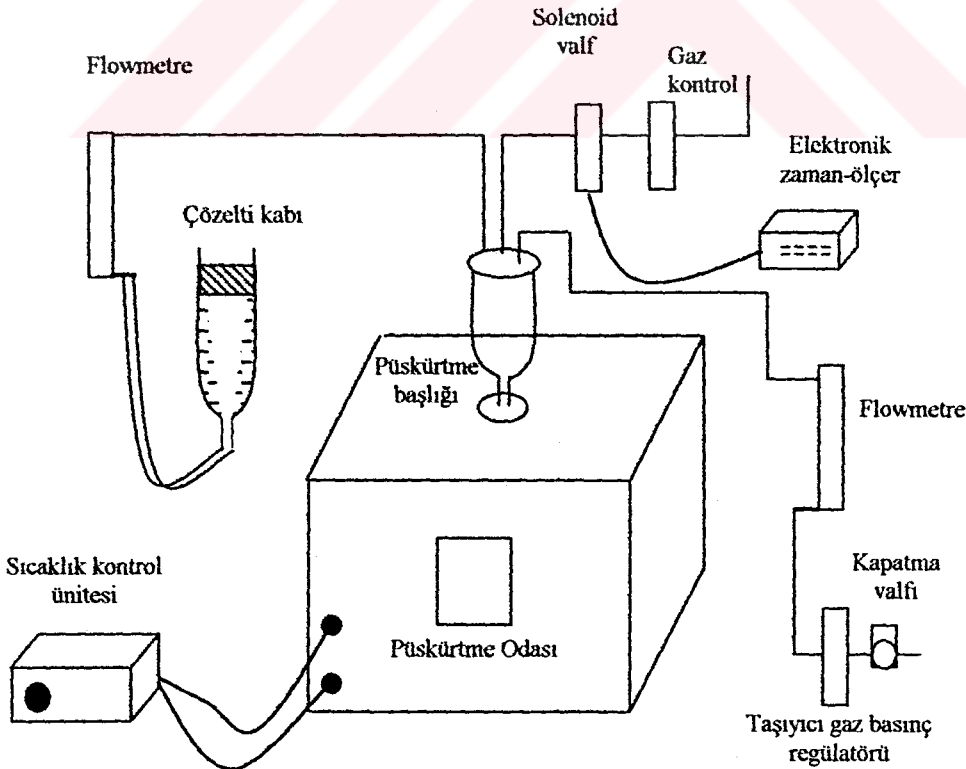
Şekil 3.1. Reaktif Püskürtme Metodunun şematik gösterimi (Doğan 2001)

3.3. Spray Pyrolysis Metodu

Spray pyrolysis tekniği sulandırılmış çözeltinin, belirli taban sıcaklıklarında, önceden ısıtılmış cam, metal ve seramik tabanlar üzerine püskürtülmesi esasına dayanan ekonomik bir tekniktir. Pyrolysis kelimesi, ısıtarak çözme anlamına gelmektedir. SP tekniği diğer yarıiletken film elde etme tekniklerine göre daha geniş yüzeyli (cm^2 mertebesinde) yarıiletken filmlerin elde edilmesinde kullanılmaktadır. SP, karmaşık aletler içermeyen ve kısa zamanda yarıiletken filmlerin elde edilmesini sağlayan basit bir tekniktir. Bu tekniğin şematik düzeneği şekil 3.2.'de görülmektedir. SP; elde edilecek katı numunelerin elementlerinin tuzlarından ve organik bileşiklerinden belirli konsantrasyonlarında hazırlanmış çözeltilerin, istenilen hacimde karıştırılarak, kimyasal veya Ultrasonik olarak temizlenmiş ve önceden ısıtılmış tabanlar üzerine direkt sentezlenmesi ile yarıiletken filmlerin oluşmasını sağlayan kimyasal bir tekniktir. Taşıyıcı gaz olarak azot gazı ($0,2-0,4 \text{ kg/cm}^2$) veya sıkıştırılmış hava ($1,5-2 \text{ bar}$) kullanılmaktadır. İstenmeyen atık gazlar bir fan yardımıyla spray odacığından dışarı atılır. Spray pyrolysis tekniğinde çözelti akış hızı flow-metre ile kontrol edilmektedir

Genel olarak bu teknik ile elde edilen filmler polikristal olup yüksek öz dirençli ve çok düşük mobilitelere sahiptirler. Bu yüksek öz direnç ve düşük mobilitelere katkı olarak yapılarak yada filmler tavlanarak düşürülmektedir. In katkılı CdS filmlerinin öz direncinin düştüğü fakat bu filmlerin kristalleşmesinin kötü olduğu belirtilmiştir. SP, fotovoltaiik heteroeklem güneş pillerinin oluşturulmasında önemli bir tekniktir. Bu teknik kullanılarak ikili, üçlü, dördü ve son zamanlarda da beşli elementlerden oluşan yarıiletken filmler oluşturulmaktadır.

Çalışmamızda kullandığımız $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{SnO})_x$ ($0 \leq x \leq 1$) filmler spray pyrolysis metoduyla şu şekilde büyütüldü; Spray çözeltisi, deiyonize su da çözölmüş $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşikleri uygun molaritelerde karıştırılarak hazırlandı. $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$ bileşiğindeki Sn elementinin x oranı, her bir numunenin büyütme çözeltisine ilave edildi. Çözelti, 60°C sıcaklığında tutularak bir saat karıştırıldı. Hazırlanan çözelti, $(10 \times 10 \text{ mm}^2)$ büyüklüğündeki mikroskop camları üzerine

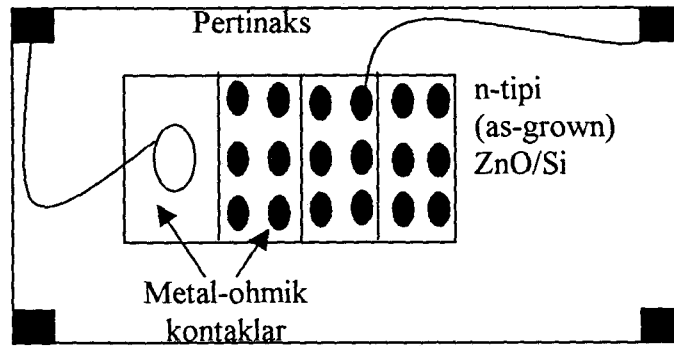


Şekil 3.2. Spray pyrolysis metodunun şematik gösterimi

ultrasonik püskürtme başlığıyla püskürtüldü. Taşıyıcı gaz olarak 1,5 bar basınca sahip hava kullanıldı. Bir numuneye 200 cm^3 çözelti kullanıldı ve 40 dakika boyunca mikroskop camları üzerine püskürtüldü. Çözelti akış hızı $5 \text{ cm}^3 / \text{dakika}$ 'da sabit tutuldu ve flowmetre ile kontrol edildi. Püskürtme başlığı ve taban malzeme arasındaki mesafe 35cm olup taban malzemenin sıcaklığı 350°C 'de tutularak hassasiyeti $\pm 5^\circ \text{C}$ olan sıcaklık kontrol ünitesiyle kontrol edildi (Yıldırım *et al.* işlemde).

3.4. Numune Hazırlama

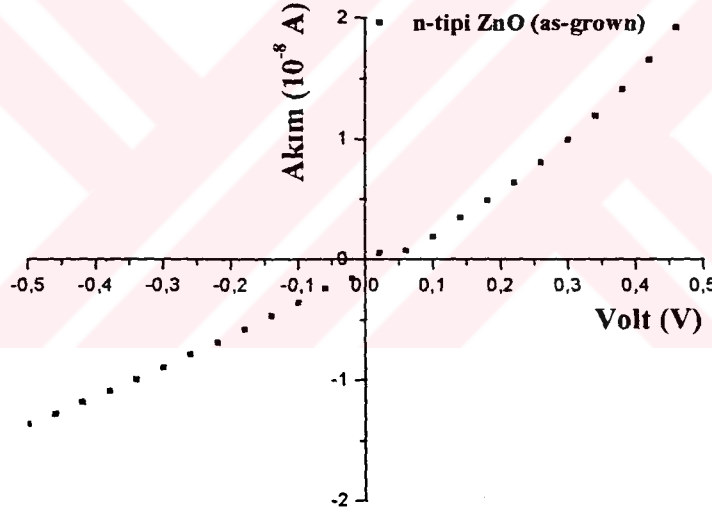
Soğurma ölçülerinin alınacağı Spray pyrolysis metoduyla büyütülmüş $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$ ($x = 0, \dots, 0.6$) numunelerine ve Reactive sputtering metoduyla büyütülmüş ZnO tek kristali, $\text{O}_2/\text{Ar}=1,7$ 'de tutularak azot (N) katkılanmış ZnO ve $\text{O}_2/\text{Ar}=1,41, 0,41, 0,5-0,6$ olan ZnO numunelerine herhangi bir fiziksel işlem yapılmamış olup sadece aseton ile kimyasal temizleme yapılmıştır. Spray pyrolysis metoduyla büyütülmüş numuneler mikroskop camları üzerine büyütülmüş olup Reactive sputtering metoduyla büyütülen numuneler de Al_2O_3 ve Si taban malzemesi üzerine büyütülmüştür. Bu numuneler sırasıyla numune tutucu yardımıyla kroyostata yerleştirilerek dalga boyuna bağlı olarak oda sıcaklığında ve 15-320K aralığında soğurma ölçüleri alındı. Elektriksel ölçümler için kullanılan, Si taban üzerine büyütülen n-tipi ZnO (*as-grown*) numunesinin, bir köşesine dikdörtgen şeklinde (0.4 mm 'ye 0.5 mm) alüminyum buharlaştırılarak ohmik



Şekil 3.3. Elektriksel ölçümlerde kullanılan n-tipi (*as-grown*) ZnO/Si'un şematik görünümü

kontak yapıldı. Ohmik kontaklar yapıldıktan sonra 600°C 'de 3 dakika tavlandı. Numunelerin diğer geri kalan kısımlarına altın, gümüş ve kalaydan oluşan 6'şar tane nokta kontaklar yapıldı. I-V ölçümleri sonucunda kontakların ohmik olup olmadıkları tespit edildi. Bütün ölçümler ohmik kontaklar üzerinden alındı.

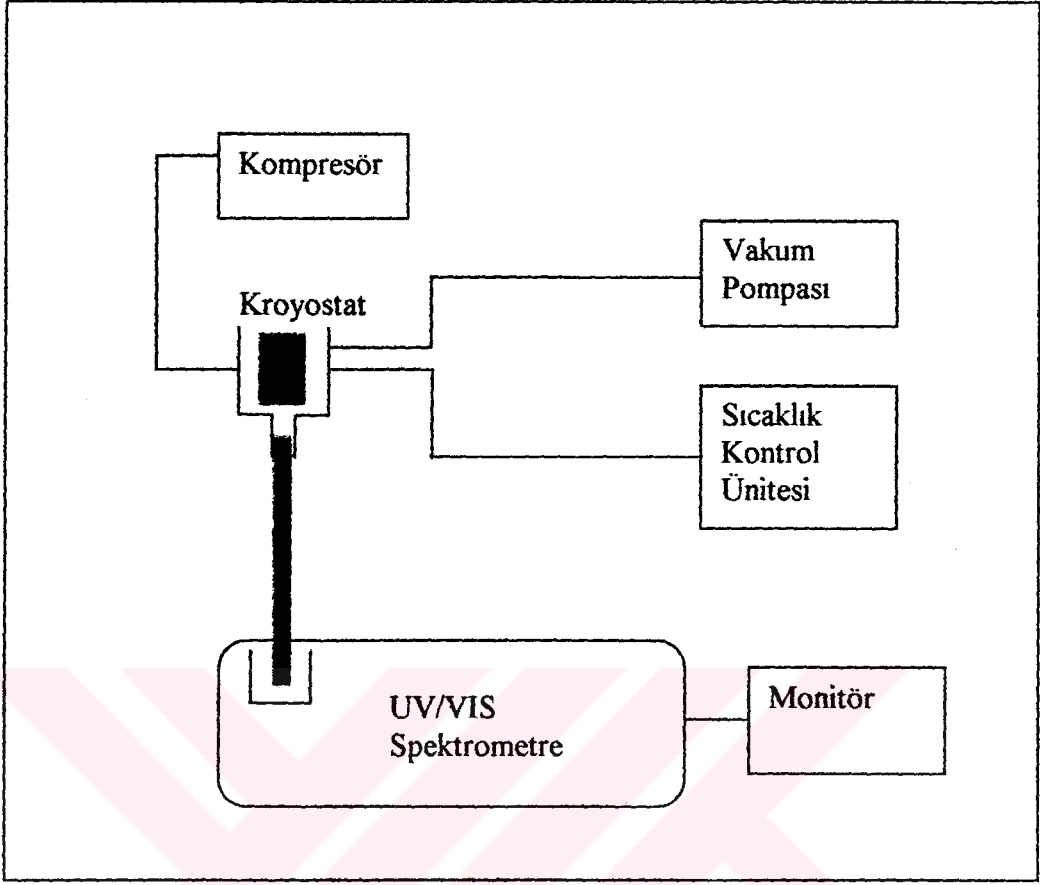
Bu işlemlerden sonra ZnO numuneleri pertinaks malzeme üzerine yapıştırıldı. Alüminyum ohmik kontaktan I-V ve diğer elektriksel ölçümlerden kullanılması için ince bir telle uç alındı (şekil 3.3.). Ayrıca Hall ölçümleri yapabilmek için numunelerin dört köşesine indiyumdan oluşan nokta kontaklar yapılarak kontakların dirençleri ohmik olup olmadıkları I-V karakteristikleri ölçülerek kontrol edildi (şekil 3.4).



Şekil 3.4. Numunelerde ohmik kontak olduğunu gösteren tipik bir I-V karakteristiği

3.5. Soğurma Ölçümlerinin Alınması

Yarıiletkenlerin kristal yapısı, direk ve indirek yasak bant aralığının belirlenmesi, kirlilik atomlarının ve yapısal kusurlarının araştırılması, fonon enerjilerinin hesap edilmesi, yaklaşık bant yapısı, yarıiletkenin tanımlanması ve özelliklerinin ortaya çıkarılması birkaç teknik haricinde genellikle soğurma deneyleri ile tayin edilir.



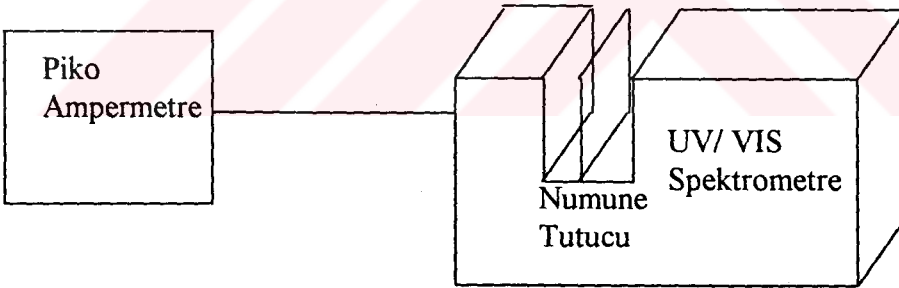
Şekil 3.5. Soğurma ölçümlerinin yapıldığı sistemin blok diyagramı

$Zn_{1-x}Sn_xO$ ve diğer numunelerin üzerinde gönderilen ışığın dalga boyuna bağlı soğurma ölçümlerini almak için her bir kristal numune tutucu yardımıyla kapalı devre helyum kroyostatına sırasıyla yerleştirildi. Kapalı devre kroyostat, çalışma aralığı dalga boyu cinsinden 190-1100 nm olan Perkin Elmer UV/VIS Lambda 2S spektrometresi içerisine uygun şekilde konumlandırıldı. Spektrometrenin dalga boyu rezulasyonu seçiciliği 2 nm'den daha küçüktür. $Zn_{1-x}Sn_xO$ numuneleri için soğurma ölçümleri oda sıcaklığında dalga boyuna bağlı olarak Perkin Elmer tarafından yazılan UV/WinLab Version 2.0 paket programı vasıtasıyla alındı. Diğer numuneler için, kroyostattaki basınç, 10^{-6} mbar değerine düşünceye kadar vakum pompası yardımıyla sistem vakum altına alındı ve sistemin sıcaklığı 15K'e düşürüldü. Bu sıcaklık değeri kroyostat içerisine yerleştirilen orijinal Si sensör yardımıyla sıcaklığa karşılık set edilen volt değeri okunarak tayin edildi. Her bir numune için soğurma ölçüsü Perkin Elmer tarafından yazılan UV/WinLab Version 2.0 paket programı vasıtasıyla alındı. Bu ölçümlerde Blok

diyagramı şekil 3.5’de gösterilen sistem kullanıldı ve sıcaklık 10K artırırlarak 20-320K sıcaklık aralığında bu soğurma ölçümleri yapıldı.

3.6. Fotoiletkenlik Ölçümleri

Fotoiletkenlik ölçümleri oda sıcaklığında yapıldı ve ölçümlerde Silisyum üzerine büyütülmüş n-tipi ve p-tipi ZnO (as-grown) ile n-tipi ve p-tipi ZnO (vakumda tavllanmış) numuneleri kullanıldı. Numuneye daha önceden hazırlanan omik kontaklar yardımıyla sabit bir gerilim uygulanarak belirli dalga boylarında ışık düşürüldü ve akımın değişimi incelendi. Kullanılan deney sisteminin blok diyagramı şekil 3.6’de görülmektedir. Numuneye bir gerilim uygulamak ve buna karşı oluşan akımı ölçmek için “Keitley 487 Picoampermetre/Voltage Source” kullanıldı. Elektriksel ölçümler sırasında numune üzerine tek dalga boylu ışık düşürebilmek için yaklaşık olarak ± 2 nm hassasiyete sahip Perkin Elmer UV/VIS Lambda 2S spektrometresi kullanıldı.



Şekil 3.6. Fotoiletkenlik ölçümlerinin yapıldığı deneysel düzeneğin blok diyagramı

Şekil 3.6’da blok diyagramı gösterilen deney düzeneği yardımıyla alınan fotoiletkenlik ölçümlerini şu şekilde sıralayabiliriz.

N- ZnO (as-grown) ve p- ZnO (as-grown) numunelerinde $V=2$ volt uygulandı ve üzerine UV/VIS spektrometre yardımıyla 300-1100nm dalgaboyu aralığında ışık düşürülerek dalga boyuna bağlı spektral fotoakım değişimi ölçüldü

N-tipi ZnO (*as-grown*) ve p-ZnO (*as-grown*) numunelerine, 0.5 volt sabit gerilim uygulanırken aynı anda UV/VIS spektrometre yardımı ile numune üzerine 1100 nm dalgaboylu ışık düşürüldü ve oluşan fotoakımın zamana bağlı değişimi ölçüldü.

N-tipi ZnO (vakumda tavllanmış) ve p-ZnO (vakumda tavllanmış) numunelerine sırasıyla 0.2 ve 0,5 volt sabit bir gerilim uygulanarak üzerine UV/VIS spektrometre yardımı ile 1100 nm dalga boyu ışık düşürüldü ve zamana bağlı fotoakım değişimi ölçüldü.

N- ZnO (*as-grown*) numunesine yalnız 1100 nm dalga boyu ışık düşürülerek fotoiletkenlik ölçümleri yapıldı.

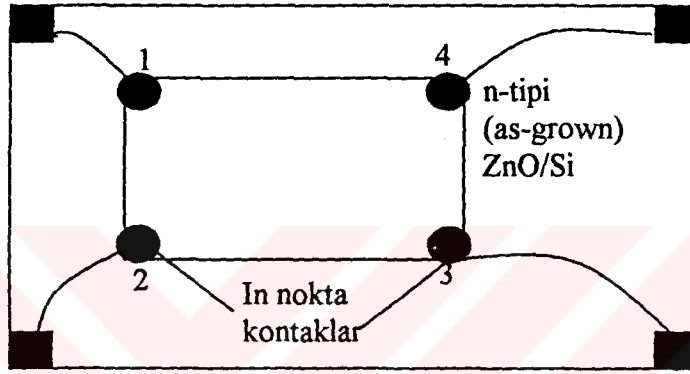
3.7. Numuneyi Vakumda Tavlama İşlemi

Safir üzerine $O_2/Ar=1,41$ oranında tutularak büyütülmüş ZnO ince filminde oksijen boşluklarından (V_o) ileri geldiğini düşündüğümüz soğurma piklerini elde edebilmek için vakum tavlama (annealing) işlemi yapıldı. Bu işlemde Edwards 6E4 kaplama ünitesi kullanıldı. Bu üniteye Fe-Ni termocouple yerleştirildi ve ucu molibden potanın üzerine tutturuldu. Buradan sıcaklık değerleri, kalibrasyonu yapılmış dijital gösterge vasıtasıyla okundu. Annealing esnasında basınç 10^{-5} torr'a düşürüldü. Numune sırasıyla 10 dakika, 20 dakika, 30 dakika, 40 dakika, 50 dakika ve 60 dakika sürelerle tavlandı. Her bir tavlama sonrası soğurma ölçümleri alındı.

Silisyum üzerine büyütülmüş n-tipi ZnO (*as-grown*) numunesi üzerinde alınan ölçümlerde oksijen boşlukları (V_o) ve Zn arayer atomları (Zn_i) ve diğer kusur merkezlerinin iletkenliğe etkisini araştırabilmek için vakumda tavlama (annealing) işlemi yapıldı. Bu işlemde Edwards 6E4 kaplama ünitesi kullanıldı. Tavlama sıcaklığı potaya uygulanan akımın verdiği sıcaklık değeri kalibre edilerek $750^{\circ}C$ 'de sabit kalacak şekilde ayarlandı. Numune potanın üstüne yerleştirilerek basınç 10^{-5} torr'a düşürüldü ve bu vakum ortamında 30 dakika tavlama işlemi yapıldı.

3.8. Hall Etkisi Ölçümü

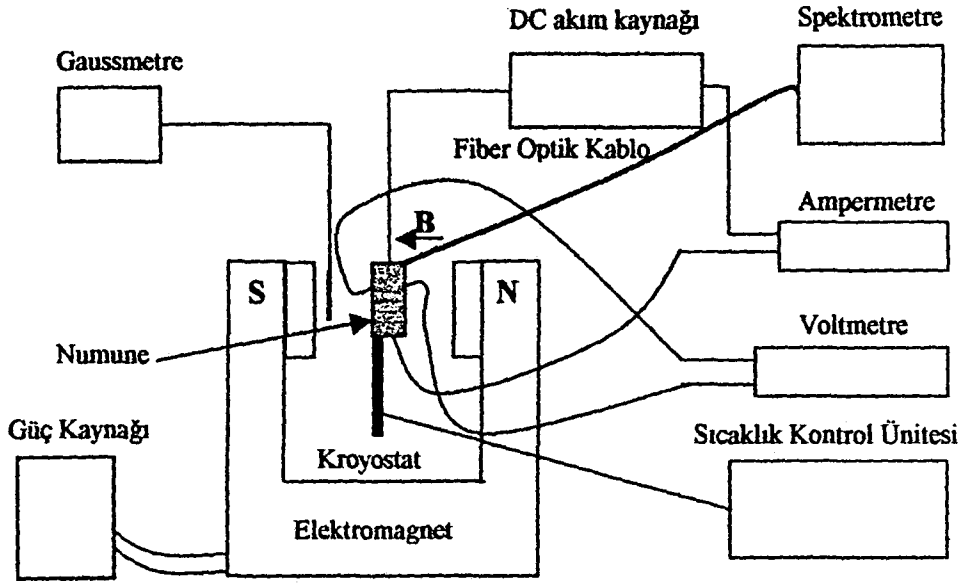
Hall etkisi ölçümü için kullanılan n-tipi ZnO (*as-grown*) numunesinin kenarlarına indiyum kontaklar yapıldı ve numunenin taban malzemesinin (Si) altına az miktarda vernik sürülerek şekil 3.7’de görüldüğü gibi pertinaks malzemeden yapılmış numune tutucuya yerleştirildi.



Şekil 3.7. Hall etkisi ölçümlerinde kullanılan n-tipi (*as-grown*) ZnO/Si’un şematik görünümü

N-tipi ZnO (*as-grown*) üzerinde yapılan Hall ölçümü sisteminin blok diyagramı şekil 3.8’de verilmiştir. Pertinaks malzeme üzerine tutturulan numunenin iki çapraz ucuna sabit akım kaynağı bağlandı ve diğer iki çapraz kontak ise Hall voltajını ölçmek için kullanıldı. Sabit akım kaynağı olarak akım hassasiyeti 100 nA olan Keitley 610C I-V seti kullanıldı. Hall voltajı ölçümleri, hassasiyeti 100 nV olan Hameg programlanabilir sayısal multimetresi (Hm 8112-2 model) yardımıyla ölçüldü.

Manyetik alanda ölçüm yapabilmek için numune 2.5 cm aralığında 12 kG’luk maksimum alan üretebilen Varian V-2900 elektromagnetin kutupları arasına yerleştirildi. Bilinmeyen manyetik alan F.W.Bell Gauss/Teslametre (model 5080) yardımıyla belirlendi. Ayrıca numune üzerine ışık düşürülerek Hall voltajı belirlendi. Numune üzerine tek dalga boylu 1100 nm ışık yaklaşık olarak ± 2 nm hassasiyete sahip “Perkin Elmer UV/VIS Lambda 2S Spektrometresi” kullanıldı. Spektrometreden ışık



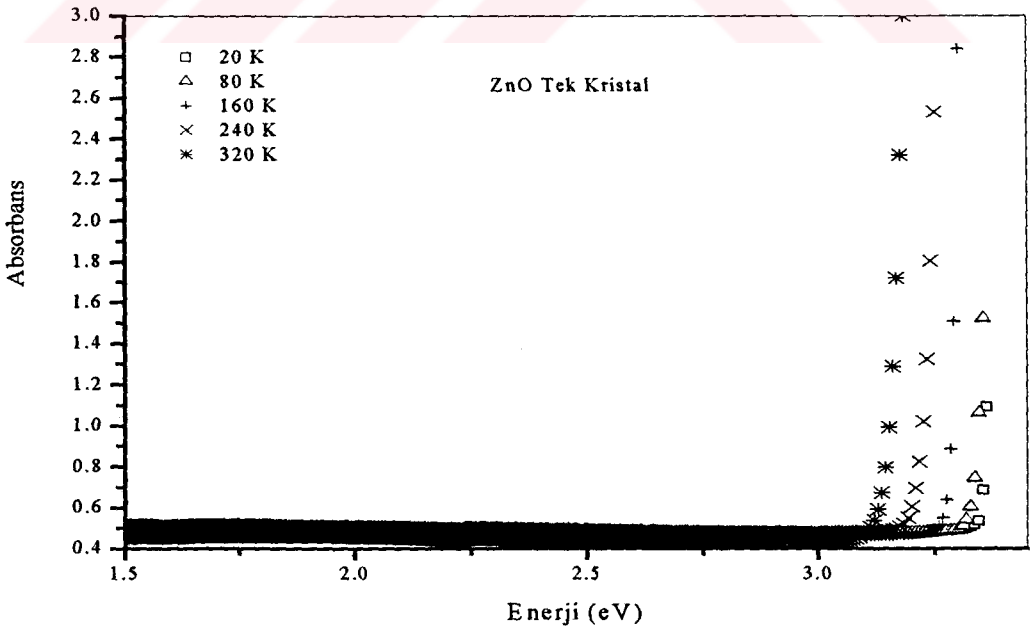
Şekil 3.8. Hall ölçümlerinin yapıldığı sistemin blok diyagramı

fiber optik kablo ile elektromagnetin kutupları arasına iletildi ve numune üzerine düşmesi sağlandı. Öncelikle çapraz iki uçtan akım uygulandı ve magnetik alan altında diğer iki çapraz uçtan Hall potansiyeli değeri okundu. Sonra, fiber optik kablo yardımıyla numune üzerine 1100 nm dalga boylu ışık düşürülerek tekrar Hall potansiyeli okundu ve diğer deneylerde elde edilen ölçümlerle bu değerler birlikte değerlendirildi.

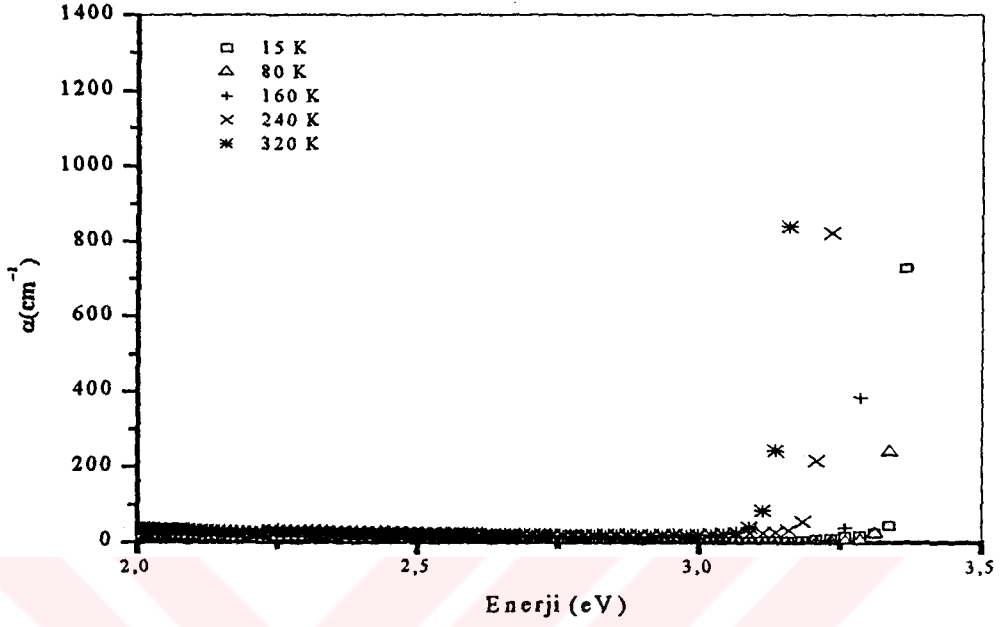
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. ZnO Tek Kristalinde Optik Soğurma

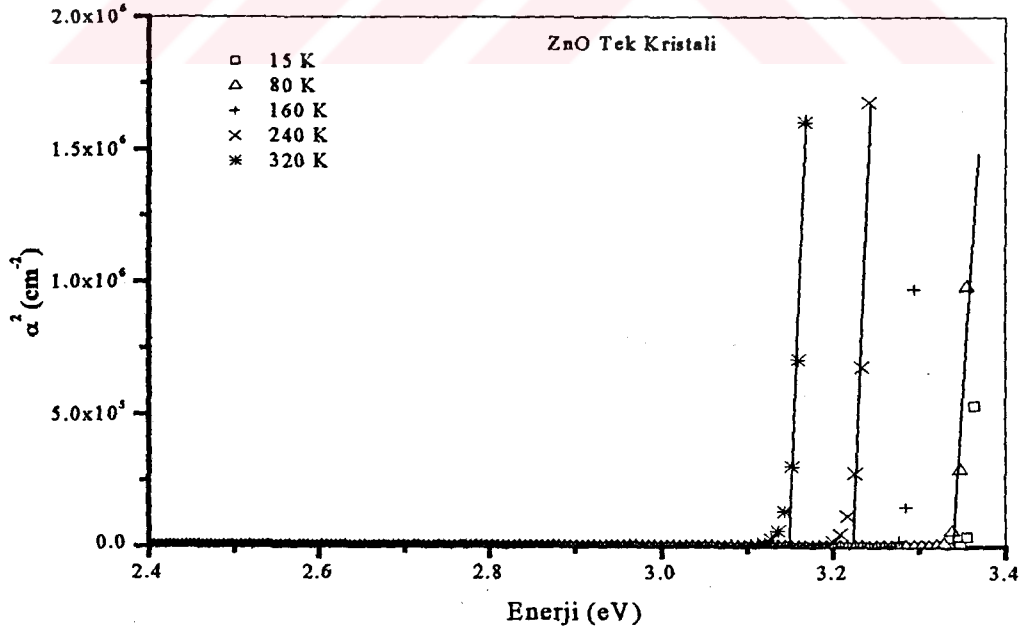
Safir (Al_2O_3) taban malzemesinin (0001) yüzeyine büyütülen ZnO tek kristali üzerinde soğurma ölçümleri şekil 3.5'teki düzenek yardımıyla alındı. Bu absorbans değerleri (2.53) ve (2.54) eşitlikleri ve absorbans değerinin minimum değeri olarak sabitleştiği noktada, soğurma katsayısı sıfır kabul edilerek, soğurma katsayısı değerlerine dönüştürüldü (Fornari *et al.* 1990). ZnO tek kristalinde yansıma katsayısı $R=0.26$ olarak bulundu. Absorbans ve soğurma katsayılarının numune üzerine gelen foton enerjilerine göre değişimi şekil 4.1 ve şekil 4.2'de görülmektedir. Tek kristal, mükemmel kristal yapıya sahip olması ve birim hücrenin (x,y,z) doğrultularında düzgün tekrar etmesi ve kirlilik seviyelerinin olmaması nedeniyle, yasak enerji aralığında soğurma vermemektedir. Soğurmaya neden olan elektronik geçişler valans bandından iletkenlik bandına geçen elektronlar tarafından



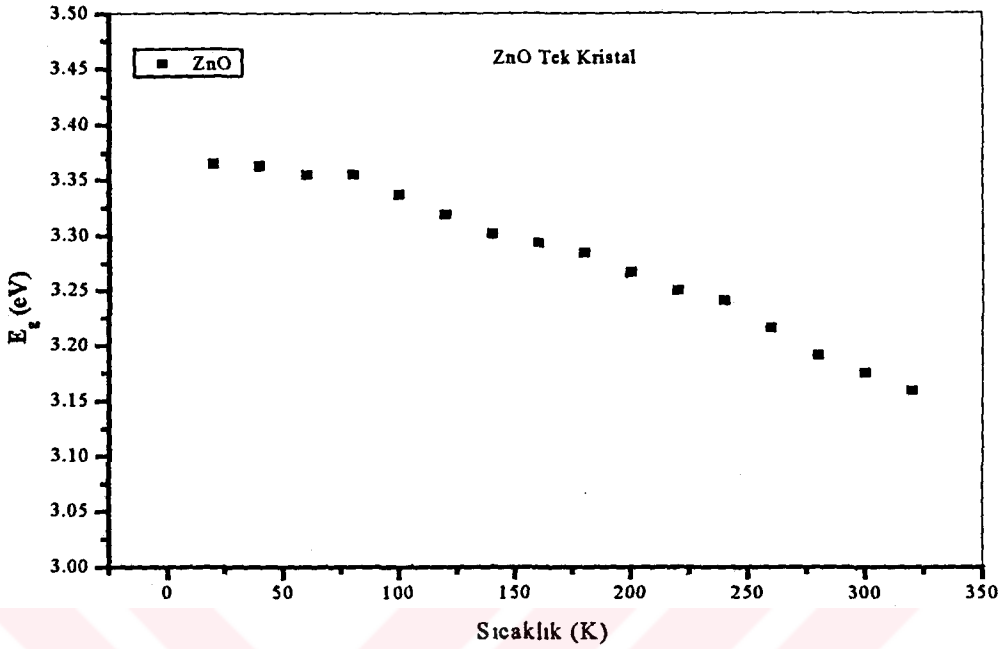
Şekil 4.1. ZnO tek kristalinde numune üzerine gelen foton enerjisine göre absorbans değerlerinin spektral değişimi



Şekil 4.2. ZnO tek kristalinde numune üzerine gelen foton enerjisine göre soğurma katsayısının spektral değişimi



Şekil 4.3. ZnO tek kristalinde numune üzerine gelen foton enerjisine göre soğurma katsayısı karesinin spektral değişimi



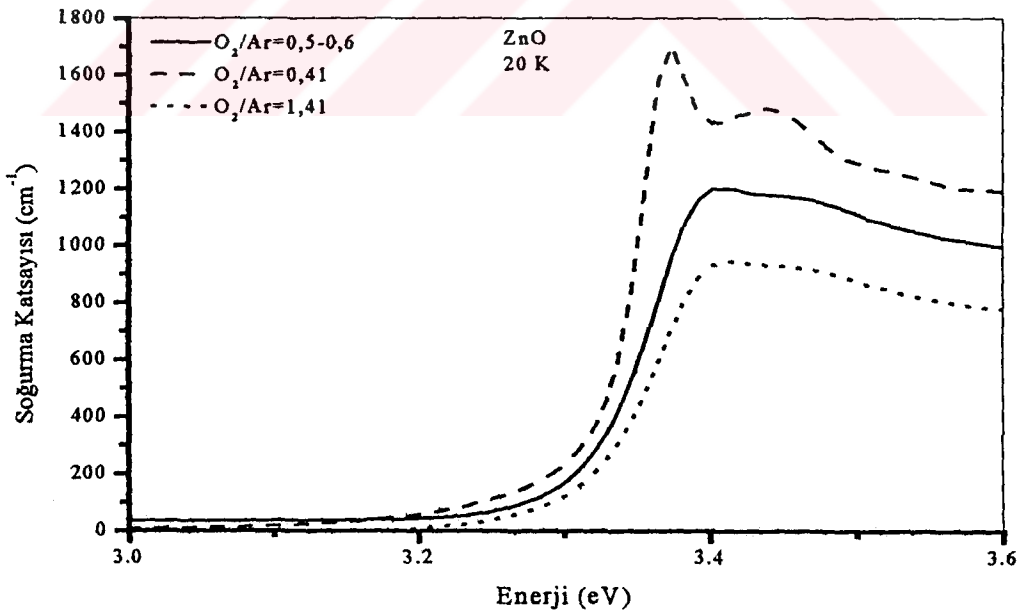
Şekil 4.4. ZnO tek kristalinde yasak enerji aralığının sıcaklığa bağlı değişimi

sağlanmaktadır. Bu durum, şekil 4.1 ve şekil 4.2’de açıkça görülmekte ve numune yasak enerji aralığı değerinde keskin bir bant kenarı soğurması vermektedir. Numunenin 15K ve 20-320K sıcaklık aralıklarında 10K’lık artışlarla soğurma ölçümleri alındı. Numune direkt yasak enerji aralığına sahip olduğundan (2.60) eşitliği kullanılarak sıcaklığa bağlı yasak enerji aralığı değişimi bulundu. Bu değişim, Şekil 4.4’de gösterilmiştir. Şekil 4.4’te görüldüğü gibi yasak enerji aralığı 20K’da 3,365eV iken azalarak 320K’da 3,159eV olmakta yani yasak enerji aralığı daralmaktadır. Yarıiletkenlerde yasak enerji aralığı genel olarak sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Çünkü, sıcaklık arttıkça kristal örgü titreşimi artmakta, kristal örgüsü genişlemekte ve valans bandı iletkenlik bandına yaklaşmaktadır. Bu ise temel soğurmanın uzun dalga boylu bölgeye kaymasına neden olmaktadır. Yasak enerji aralığının sıcaklıkla değişimi (2.76) eşitliğiyle verilmiştir. Bu denklemin sağ tarafındaki ilk terim basıncın yasak enerji aralığındaki değişime katkısını, ikinci terim de elektron-fonon etkileşmesinin yasak enerji aralığındaki değişime katkısını ifade etmektedir.

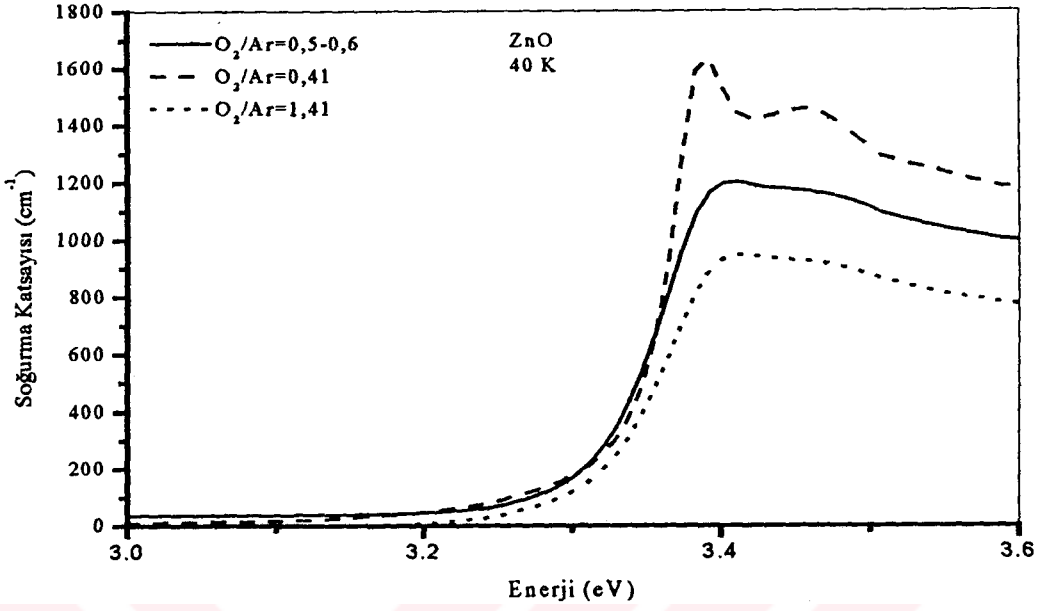
4.4. ZnO Kristallerinde Optik Soğurma Sonuçları

4.4.1. Farklı Oksijen Oranlarında Büyütülen ZnO Kristallerinde Optik Soğurma

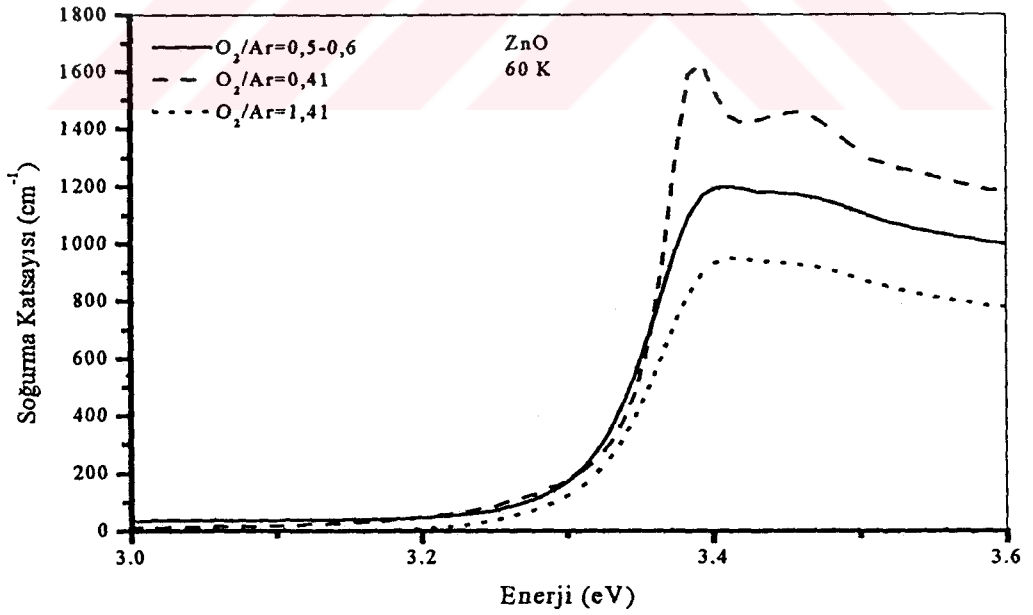
Bu bölümde, reactive sputtering metoduyla $O_2/Ar=0,41$, $O_2/Ar=0,5-0,6$ ve $O_2/Ar=1,41$, oranlarındaki ortamda safir taban malzemesi üzerine büyütülmüş ZnO ince filmlerinde alınan optik soğurma sonuçları verilecektir. Bu numunelerin optik soğurma ölçümleri daha önceki numunelerde olduğu gibi şekil 3.5'teki düzenek yardımıyla sıcaklığa bağlı olarak alındı. Sıcaklık 20K'dan 320K'ya kadar 10K aralıklara değiştirildi. Absorbans değerleri, (2.53) ve (2.54) eşitlikleri kullanılarak soğurma katsayısı değerlerine dönüştürüldü. Soğurma katsayısı değerleri hesaplanırken, herbir numune için, absorbans değerinin minimum olduğu noktada soğurma katsayısı sıfır kabul edildi. Soğurma katsayısının numune üzerine gelen foton enerjisine göre değişim spektrumları şekil 4.5'den şekil 4.20'ye kadar gösterildi.



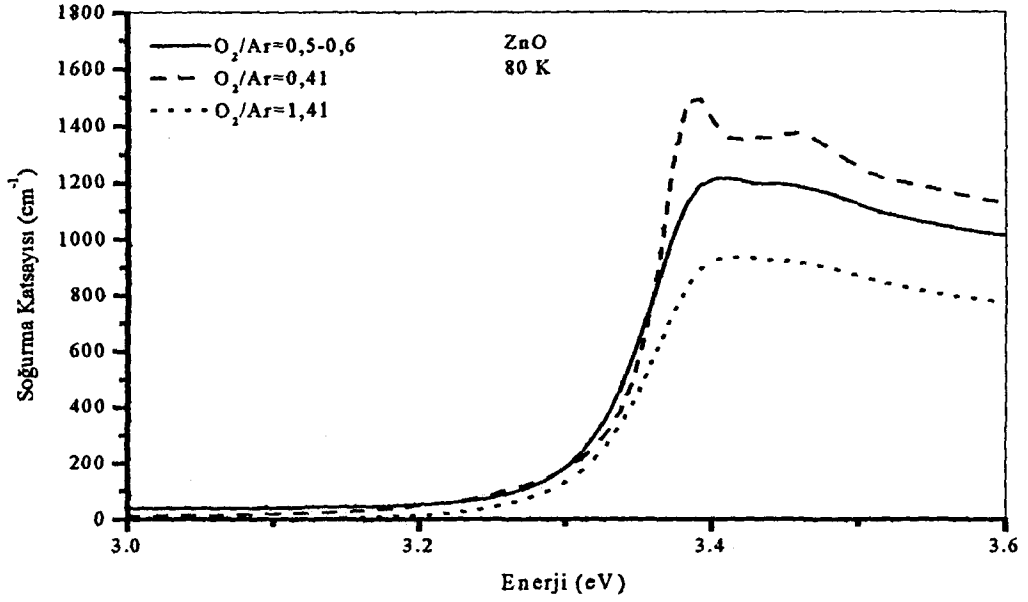
Şekil 4.5. Reactive sputtering metoduyla değişik O_2/Ar oranlarında büyütülmüş ZnO ince filmlerinin 20 K'daki optik soğurma spektrumu



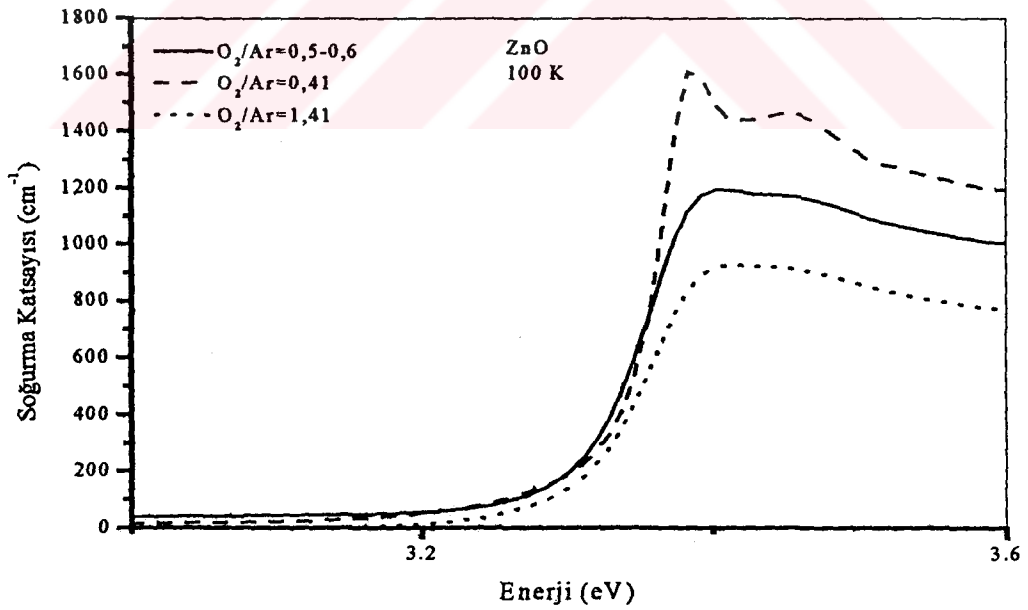
Şekil 4.6. Reactive sputtering metoduyla değişik O_2/Ar oranlarında büyütülmüş ZnO ince filmlerinin 40K'daki optik soğurma spektrumu



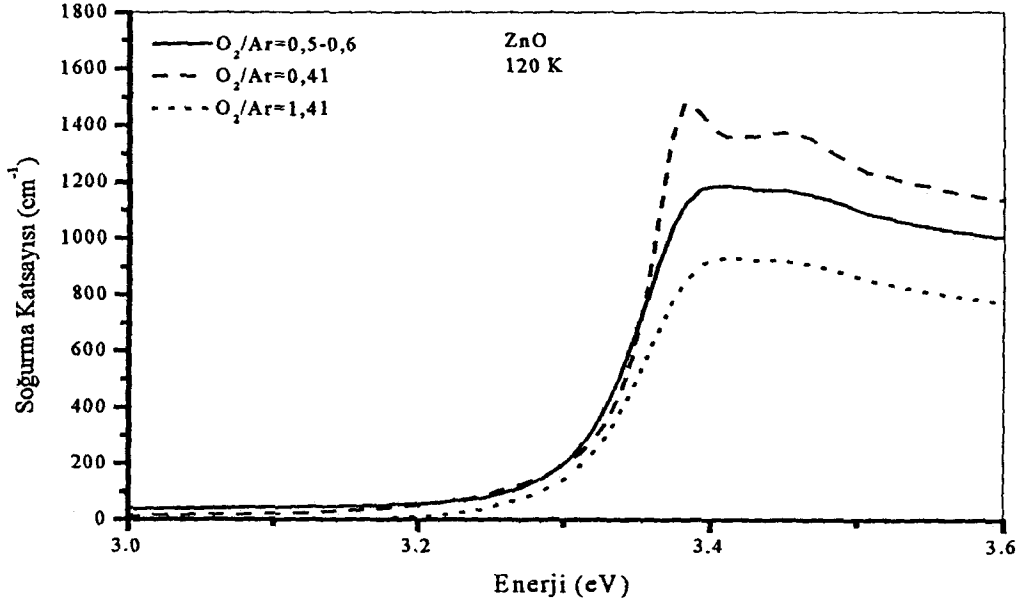
Şekil 4.7. Reactive sputtering metoduyla değişik O_2/Ar oranlarında büyütülmüş ZnO ince filmlerinin 60K'daki optik soğurma spektrumu



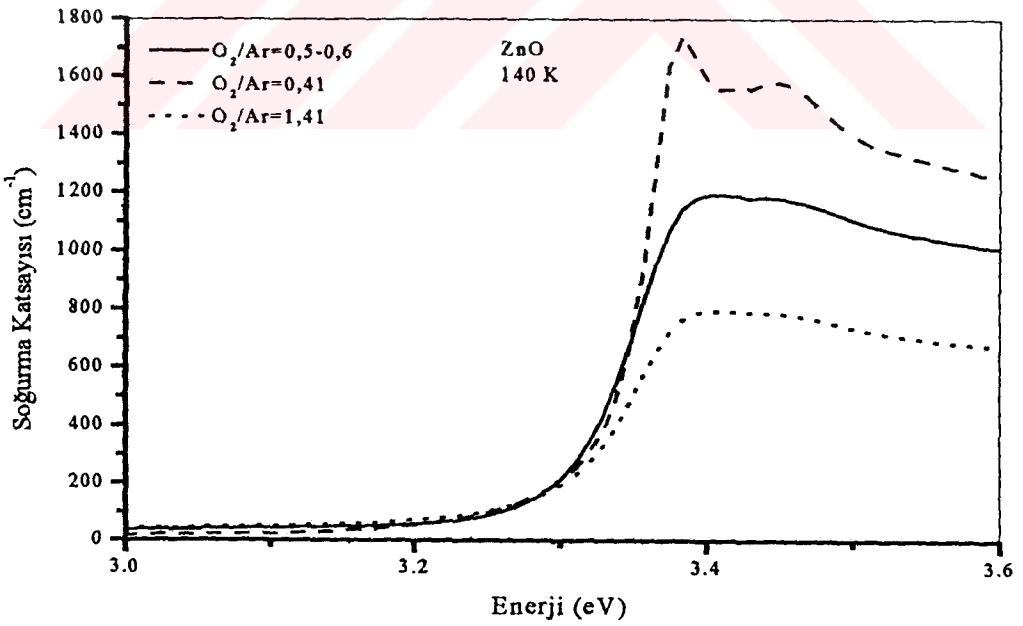
Şekil 4.8. Reactive sputtering metoduyla değişik O_2/Ar oranlarında büyütülmüş ZnO ince filmlerinin 80K'daki optik soğurma spektrumu



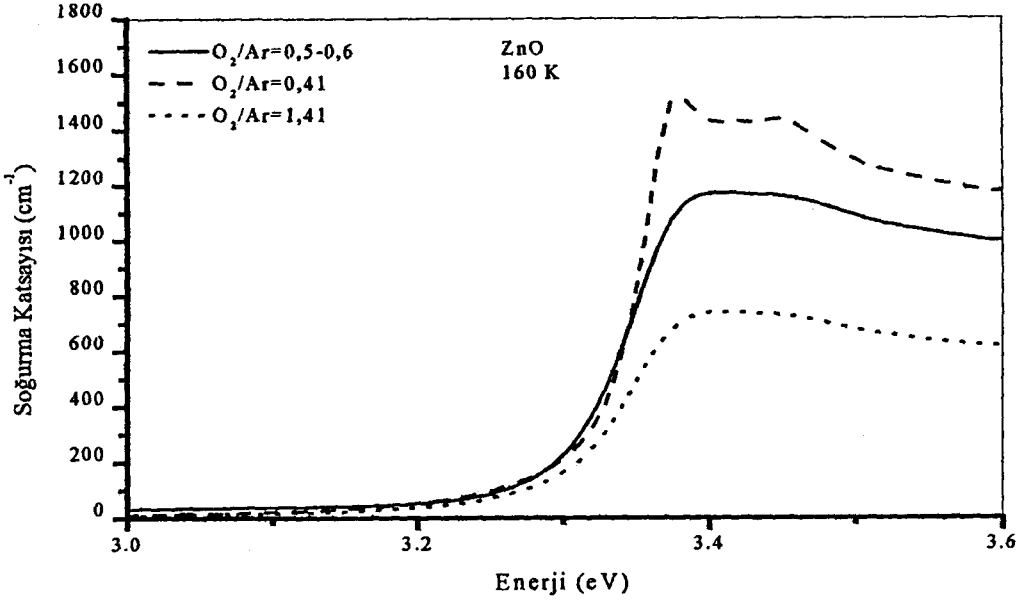
Şekil 4.9. Reactive sputtering metoduyla değişik O_2/Ar oranlarında büyütülmüş ZnO ince filmlerinin 100K'daki optik soğurma spektrumu



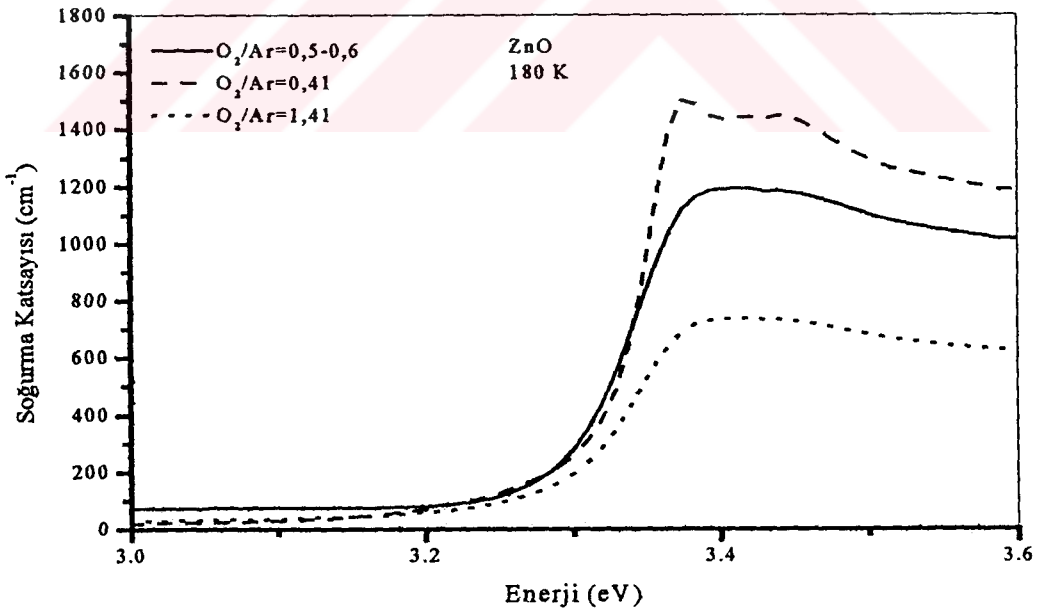
Şekil 4.10. Reactive sputtering metoduyla değişik O₂/Ar oranlarında büyütülmüş ZnO ince filmlerinin 120K'daki optik soğurma spektrumu



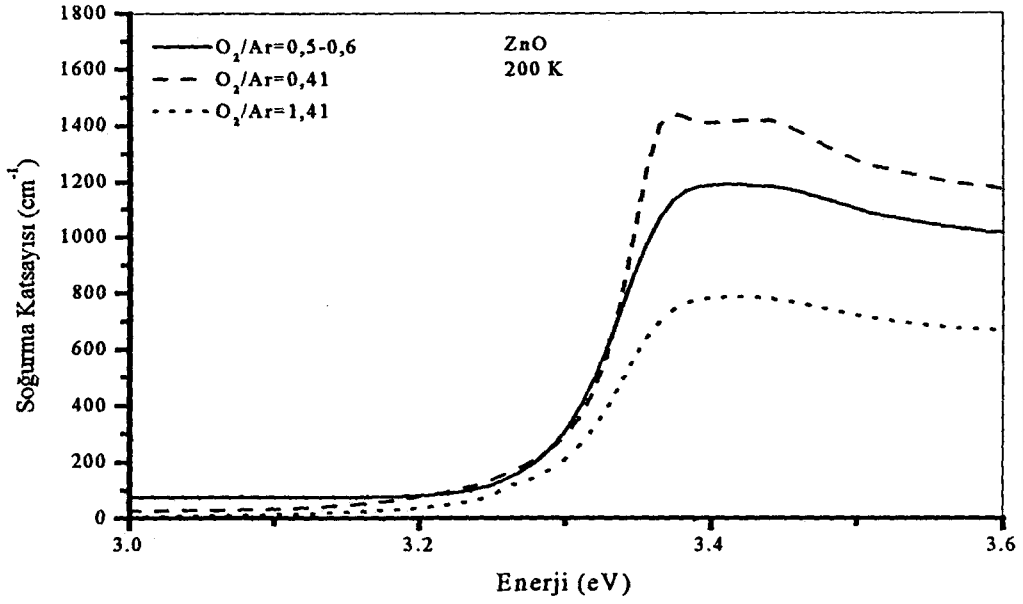
Şekil 4.11. Reactive sputtering metoduyla değişik O₂/Ar oranlarında büyütülmüş ZnO ince filmlerinin 140K'daki optik soğurma spektrumu



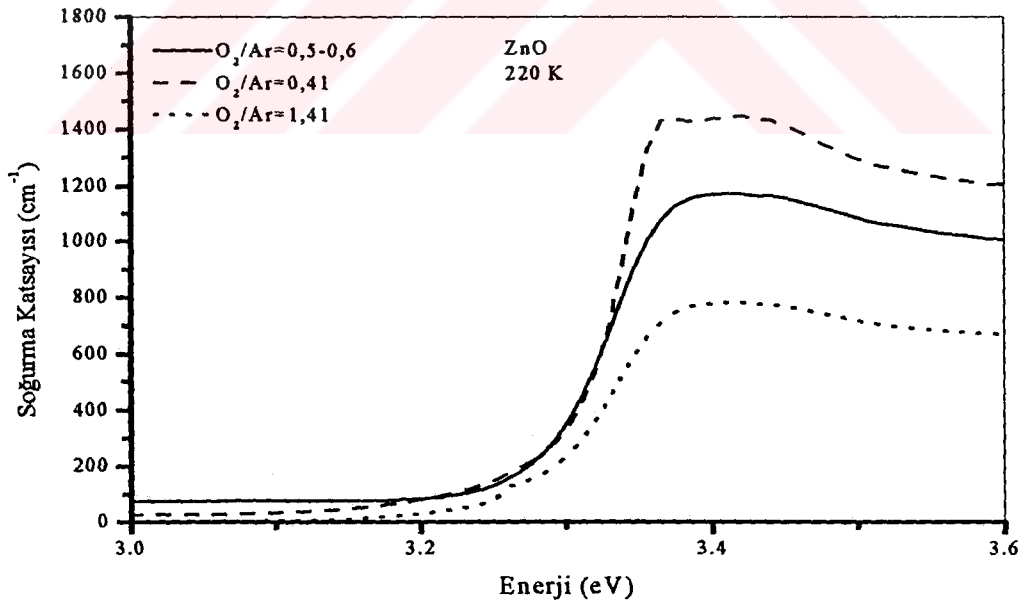
Şekil 4.12. Reactive sputtering metoduyla değişik O_2/Ar oranlarında büyütülmüş ZnO ince filmlerinin 160K'daki optik soğurma spektrumu



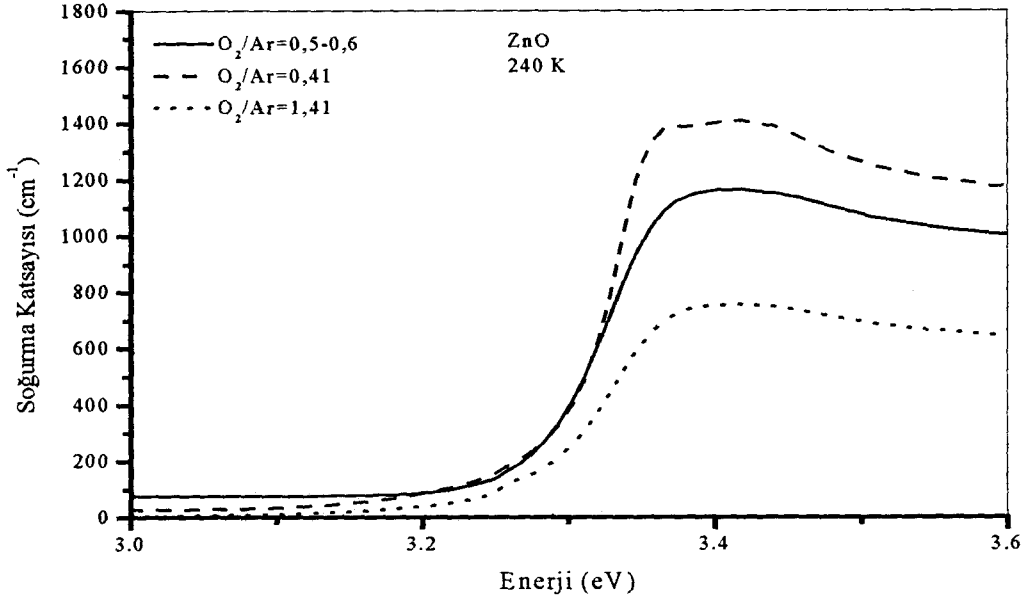
Şekil 4.13. Reactive sputtering metoduyla değişik O_2/Ar oranlarında büyütülmüş ZnO ince filmlerinin 180K'daki optik soğurma spektrumu



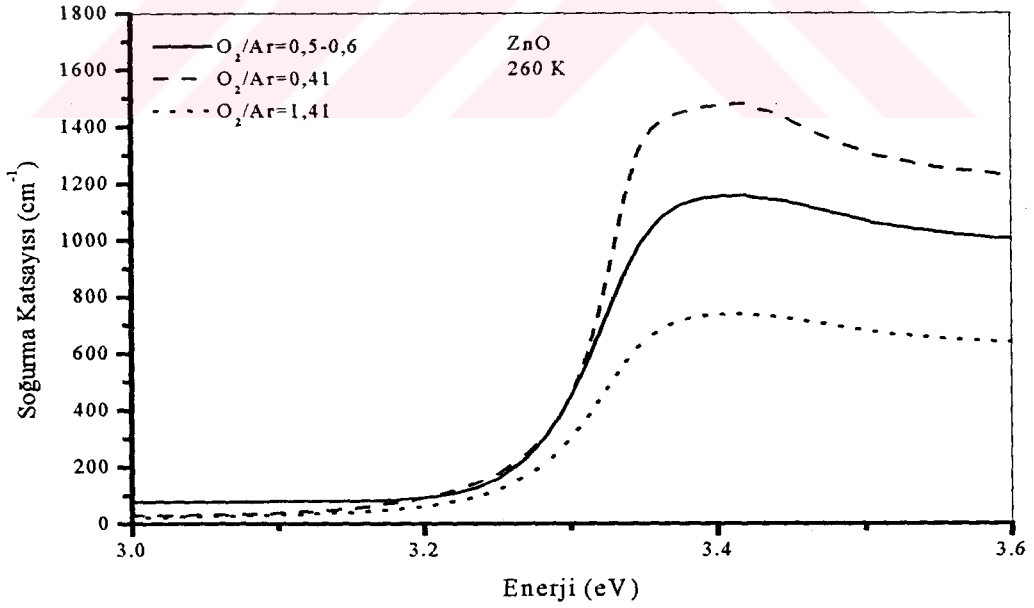
Şekil 4.14. Reactive sputtering metoduyla değişik O₂/Ar oranlarında büyütülmüş ZnO ince filmlerinin 200K'daki optik soğurma spektrumu



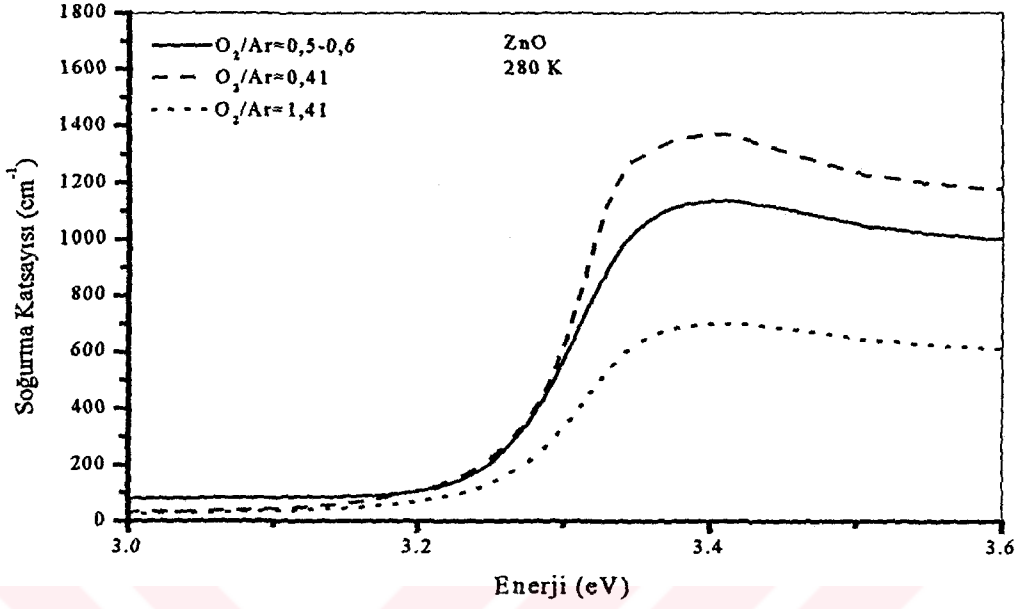
Şekil 4.15. Reactive sputtering metoduyla değişik O₂/Ar oranlarında büyütülmüş ZnO ince filmlerinin 220K'daki optik soğurma spektrumu



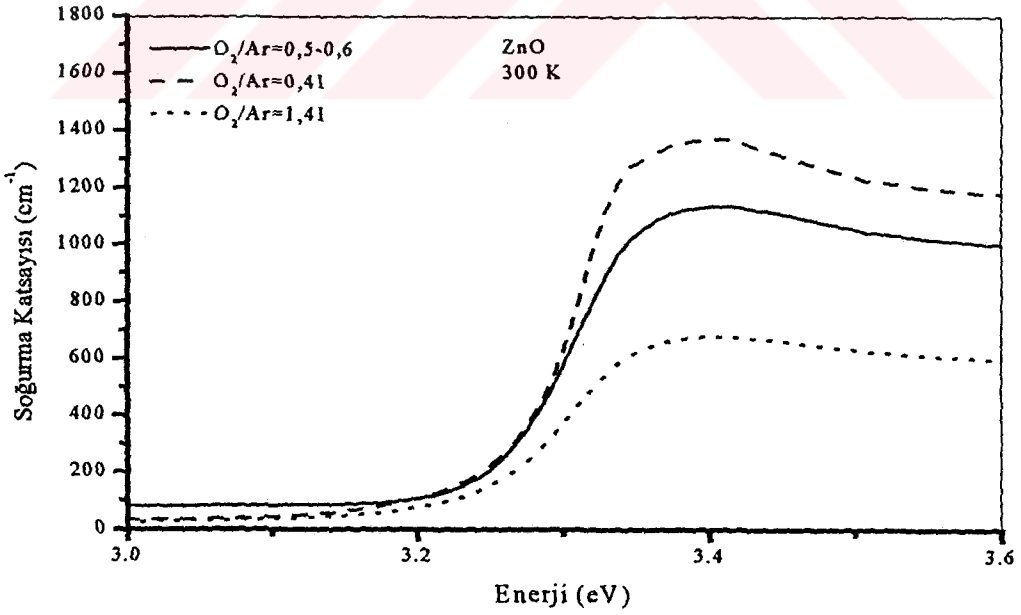
Şekil 4.16. Reactive sputtering metoduyla değişik O_2/Ar oranlarında büyütülmüş ZnO ince filmlerinin 240K'daki optik soğurma spektrumu



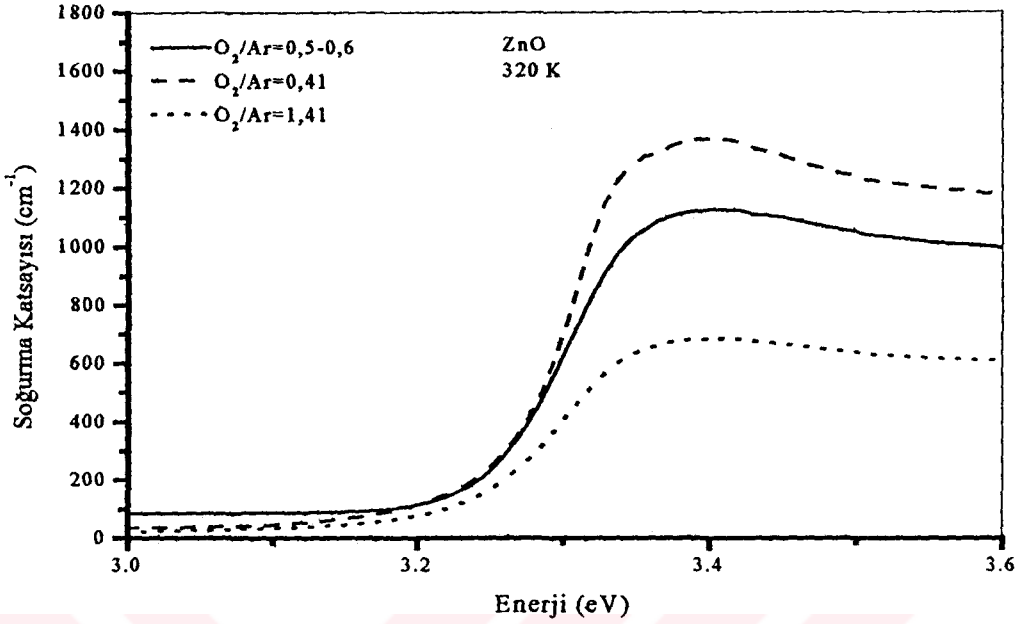
Şekil 4.17. Reactive sputtering metoduyla değişik O_2/Ar oranlarında büyütülmüş ZnO ince filmlerinin 260K'daki optik soğurma spektrumu



Şekil 4.18. Reactive sputtering metoduyla değişik O₂/Ar oranlarında büyütülmüş ZnO ince filmlerinin 280K'daki optik soğurma spektrumu

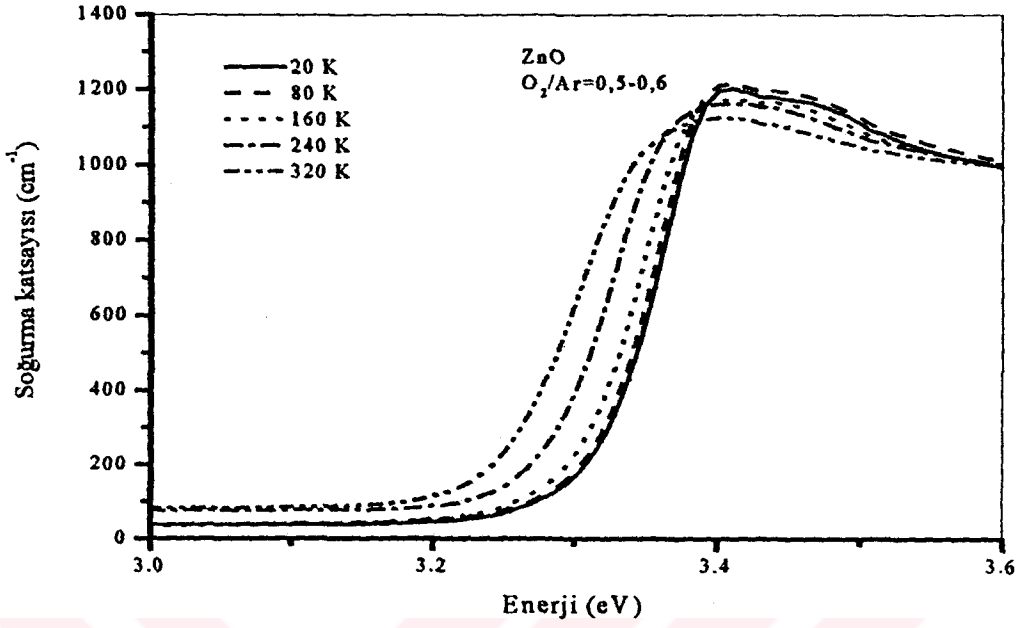


Şekil 4.19. Reactive sputtering metoduyla değişik O₂/Ar oranlarında büyütülmüş ZnO ince filmlerinin 300K'daki optik soğurma spektrumu

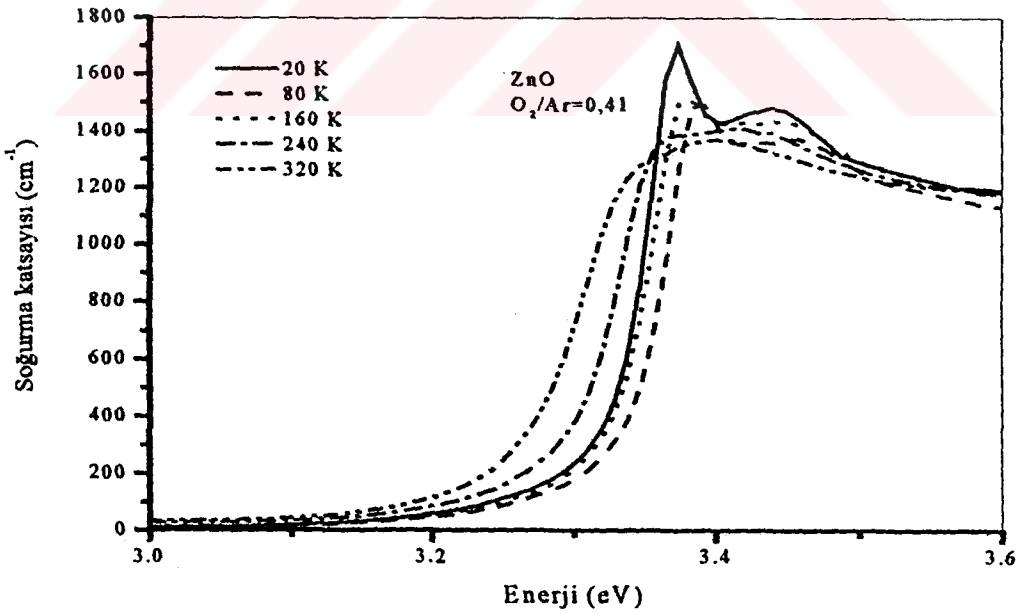


Şekil 4.20. Reactive sputtering metoduyla değişik O_2/Ar oranlarında büyütülmüş ZnO ince filmlerinin 300K'daki optik soğurma spektrumu

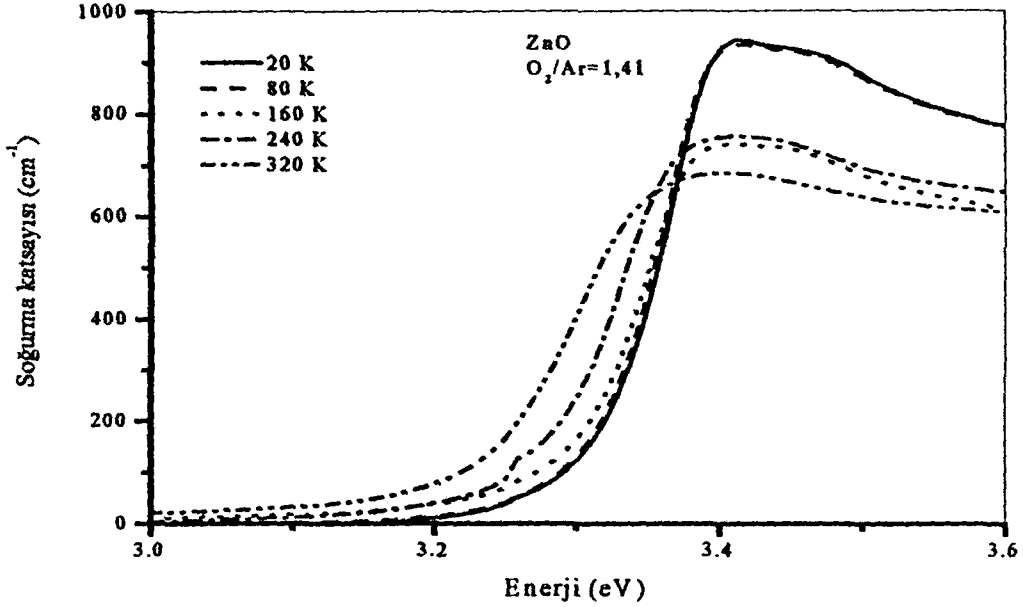
Maddenin ışığı soğurması, elektronik geçişlerle olmaktadır. Eşik frekansa sahip foton, valans bandındaki elektronu iletkenlik bandına uyararak soğurulabilir. Yarıiletkende kusur seviyeleri varsa; elektron, valans bandından bu kusur seviyelerine uyarılabildiği gibi kusur seviyelerinden de iletkenlik bandına uyarılabilir. Bu durumda, soğurma spektrumunun yasak enerji aralığında soğurma görülür. Işığın soğurulma miktarı kusur konsantrasyonu ve onun soğurma tesir kesiti ile orantılıdır. Xiong *et al.* (2002), reactive sputtering metoduyla Si taban malzemesi üzerine ZnO büyütmüşler ve yaptıkları Hall etkisi ölçümleriyle O_2/Ar oranında oksijen yüzdesi %55'den küçük olduğu durumda numunenin n-tipi iletkenlik; bu oranın %55'den büyük olduğu durumlarda numunenin p-tipi iletkenlik gösterdiği sonucuna varmışlardır. Yani, büyütme şartları oksijence zengin iken numune p-tipi olmakta; büyütme şartları oksijence fakir iken numune n-tipi olmaktadır. Stokiyometrik olarak düşündüğümüzde, yarıiletkenin n-tipi olmasının kaynağı oksijen boşluklarına atfedilebilir. Bu değerlendirmeler ışığında; şekil 4.5'den



Şekil 4.21. Reactive sputtering metoduyla $\text{O}_2/\text{Ar}=0,5-0,6$ ortamında büyütülmüş ZnO ince filminin sıcaklığa bağlı optik soğurma spektrumu



Şekil 4.22. Reactive sputtering metoduyla $\text{O}_2/\text{Ar}=0,41$ ortamında büyütülmüş ZnO ince filminin sıcaklığa bağlı optik soğurma spektrumu



Şekil 4.23. Reactive sputtering metoduyla $O_2/Ar=1,41$ ortamında büyütülmüş ZnO ince filminin sıcaklığa bağlı optik soğurma spektrumu

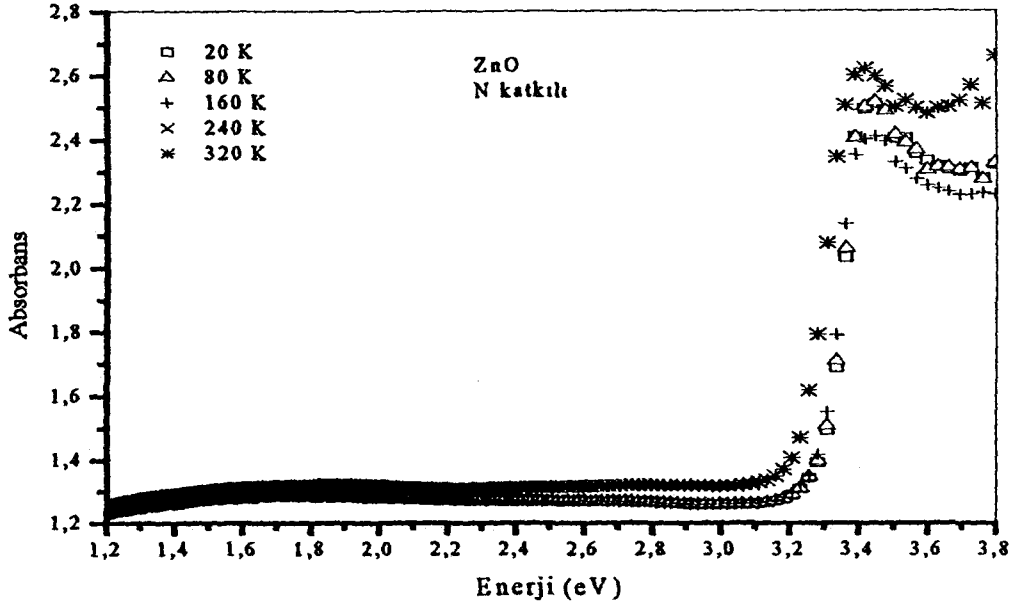
Şekil 4.20'ye kadar bakıldığında, $O_2/Ar=0,41$ ortamında büyütülen ZnO'nun özellikle düşük sıcaklıklardaki spektrumlarında 3,4eV civarındaki soğurma pikleri dikkatimizi çeker. Aynı pikler O_2/Ar oranı 0,5-0,6 olan ZnO'da daha küçük şiddette görülmektedir ve O_2/Ar oranı 1,41 olan ZnO'nun soğurma spektrumunda bu pikler görülmemektedir. Bu nedenle; bu pikler, ışığın oksijen boşluklarını iyonize eden elektronlar tarafından soğurulması olarak düşünülebilir. Bundan sonraki çalışmalarımızda oksijen zengin ortamda $O_2/Ar=1,41$ yine aynı reactive sputtering metoduyla safir üzerine büyütülmüş ZnO'da vakum tavlama yapılarak burada gözlemlediğimiz soğurma piklerinin tekrar elde edilmesi düşünülmektedir. Çünkü, vakum ortamında termodinamik nedenlerle oksijen bağları kopararak numunede tekrar oksijen boşlukları oluşturmak mümkündür (Bakınız Kesim 2.1.1). Oksijenin oda sıcaklığında gaz halinde (Oksijenin buharlaşma sıcaklığı 90 K) olduğu düşünülürse daha büyük sıcaklıklarda serbest hale geçen atomlar, oksijen molekülleri halinde vakum ortamına karışacak buradan da vakum pompası vasıtasıyla dış ortama atılacaktır. Bizim çalıştığımız bu olayın tersi Ye *et al.* (2002) tarafından çalışılmıştır. MOCVD (Metal-organic chemical vapor deposition) metoduyla safir üzerine ZnO ince filmleri büyütmüşler ve yüksek sıcaklıklarda oksijen

ortamında tavlama (annealing) işleminin oksijen boşluğu kusurlarını azaltabildiğini bildirmişlerdir.

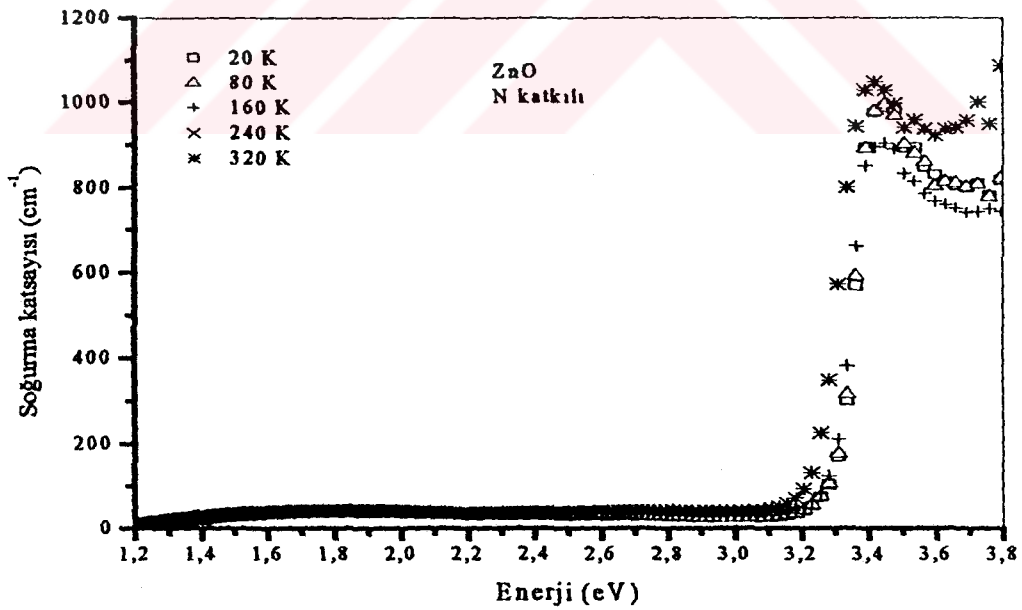
Şekil 4.21, şekil 4.22 ve şekil 4.23'e bakıldığında bant kenarı soğurmalarının her üç numunede de sıcaklık arttıkça düşük enerjili bölgeye doğru kaydığı görülür. Buradan sıcaklık arttıkça yasak enerji aralığının her üç numunede de daraldığı sonucu çıkarılabilir.

4.4.2. Azot Katkılanmış ZnO Kristalinde Optik Soğurma

Büyütme ortamında $O_2/Ar=1,7$ ve azot (N) katkılanarak safir taban malzemesi üzerine büyütülmüş ZnO ince filmi üzerinde optik soğurma ölçümleri yapıldı. Bu numunenin optik soğurma ölçümleri daha önceki numunelerde olduğu gibi şekil 3.5'teki düzenek yardımıyla sıcaklığa bağlı olarak alındı. Sıcaklık 10K aralıklara 20K'dan 320K'ya kadar değiştirildi. Perkin Elmer UV/VIS Lambda 2S Spektrometresi yardımıyla alınan absorbans değerleri, (2.53) ve (2.54) eşitlikleri kullanılarak soğurma katsayısı değerlerine dönüştürüldü. Soğurma katsayısı değerleri hesaplanırken, herbir numune için, absorbans değerinin minimum olduğu noktada soğurma katsayısı sıfır kabul edildi. Absorbans ve soğurma katsayısının numune üzerine gelen foton enerjisine göre değişimi şekil 4.24 ve şekil 4.25'te verilmiştir. Bu iki şekilden de görüleceği gibi, sıcaklık arttıkça band kenarı soğurması düşük enerjili bölgeye kaymakta ve yasak enerji aralığı daralmaktadır. Wang *et al.*(2001), MOCVD (Metal-organic chemical vapor deposition) büyütme metodunu kullanarak safir üzerine ZnO filmleri azot katkalamadan ve azot katkılayarak büyütmüşlerdir. Azot katkılı numunede soğurmanın daha fazla olduğunu gözlemlemişlerdir. Azot katkılı numunelerde aldığımız soğurma ölçümlerini, O_2/Ar oranı 1,41 olan numunedeki soğurma ölçümleri ile karşılaştırıldığında soğurmanın daha büyük olduğu görülür. Lee *et al.* (2001), ZnO'ya katkılanan azot (N) akseptörlerinin oksijen boşlukları (V_o) ve $N_o - Zn_o$ kompleksleri tarafından kompanse edildiğini, teorik olarak, göstermişlerdir. Bu numune, oksijence



Şekil 4.24. Reactive Sputtering metoduyla $O_2/Ar=1,7$ ve azot katkılanarak safır üzerine büyütülen ince film ZnO'da soğurma spektrumu



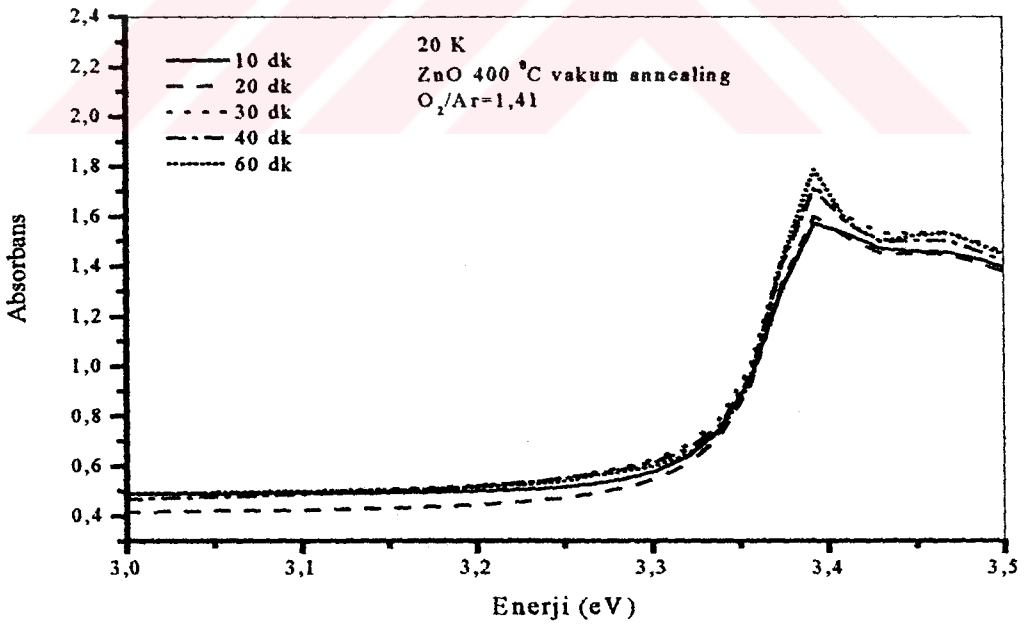
Şekil 4.25. Reactive Sputtering metoduyla $O_2/Ar=1,7$ ve azot katkılanarak safır üzerine büyütülen ince film ZnO'da soğurma spektrumu

zengin ortamda büyütülmüştür ve kompensasyon mekanizması araştırılacak bir konu olarak görünmektedir.

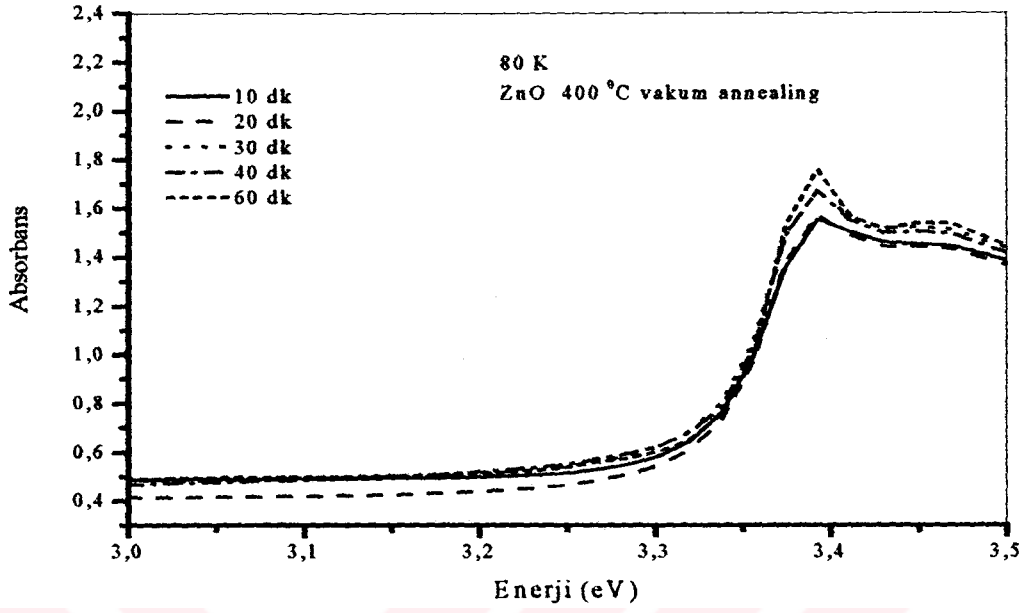
4.5. Vakumda Annealing Yapılan ZnO Kristallerinde Optik Soğurma Sonuçları

4.5.1. Oksijence Zengin Ortamda ($O_2/Ar=1,41$) Büyütülen ZnO Kristalinde Vakum Annealing ve Optik Soğurma

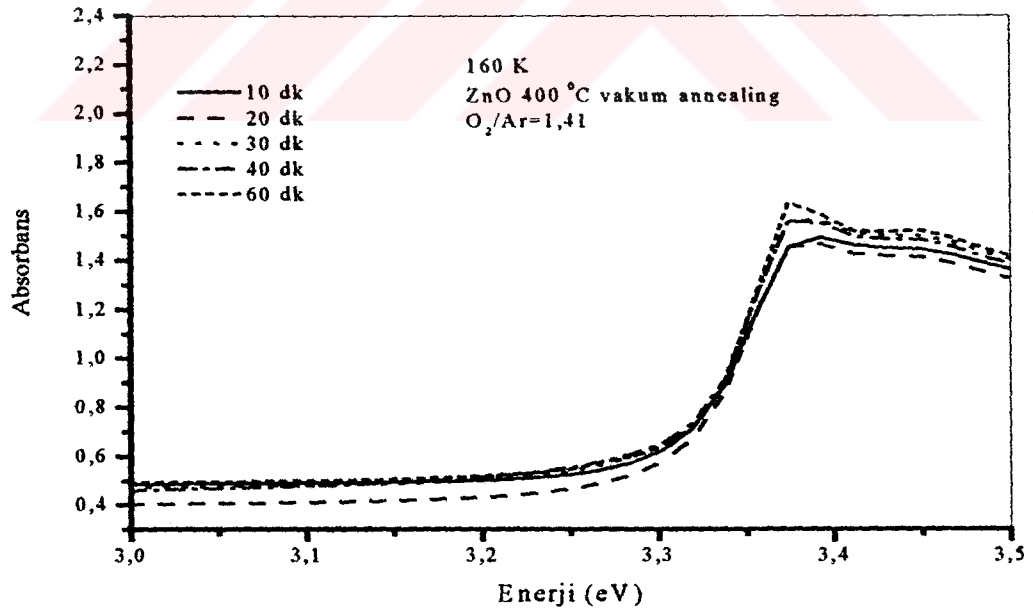
Bu bölümde reactive sputtering metoduyla safir üzerine, büyütme ortamındaki ($O_2/Ar=1,41$) değerinde tutularak, büyütülen ZnO kristalinde yapılan vakum annealing ve optik soğurma sonuçları ele alındı. Vakumda tavlama (annealing) işleminin ayrıntısı bölüm 3.7’de açıklandı. Vakumdaki molibden pota $400^\circ C$ ’ de tutuldu ve numune 10 dk, 20 dk, 30 dk, 40 dk, 50 dk ve 60 dk sürelerle tavlansak her bir tavlamadan sonra 20-320K sıcaklık aralığında soğurma ölçümleri alındı.



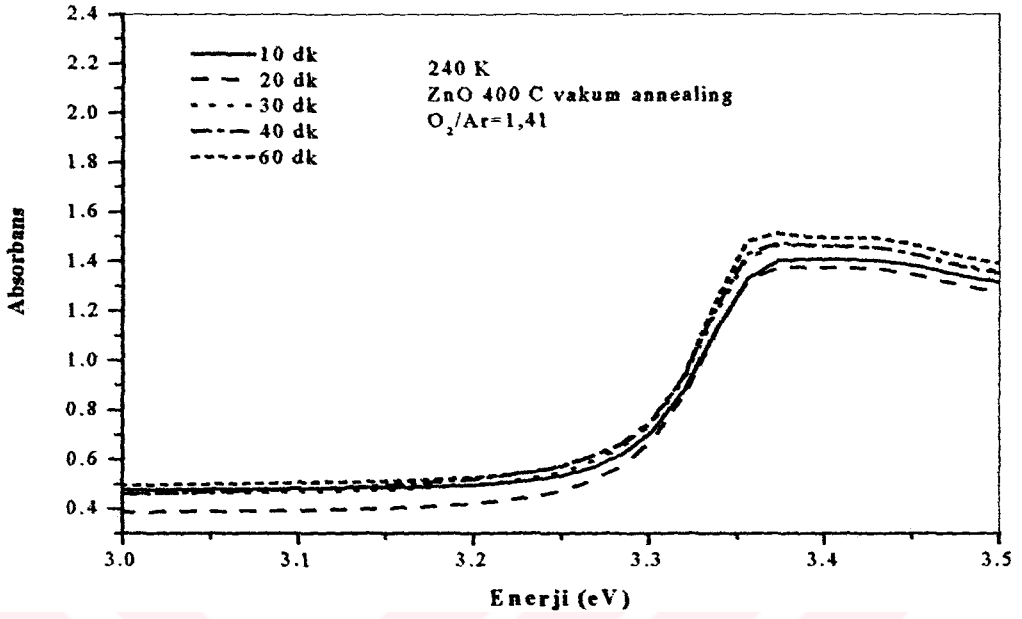
Şekil 4.26. Değişik sürelerde vakum tavlama yapılmış ZnO’da ($O_2/Ar=1,41$) 20K’daki soğurma spektrumu



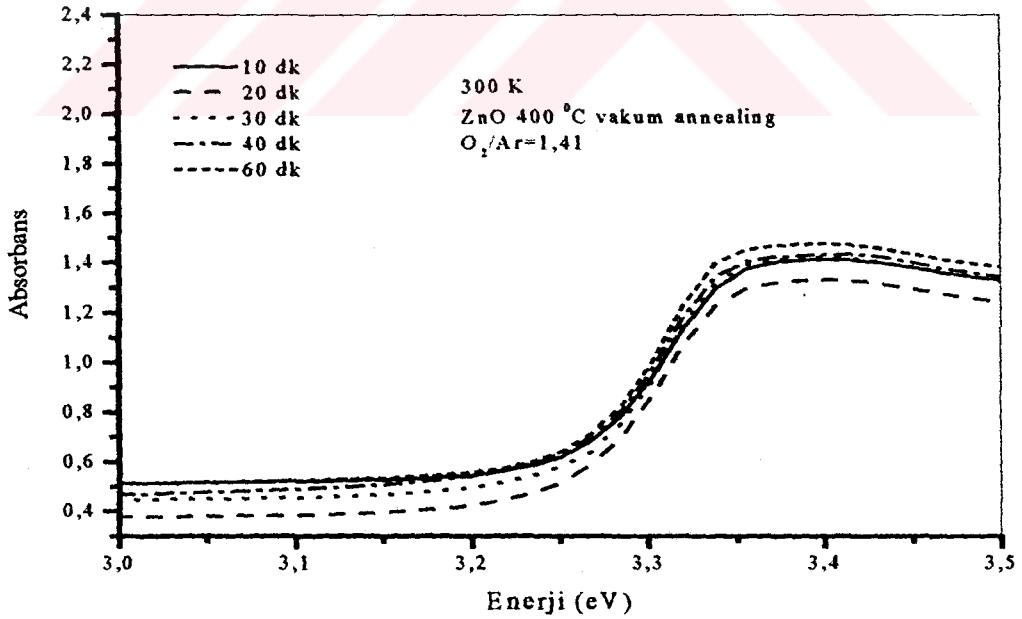
Şekil 4.27. Değişik sürelerde vakum tavlama yapılmış ZnO'da ($O_2/Ar=1,41$) 80K'daki soğurma spektrumu



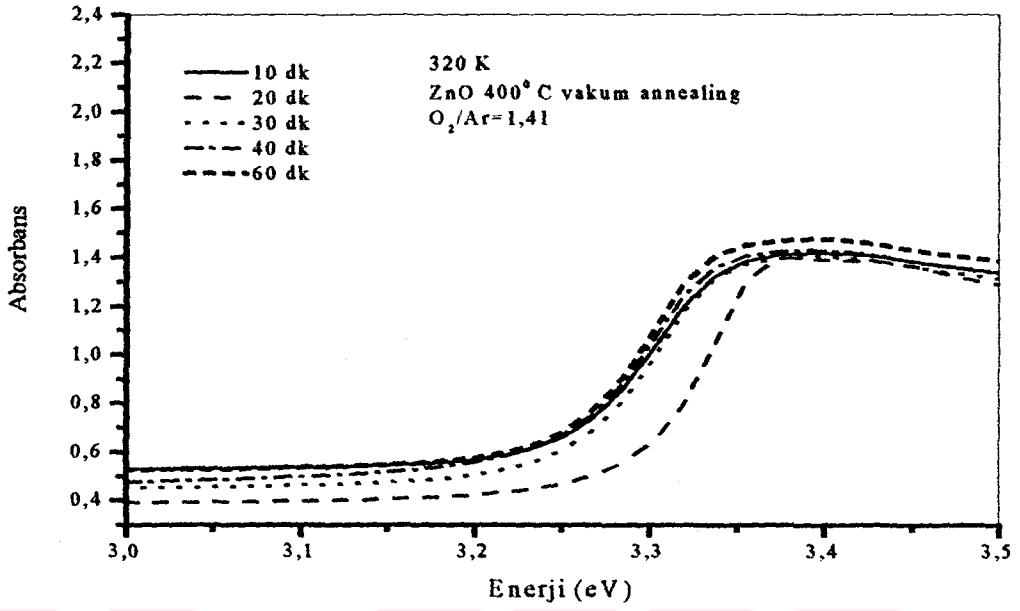
Şekil 4.28. Değişik sürelerde vakum tavlama yapılmış ZnO'da ($O_2/Ar=1,41$) 160K'daki soğurma spektrumu



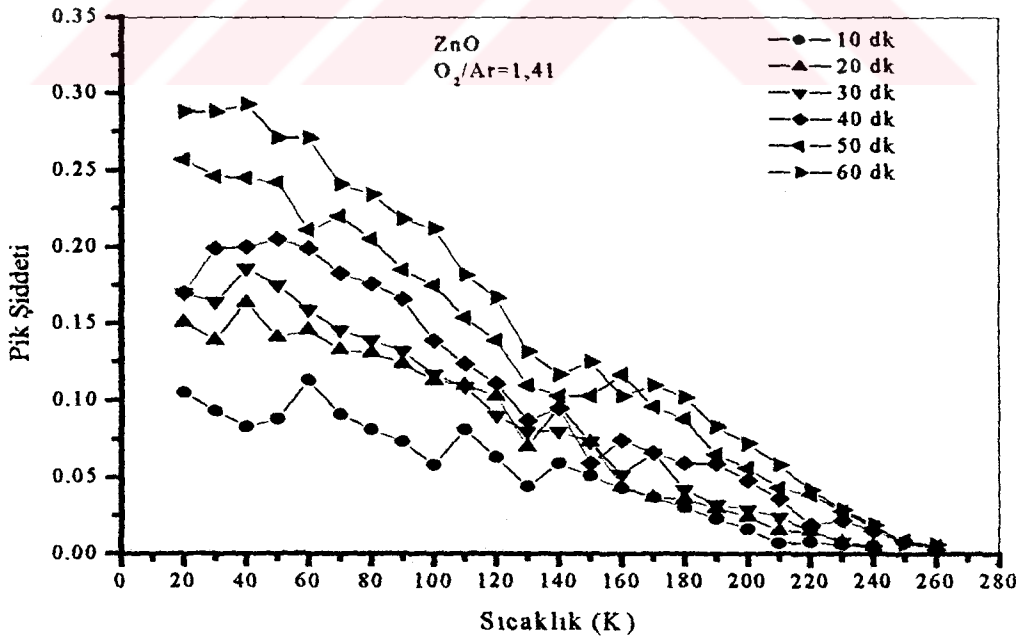
Şekil 4.29. Değişik sürelerde vakum tavlama yapılmış ZnO'da ($O_2/Ar=1,41$) 240K'daki soğurma spektrumu



Şekil 4.30. Değişik sürelerde vakum tavlama yapılmış ZnO'da ($O_2/Ar=1,41$) 300K'daki soğurma spektrumu



Şekil 4.31. Değişik sürelerde vakum tavlama yapılmış ZnO'da ($O_2/Ar=1,41$) 320K'daki soğurma spektrumu



Şekil 4.32. ZnO'da ($O_2/Ar=1,41$) vakum tavlama süresi ve sıcaklığa bağlı pik şiddetindeki değişim

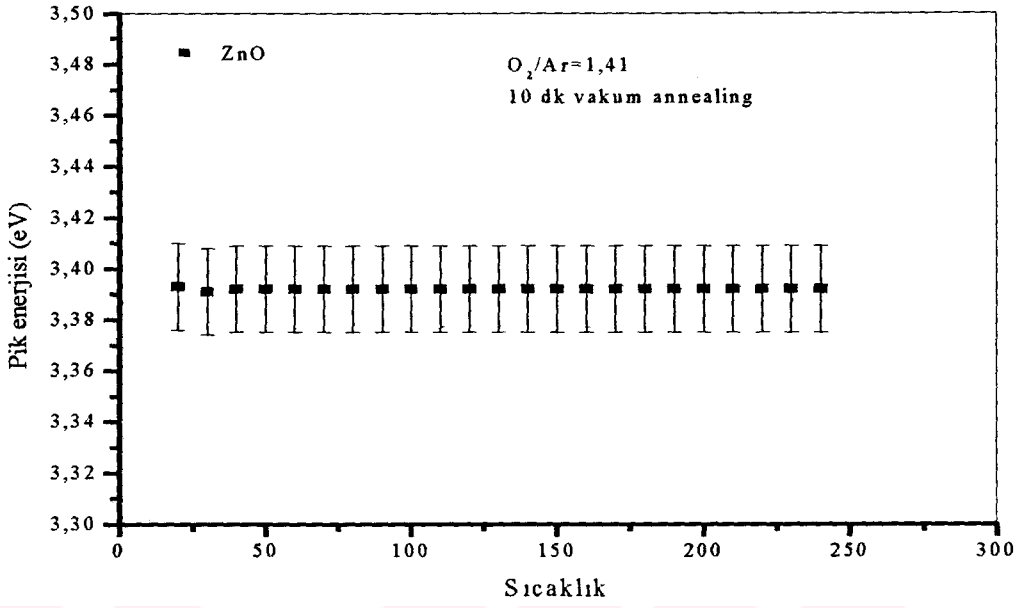
Bu soğurma spektrumları şekil 4.26, şekil 4.27, şekil 4.28, şekil 4.29, şekil 4.30 ve şekil 4.31’de gösterildi. Soğurma spektrumlarında gözlemlediğimiz ve oksijen boşluklarından (V_o) ileri geldiğini düşündüğümüz soğurma piklerinde, vakumlama süresi ve sıcaklığa bağlı olarak, pik şiddeti ve pik enerjisinin değişimi incelendi. Bu değişimler, şekil 4.32 ve şekil 4.33, şekil 4.34, şekil 4.35, şekil 4.36, şekil 4.37 ve şekil 4.38’de gösterildi.

Şekil 4.32’ye bakıldığında; Pik şiddetinin, vakumda tavlama (annealing) süresi arttıkça arttığı 60 dk annealing süresinde en yüksek değerine ulaştığı görülür. Buradan vakumda tavlama süresi arttıkça oluşan oksijen boşluğu konsantrasyonu artacağından yakın bant kenarında meydana gelen bu pikin V_o ’lardan kaynaklandığı tezi güçlenmektedir. Pik şiddeti, aynı zamanda sıcaklığa da bağlıdır ve sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Sıcaklık arttıkça pik şiddetini azalmasını da Fermi enerjisinin iletkenlik bandına doğru yükselmesi nedeniyle fermi enerjisinin altında kalan oksijen boşluğu kusurunun nötral hale geçmesi ve kusur seviyelerini elektronlarla dolması olarak yorumlayabiliriz. Bu daha önce Tüzemen *et al.* (2003) tarafından verilen modeli de doğrulayıcı yöndedir. *As-grown* ZnO’da sıcaklık 200 K’ya gelince pik kaybolmaktadır. Vakum annealing süresi arttıkça, piklerin daha yüksek sıcaklıklarda kaybolduğu görülür. Pikler, 10 dk ve 20 dk vakum annealing’de 250 K’da, 30dk vakum annealing’de 260 K’da ve 40 dk, 50 dk, 60 dk’da 270 K’da kayboldu.

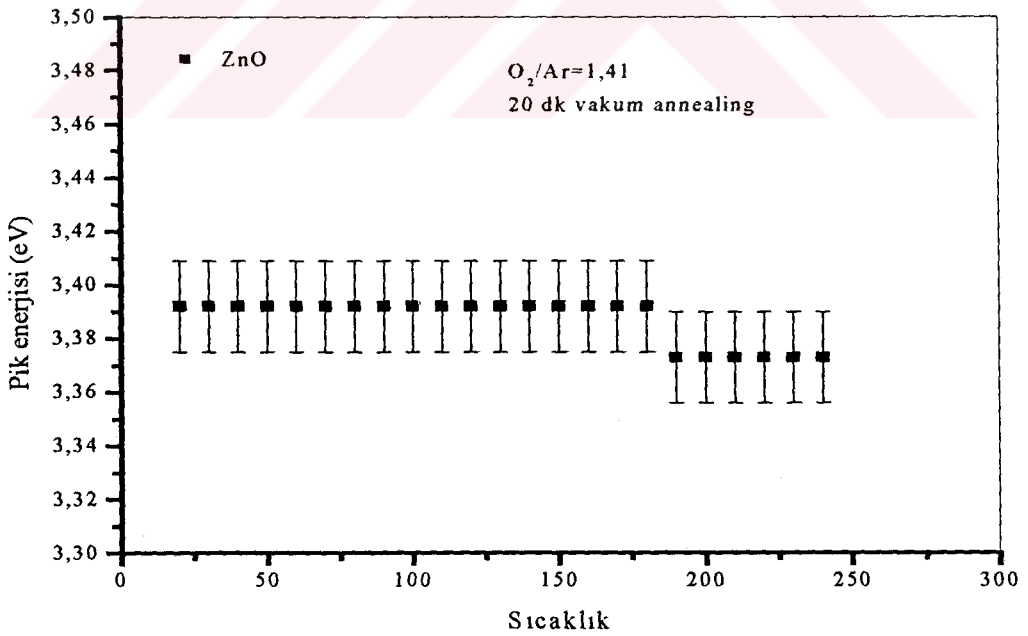
Bu pikler, bölüm 4.4.1’de değinildiği gibi, valans bandındaki elektronun foton tarafından uyanılarak oksijen boşluğu (V_o) kusuru seviyesine geçmesiyle mümkün olabilir. Lee *et al.* (2001), ZnO’da boşluklar (V_o ve V_{Zn}), arayer atomları (O_i ve Zn_i) ve antisite kusurlar’ın (O_{Zn} ve Zn_o) elektronik yapısını incelemiş ve Zn_i ile Zn_o ’nun sığ double donor olduğunu ve Zn_i ile Zn_o ’nun tek parçacıklı donor seviyeleri iletkenlik bandının minimumunu meydana getiren Zn-4s orbitalleriyle birleştiğini LDA (local-density-functional approximation) ve first-principles pseudo potential method’unu kullanarak tespit etmişlerdir. Zang *et al.* (2001), teorik olarak yaptığı çalışmada Zn_i ile Zn_o ’nun sığ donorlar olduğunu bildirmiştir. Look *et al.* (1999), Zn_i ’nin iletkenlik bandının altında (30 ± 5 meV) enerjiye sahip sığ donor olduğunu deneysel

olarak bulmuştur. Tek parçacık V_o donör seviyesi, Vo 'ın komşuluğundaki $Zn-4s$ orbitalinin A_1 seviyesine karşılık gelen iletkenlik bandının minimumunun altına yerleşmiştir. V_o donör seviyesi, $Zn-4s$ ve $O-2p$ orbitallerinin birleşmesiyle karakterize edilir. V_o kusuru muhtemelen bir derin donördür (Lee *et al.* 2001). $(2+)$ yük durumuna sahip V_o kusuru, $0,34-0,42 \text{ \AA}$ uzaklıktaki Zn atomları tarafından çevrelenmiştir. $V_o^{2+/0}$ seviyesi, iletkenlik bandının minimumundan $0,73\text{eV}$ altında bulunmaktadır. Bu seviye negatif $-U$ seviyesidir. Negatif $-U$ seviyenin fiziksel anlamı bölüm 2.4'de açıklandı. Oksijen arayer atomu (O_i) kusurunun değişik konfigürasyonlara sahip olduğu ve split-interstitial konfigürasyonunun donör seviyesi olarak; oktahedral sitedeki O_i 'inde valans bandının maksimumuna yakın bir seviyeye yerleşmiş akseptör seviyesi olduğu Lee *et al.* (2001) tarafından açıklandı.

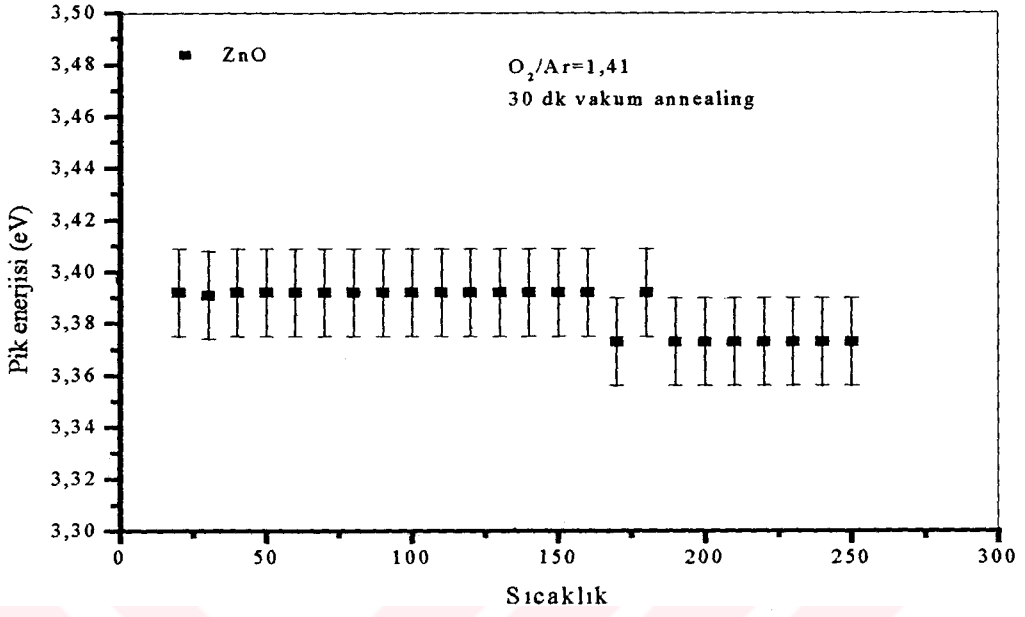
Tüzemen *et al.* (2003); fiziksel kusur olan V_o , $V_o^{2+/0}$ 'ın $0,7\text{eV}$ üzerinde ve $V_o^{+/0}$ 'ın $1,2\text{eV}$ üzerindeki $V_o^{2+/+}$ yük durumlarıyla en düşük formasyon enerjisine ve negatif enerjili davranışa sahiptir. Bu nedenle bir elektron nötr yük durumundan geçiş yaparak serbest elektron kaynağı olamaz. Bu yük durumu derin seviyedir. Van de Walle (2001) hesaplamalarına göre; Oksijen boşluğu kusurunun, iletkenlik bandının yaklaşık $0,8\text{eV}$ altındaki V_o^{2+} yük durumundan V_o^0 yük durumuna $V_o^+ \rightarrow V_o^{2+}$ geçişiyle elektron vermesi mümkündür. $V_o^+ \rightarrow V_o^{2+}$ geçişi hiçbir zaman mümkün değildir. Çünkü, daha derin seviyeler ($V_o^{+/0}$ ve $V_o^{2+/0}$) vardır. V_o , denge durumunda sürekli nötr yük durumunu tercih edecektir. Bununla birlikte deneysel olarak V_o , iletkenlik bandına elektron veren bir kusur olarak görüldü. Hem deneysel hem de teorik sonuçların ışığında bir mümkün açıklama şöyle olabilir. V_o 'ın negatif $-U$ davranışı (negatif enerjili davranış) güçlü kusur-örgü etkileşimini gerektirir. Böylece $V_o^{2+/0}$ (derin seviye) ve $V_o^{2+/+}$ (sığ seviye) seviyeleri farklı koordinat sistemlerinde ifade edilir. Bu iki yük durumunu arasında termal enerji engelini olduğunu gösterir. Termal enerji engeli nedeniyle elektron belirli bir termal enerjiye ulaşmadan $V_o^{2+/0}$ seviyesine



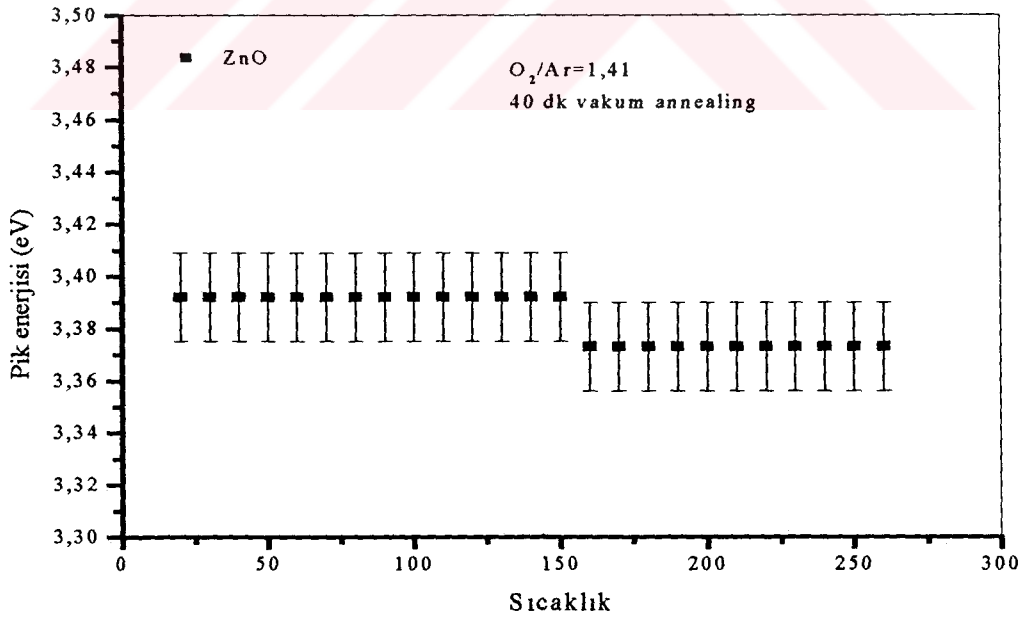
Şekil 4.33. ZnO'da ($O_2/Ar=1,41$) 10 dakika vakumda tavalama yapıldıktan sonra sıcaklığa bağlı pik enerjisinin değişimi



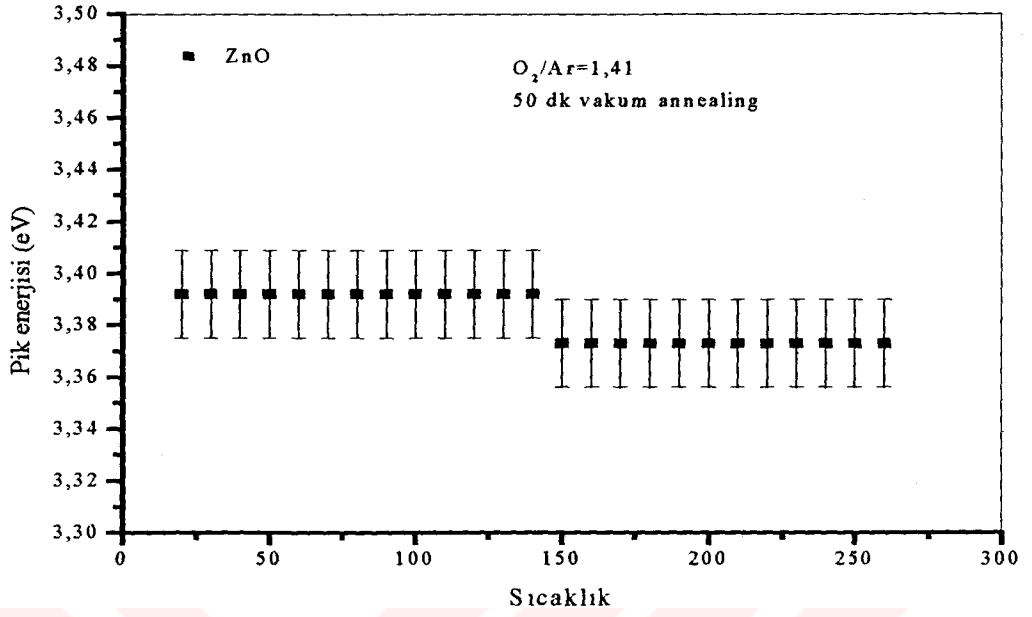
Şekil 4.34. ZnO'da ($O_2/Ar=1,41$) 20 dakika vakumda tavlama yapıldıktan sonra sıcaklığa bağlı pik enerjisinin değişimi



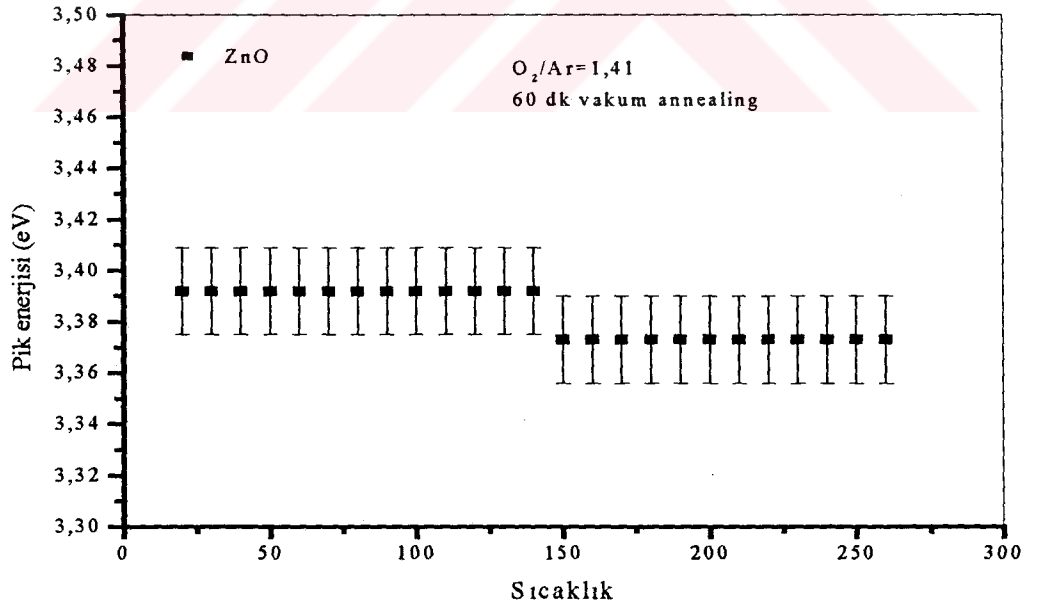
Şekil 4.35. ZnO'da ($O_2/Ar=1,41$) 30 dakika vakumda tavlama yapıldıktan sonra sıcaklığa bağlı pik enerjisinin değişimi



Şekil 4.36. ZnO'da ($O_2/Ar=1,41$) 40 dakika vakumda tavlama yapıldıktan sonra sıcaklığa bağlı pik enerjisinin değişimi



Şekil 4.37. ZnO'da ($O_2/Ar=1,41$) 50 dakika vakumda tavlama yapıldıktan sonra sıcaklığa bağlı pik enerjisinin değişimi

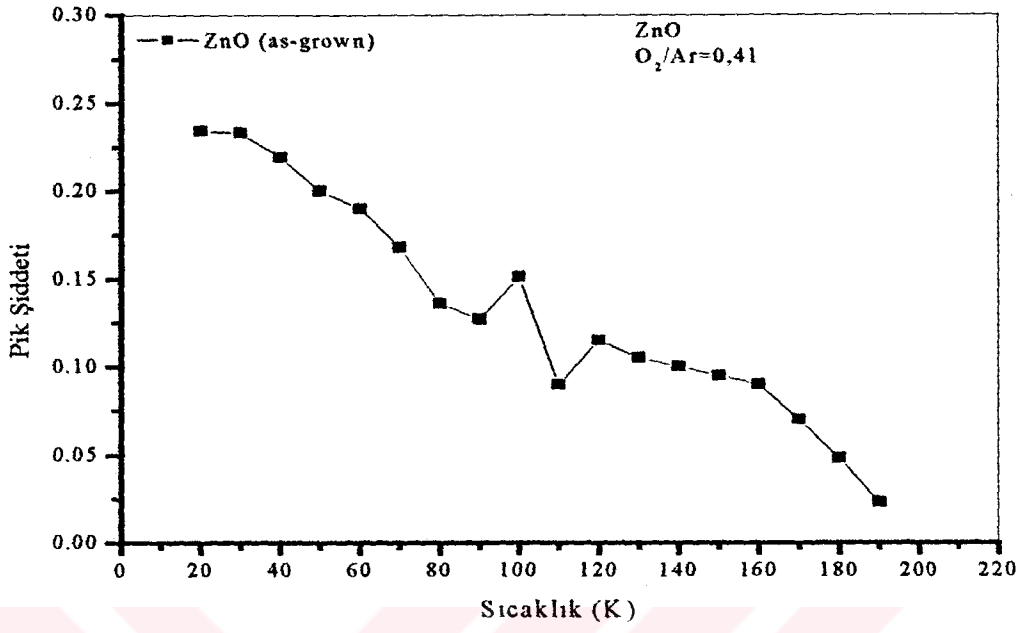


Şekil 4.38. ZnO'da ($O_2/Ar=1,41$) 60 dakika vakumda tavalama yapıldıktan sonra sıcaklığa bağlı pik enerjisinin değişimi

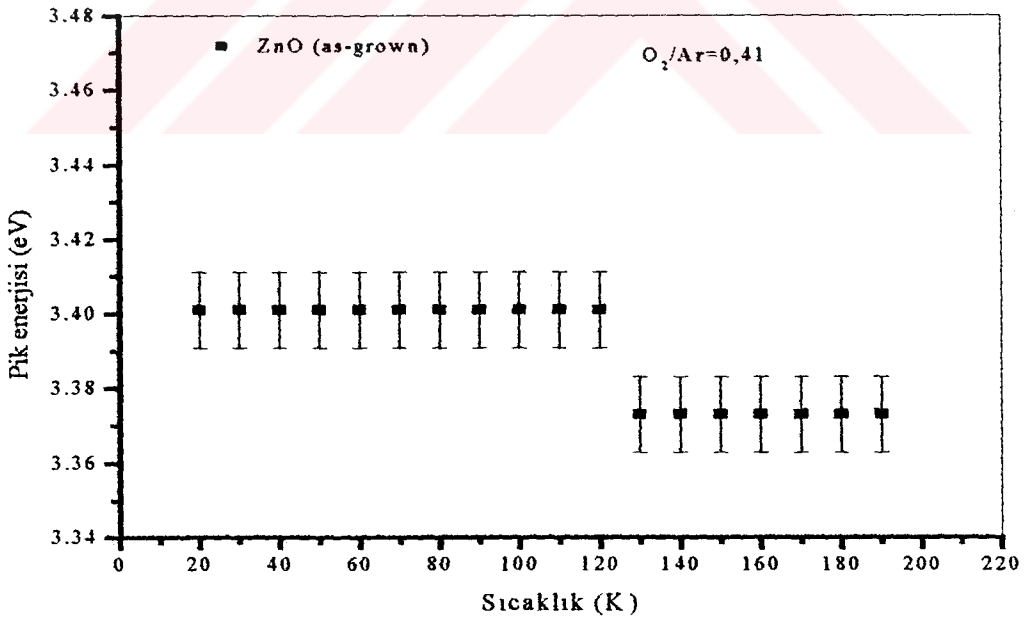
geçemeyecek ve metastable seviye olan $V_O^{2+/+}$ seviyesinde kalacaktır. Şekil 4. 33'den şekil 4.38'ye kadar gösterilen pik enerjileri şekil 4.26, şekil 4.27, şekil 4.28, şekil 4.29, şekil 4.30 ve şekil 4.31'de görülen soğurma spektrumlarından hesaplandı.

Numune 10 dakika vakumda tavlama (annealing) yapıldığında pik enerjisi 20-250K sıcaklık aralığında 3,392eV değerinde sabit kaldığı ve 250K'dan sonra kaybolduğu görüldü. 20 dakika vakum annealing yapılmış numunede pik enerjisi 20- 180 K sıcaklık aralığında 3,392eV değerinde, 190-240K sıcaklık aralığında 3,373eV değerine sahip olduğu ve bu sıcaklıktan sonra kaybolduğu görüldü. 30 dakika vakum annealing yapılmış numunedeki pik enerjisi 20-170 K sıcaklık aralığında 3,392eV değerinde, 180-250 K sıcaklık aralığında 3,373eV değerine sahip olduğu bu sıcaklıktan sonra kaybolduğu görüldü. 40 dakika vakum annealing yapılan numunede pik enerjisi 20-160K sıcaklık aralığında 3,392eV değerinde, 170-260K sıcaklık aralığında da 3,373 eV değerinde olduğu ve bu sıcaklıktan sonra kaybolduğu görüldü. 50 ve 60 dakika vakum annealing yapılan numunede pik enerjisi 20-140K sıcaklık aralığında 3,392eV değerinde, 150-260 K sıcaklık aralığında da 3,373eV değerinde olduğu ve bu sıcaklıkta sonra kaybolduğu görüldü. Bu verilerden de anlaşıldığı gibi vakum annealing süresi arttıkça pik enerjisi daha düşük sıcaklıkta 3,373eV değerine düşmektedir.

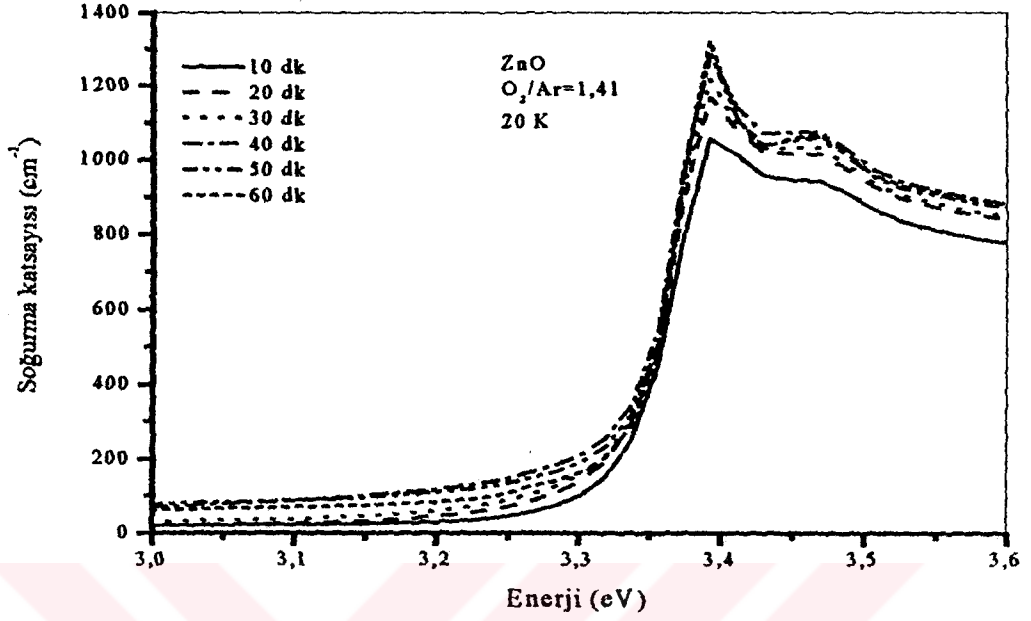
Pik enerjisi yüksek sıcaklıklara gidildikçe 19 meV azalmaktadır. Yüksek sıcaklıklara doğru gidildikçe, fermi enerji seviyesi iletkenlik bandına yaklaşmakta ve akseptör seviyeleri elektronlarla dolu hale gelmektedir. Böylece oksijen boşlukları bu elektronların geçişiyle nötral hale gelmekte ve akseptör seviyeleride valans bandının yukarısında olduğundan bu geçiş için gerekli foton enerjisi daha küçük olmakta ve pik enerjileride daha düşük enerjilere kaymaktadır.



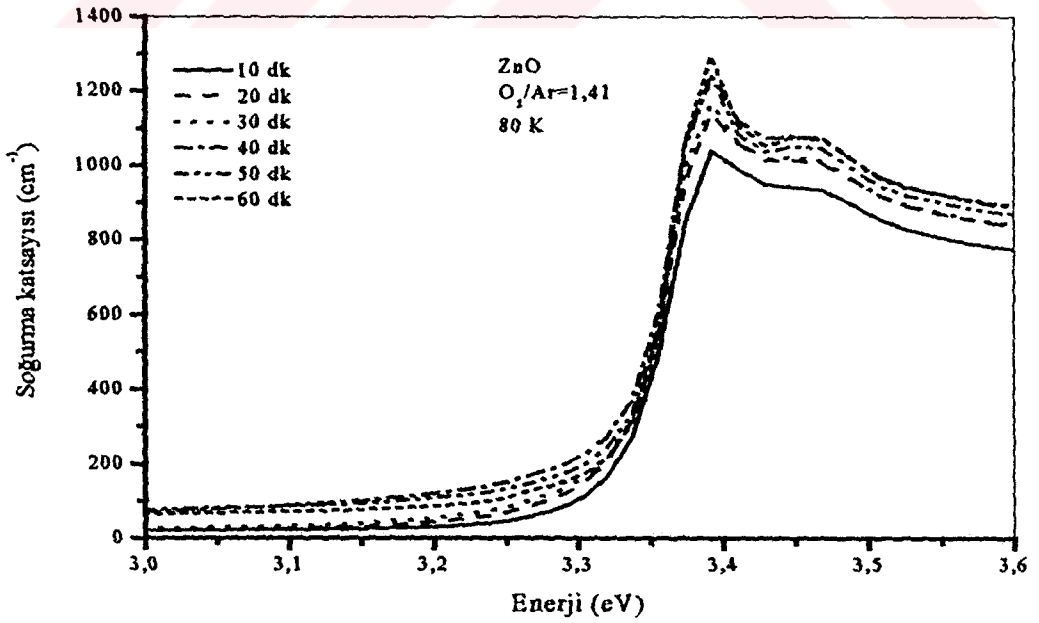
Şekil 4.39. *As-grown* ZnO'da ($O_2/Ar=0,41$) sıcaklığa bağlı pik şiddetinin değişimi



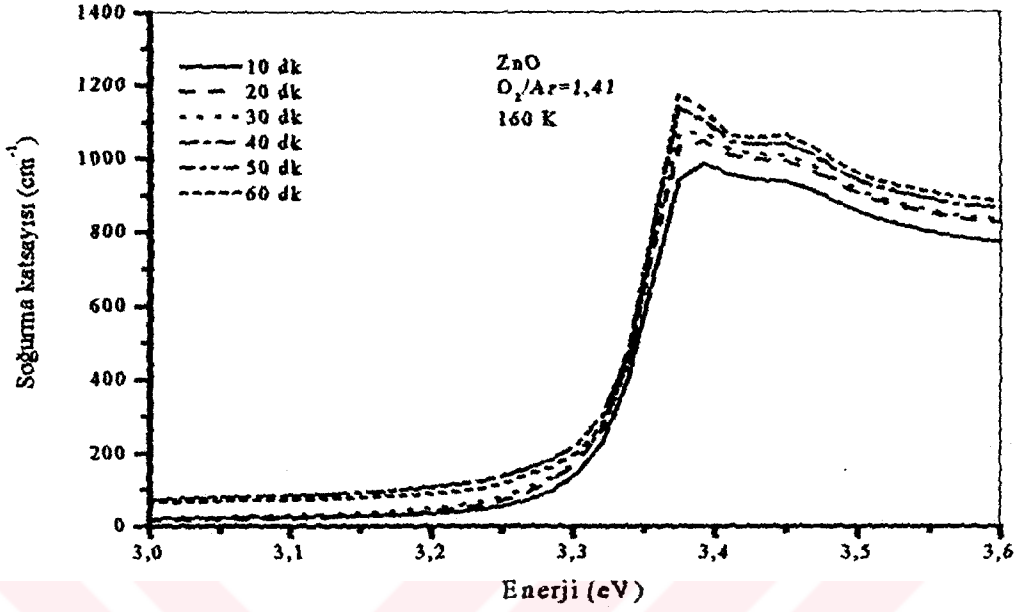
Şekil 4.40. *As-grown* ZnO'da ($O_2/Ar=0,41$) sıcaklığa bağlı pik enerjisinin değişimi



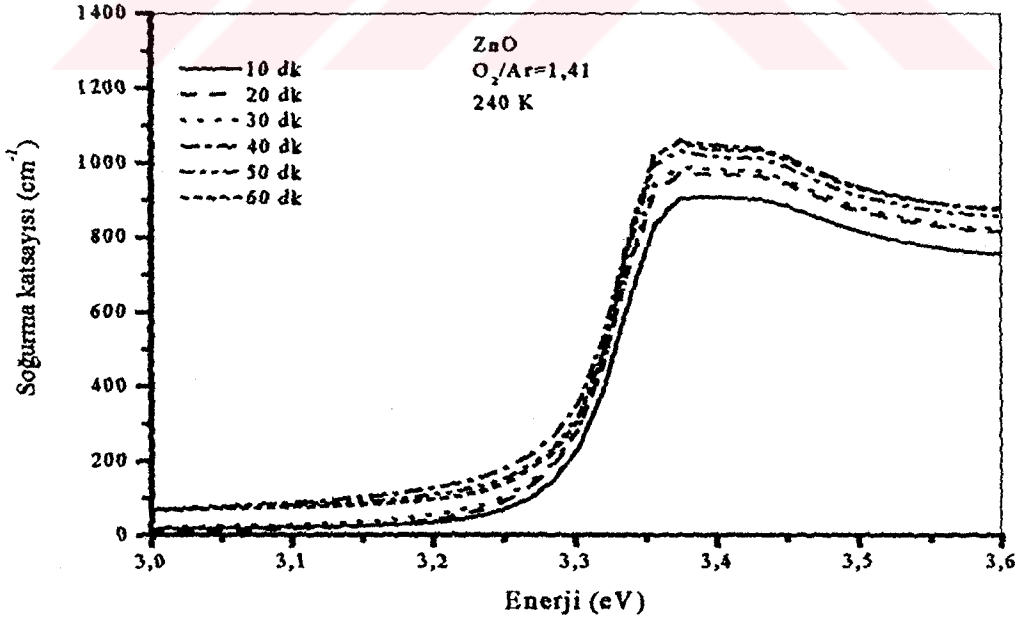
Şekil 4.41. ZnO'da ($O_2/Ar=1,41$) soğurma katsayısının vakum tavlama süresi ve numune üzerine gelen foton enerjisine bağlı 20K sıcaklığındaki spektral değişimi



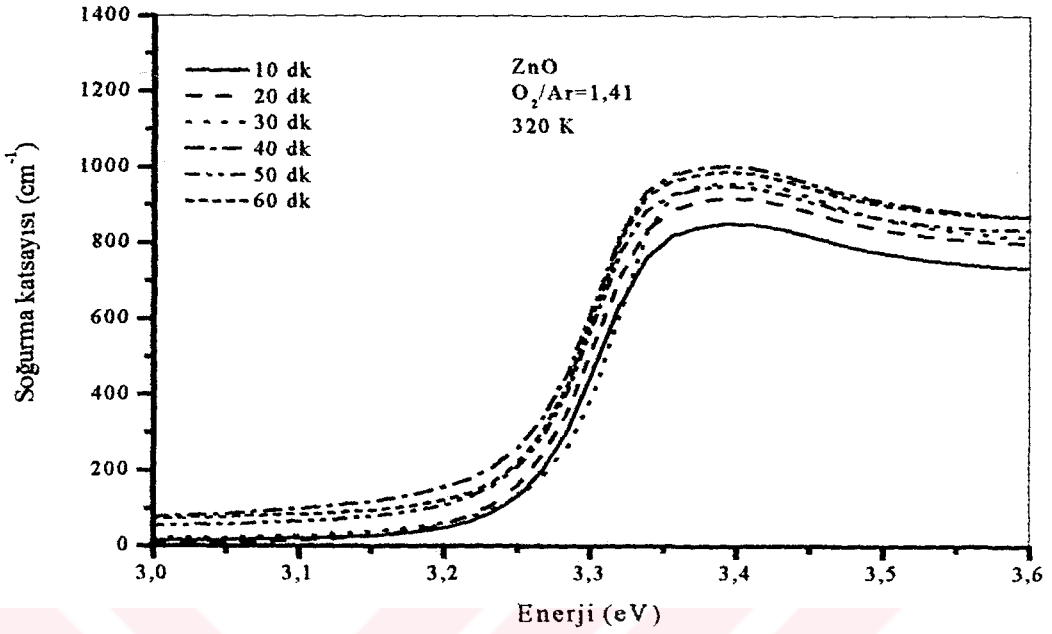
Şekil 4.42. ZnO'da ($O_2/Ar=1,41$) soğurma katsayısının vakum tavlama süresi ve numune üzerine gelen foton enerjisine bağlı 80K sıcaklığındaki spektral değişimi



Şekil 4.43. ZnO'da ($\text{O}_2/\text{Ar}=1,41$) soğurma katsayısının vakum tavlama süresi ve numune üzerine gelen foton enerjisine bağlı 160K sıcaklığındaki spektral değişimi



Şekil 4.44. ZnO'da ($\text{O}_2/\text{Ar}=1,41$) soğurma katsayısının vakum tavlama süresi ve numune üzerine gelen foton enerjisine bağlı 240K sıcaklığındaki spektral değişimi



Şekil 4.45. ZnO'a ($O_2/Ar=1,41$) soğurma katsayısının vakum tavlama süresi ve numune üzerine gelen foton enerjisine bağlı 320K sıcaklığındaki spektral değişimi

Şekil 4.39 ile şekil 4.32 karşılaştırıldığında; $O_2/Ar=1,41$ olan ortamda büyütülmüş ZnO'daki pik şiddetinin 40 dakika vakumda tavlamaya kadar $O_2/Ar=0,41$ ortamında büyütülmüş ZnO'nun pik şiddetine göre daha küçük olduğu görülür. Bu beklenen bir sonuç olmalıdır ve oksijen boşluğu konsantrasyonuyla ilgilidir. 50 ve 60 dakika vakum tavlamadan sonra $O_2/Ar=1,41$ olan ZnO'daki pik şiddeti, $O_2/Ar=0,41$ olan ZnO'dakinden daha büyük olmaktadır. Buradan oksijen boşluğu konsantrasyonunun artarak $O_2/Ar=0,41$ olan ZnO'daki oksijen boşluğu konsantrasyonunu geçtiği sonucunu çıkarabiliriz.

Oksijence zengin ortamda $O_2/Ar=1,41$ büyütülmüş ZnO'daki pik enerjileri vakum tavlama süresi ve sıcaklık arttıkça 19meV azaldığı görülür. Bu durum şekil 4.33, şekil 4.34, şekil 4.35, şekil 4.36, şekil 4.37 ve şekil 4.38'de görülmektedir. Oksijence fakir ortamda ($O_2/Ar=0,41$) büyütülmüş ZnO'da şekil 4.40'da görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça pik enerjisindeki azalmanın 28 meV olduğu görülür. 28 meV değeri, vakum tavlama yapılmış ve oksijence zengin ortamda büyütülmüş ZnO'daki pik enerjisi azalmasından (19meV) daha büyüktür.

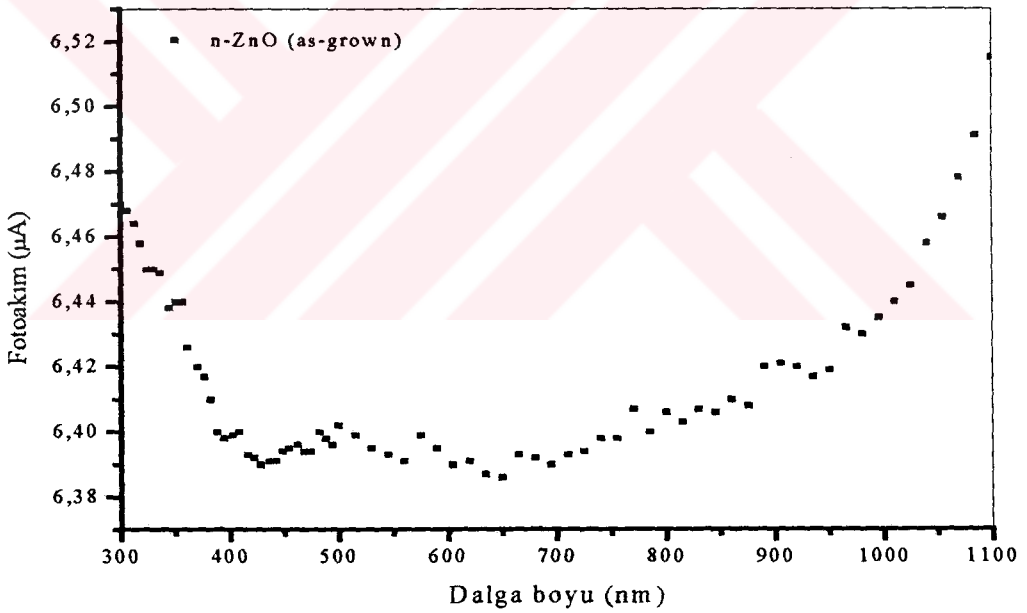
Şekil 4.41'den şekil 4.45'e kadar bakıldığında düşük sıcaklıklarda band kenarı soğurmasının vakum tavlama süresi arttıkça daha keskinleştiği görülür. Benzer sonuçları Gupta *et al.* (1996) hava ortamında tavlama sıcaklığını artırarak gözlemlemiştir. Gupta *et al.* (1996), kuartz taban malzemesi üzerine rf sputtered metoduyla ZnO büyütmüş ve 1073K sıcaklığında hava ortamında annealing yaptığı ZnO'daki band kenarı soğurmasının en keskin olduğunu görmüş ve bu olayın nedeni olarak annealing sıcaklığının artmasıyla ZnO'nun tane büyüklüğünün (grain size) artmasını göstermiştir. Yine aynı şekillere bakıldığında sıcaklık arttıkça band kenarı soğurmasındaki keskin değişimin azaldığı ve düşük enerjili bölgeye doğru kaydığı görülür.

4.6. Fotoiletkenlik Ölçümleri Sonuçları

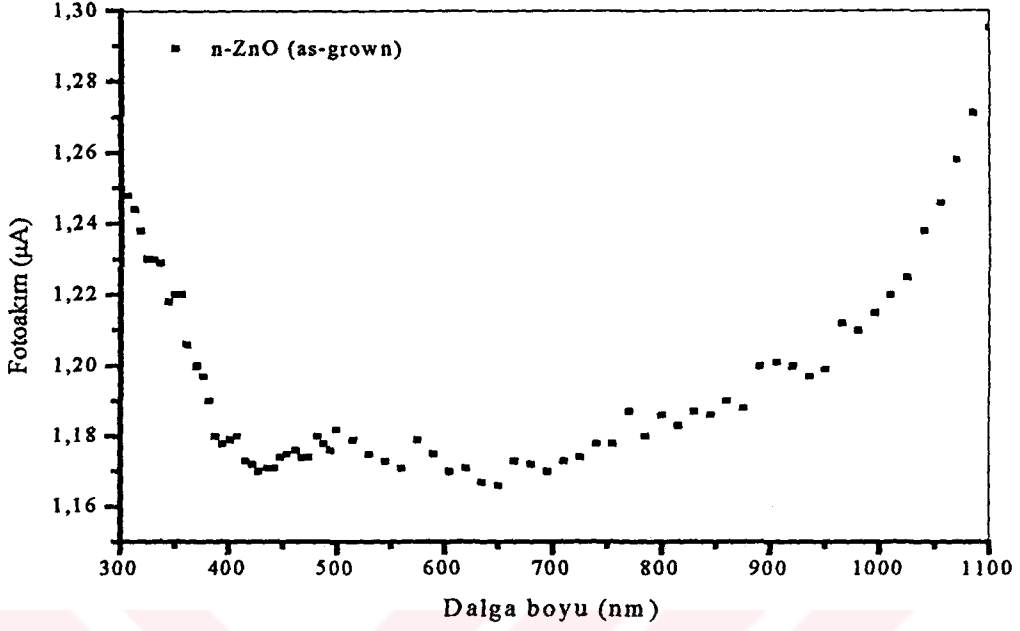
Çalışmamızın bu bölümünde, reactive sputtering metoduyla silisyum (Si) taban malzemesi üzerine n-tipi ve p-tipi olarak büyütülmüş ZnO ince filmlerinde alınan fotoiletkenlik sonuçları verilecektir. Öncelikle; n-ZnO (*as-grown*) ve p-ZnO (*as-grown*) numunelerinde, numune üzerine gönderilen ışığın dalga boyuna bağlı fotoiletkenlik ölçümleri alındı. Bu sonuçlar, şekil 4.46, şekil 4.47 ve şekil 4.48'de gösterilmiştir. şekil 4.46'e bakıldığında, infrared bölgede geniş bir soğurma bölgesi, görünür bölgede 570nm, 500nm ve 404nm dalga boylarına karşılık gelen soğurma pikleri ve ultraviyole bölgede 400 nm'den itibaren artan akım değeri ve 350nm'ye karşılık gelen bir soğurma piki görülür.

Görünür bölgedeki 570 nm ve 500 nm dalga boyları yeşil ışığa, 404 nm dalga boyu da mor ışığa karşılık gelmektedir. Kohan *et al.* (2000), tarafından ZnO'nun iletkenlik tipinde etkin olan kusurların V_o ve V_{Zn} olduğu gösterilmiştir. Tüzemen *et al.* (2001), ZnO'daki iletkenlik tipini oksijen boşluğu kusurlarının belirlediğini tesbit etmiştir. Bizim numunemiz n-ZnO (*as-grown*) olduğundan çoğunluk taşıyıcılar elektronlardır ve fotoiletkenlikte elektron halleriyle ilgili olmalıdır. Vanheusden *et al.* (1996), 510nm yeşil ışık emisyonunda serbest taşıyıcı konsantrasyonu ve paramagnetik oksijen boşluğu (V_o^+) yoğunluğu arasındaki ilişkiyi fotoluminesans, optik soğurma ve elektron

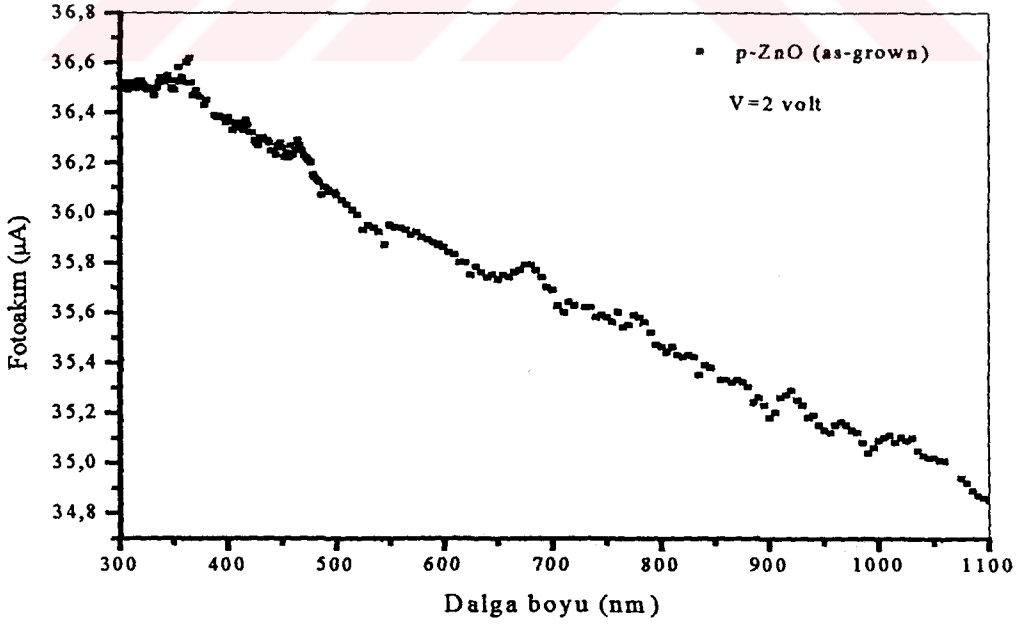
paramagnetik rezonans deneyleriyle araştırmıştır. ZnO'daki yeşil emisyon yoğunluğu ile serbest taşıyıcı yoğunluğu ve oksijen boşluğu kusuru arasında iyi bir kolerasyonun olduğunu görmüştür. Bu gözlemlerden hareketle yeşil emisyonun, (V_O^+)'daki elektronların valans bandındaki ışıkla uyarılmış holler ile rekombinasyonu sonucunda olduğunu önermiştir. Aynı zamanda, yüzeydeki serbest taşıyıcı yoğunluğunun azalması ile yeşil emisyonda ciddi bir azalmanın olduğunu bulmuştur. Reynolds *et al.* (1996), yeşil emisyon bandının numunenin elektriksel iletkenliğine bağlı olduğunu ve V_O , Zn_i ve Zn_O kusurlarıyla ilgili olduğunu ve ZnO'daki yeşil bandın Zn_O kusurunu içerdığını belirlemiştir. Buradan da görüldüğü gibi yeşil dalga boyuna karşılık gelen soğurma pikleri bu kusurlarla ilgilidir. 350-400nm dalga boyu aralığındaki fotoakım



Şekil 4.46. N-ZnO (*as-grown*) ince filminde 2 volt gerilim uygulanarak dalga boyuna bağlı alınan fotoakımdaki spektral değişim

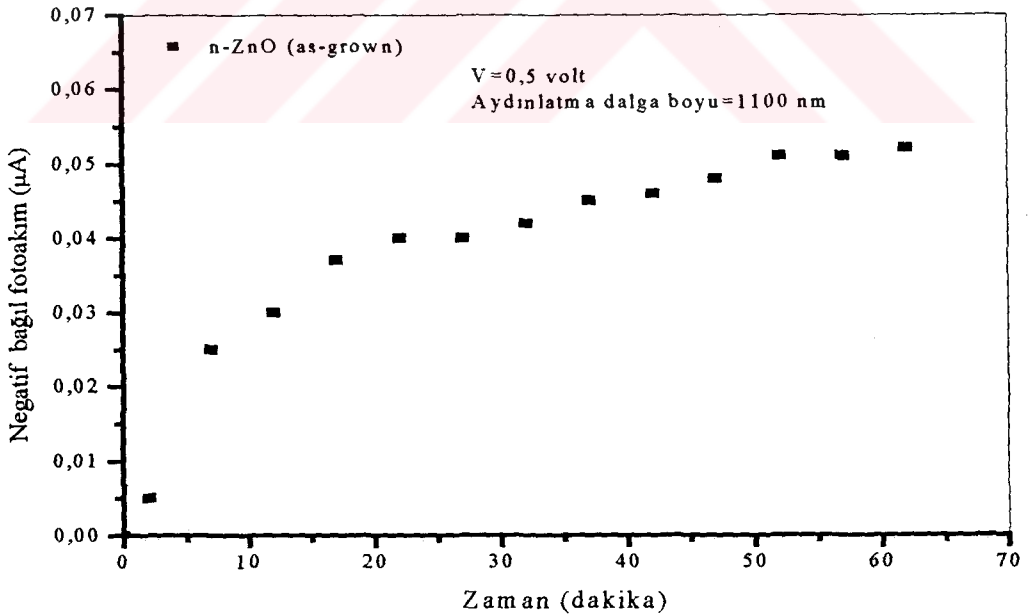


Şekil 4.47. N-ZnO (*as-grown*) ince filminde 2 volt gerilim uygulanarak dalga boyuna bağlı alınan karanlık akımı çıkarıldıktan sonra fotoakımdaki spektral değişim

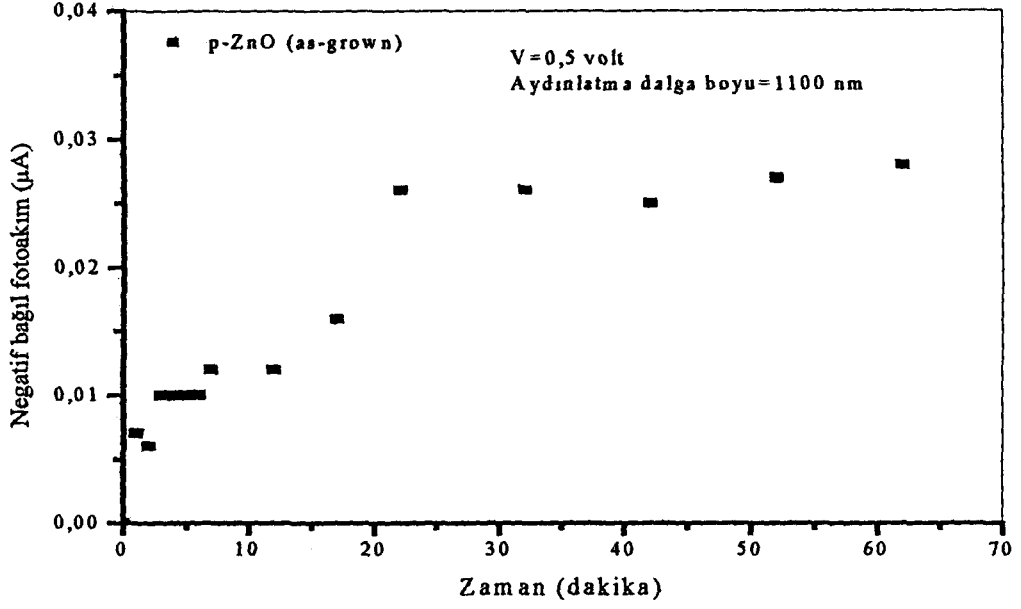


Şekil 4.48. P-ZnO (*as-grown*) ince filminde 2 volt gerilim uygulanarak dalga boyuna bağlı alınan fotoakımdaki spektral değişim

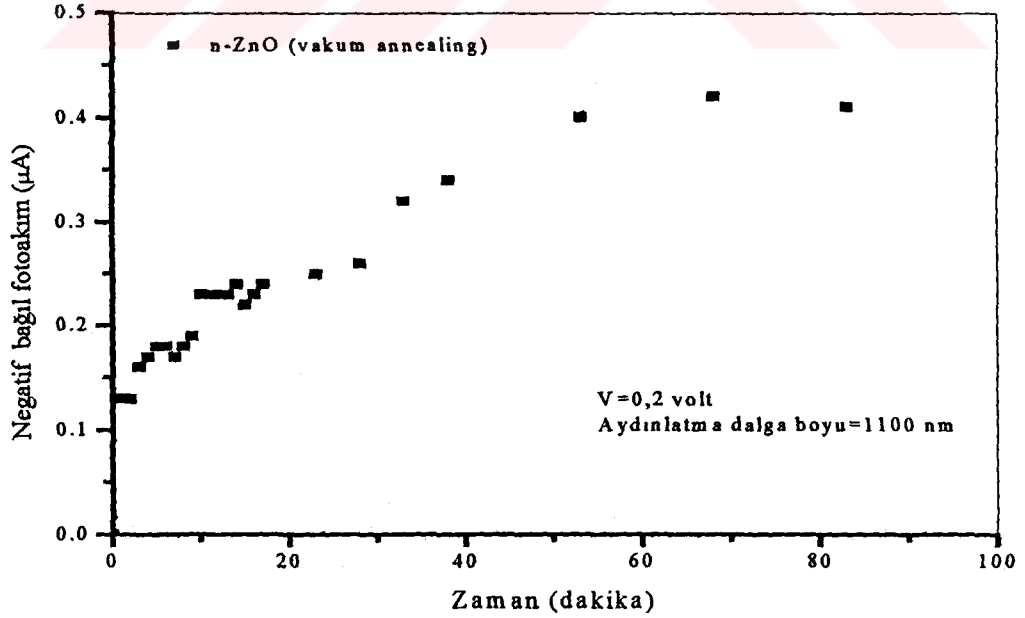
artışı bant kenarı soğurmasıyla valans bandından iletkenlik bandına fotonlar ile elektronların uyarılmasıyla olmaktadır. 300-350nm arasındaki fotoakım artışı denge dışı durumların iletkenliğe katkısından kaynaklanabileceği gibi valans bandındaki daha derin seviyelerdeki elektronların iletkenlik bandına uyarılmasıyla da olabilir. Şekil 4.47’de numune aydınlatılmadan önceki karanlık akımını çıkardıktan sonra kalan fotoakımın dalga boyuna bağlı değişimi görülmektedir. Karanlık akımı değeri $I_{\text{karanlık}} = 5,220 \mu\text{A}$ ’dır. Şekil 4.48’de p-ZnO numunesindeki dalga boyuna bağlı fotoiletkenlik spektral değişimi görülmektedir. Ultraviyole bölgede, 364nm dalga boyuna karşılık gelen bir soğurma piki görülmektedir. Bu pik bant kenarı soğurmasına karşılık gelir. Görünür bölgede; 466nm, 550nm ve 675nm dalga boyuna karşılık gelen soğurma pikleri görülmektedir. 466 nm mavi ışığın dalga boyuna, 550nm yeşil ışığın dalga boyuna ve 675nm’de kırmızı ışığın dalga boyuna karşılık gelmektedir. İnfrared bölgede n-ZnO’da olduğu gibi geniş bir soğurma bölgesi dikkatimizi çekmez. P-ZnO’nun oksijence zengin ortamda büyütüldüğü düşünülürse, n-ZnO’daki



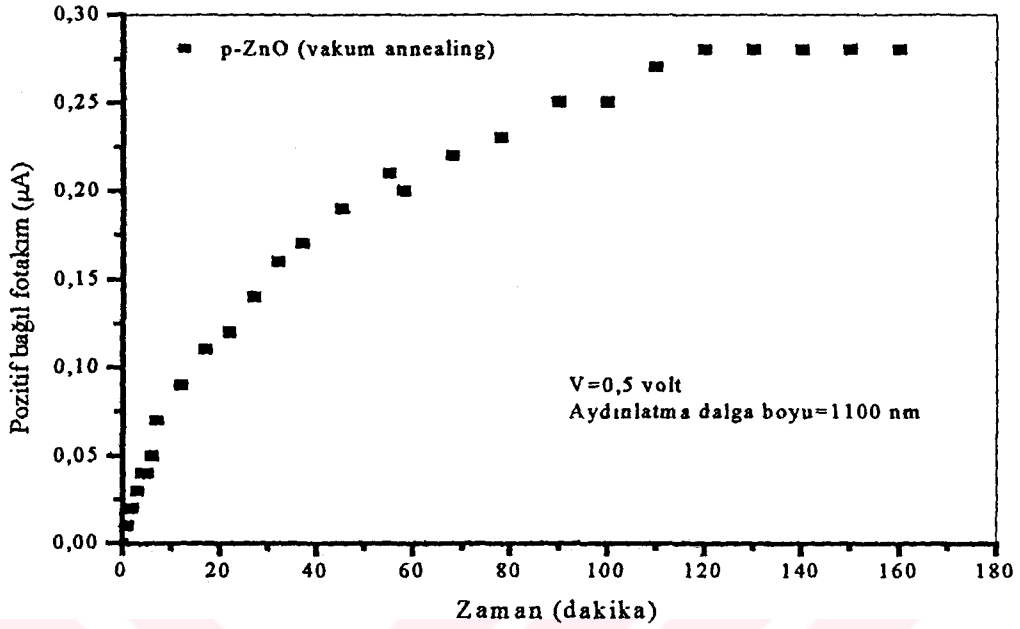
Şekil 4.49. N-ZnO (as-grown) ince filminde negatif bağlı fotoakımdaki zamana bağlı spektral değişim



Şekil 4.50. P-ZnO (*as-grown*) ince filminde negatif bağıl fotoakımdaki zamana bağlı spektral değişim



Şekil 4.51. N-ZnO (*annealing*) ince filminde negatif bağıl fotoakımdaki zamana bağlı spektral değişim

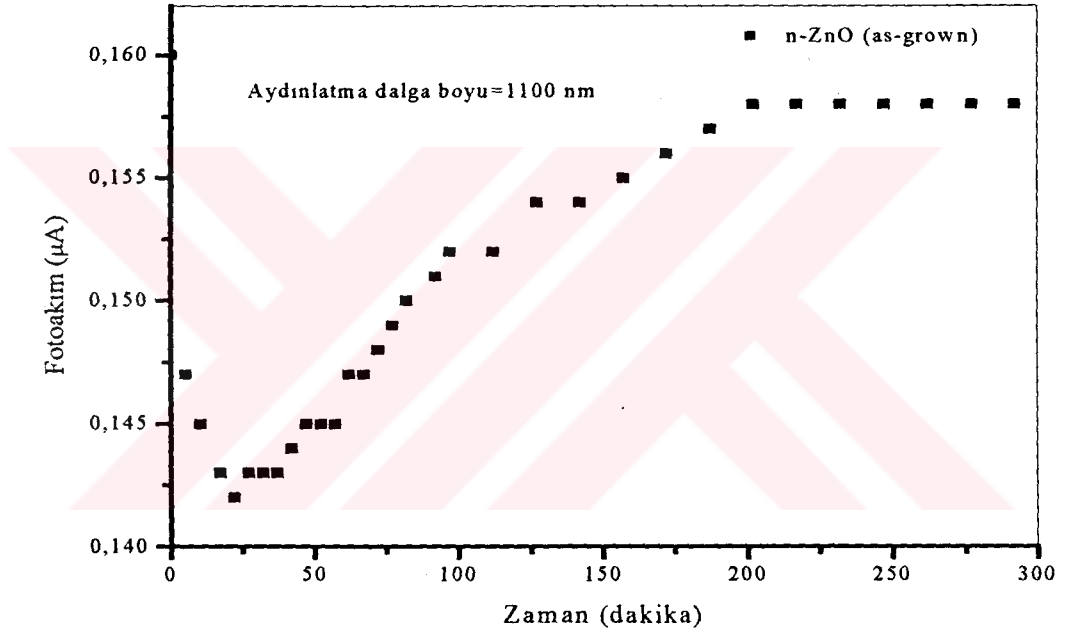


Şekil 4.52. P-ZnO (*annealing*) ince filminde pozitif bağıl fotoakımdaki zamana bağlı spektral değişim

soğurma merkezlerinin p-ZnO'da olmadığı yada konsantrasyonunun düşük olduğu sonucuna varılır ki bu merkezler muhtemelen oksijen boşlukları olmalıdır. N-ZnO (*as-grown*) ve p-ZnO (*as-grown*) numunelerinde negatif bağıl fotoakım değişimi zamana bağlı olarak şekil 4.49, şekil 4.50, şekil 4.51 ve şekil 4.52'de verildi. n-ZnO (*as-grown*)'da net bağıl fotoakımın 166 dakikada 0,064 μA azaldığı, p-ZnO (*as-grown*)'da net bağıl fotoakımın 62 dakikada 0,028 μA azaldığı görüldü. Bu numuneler, 10^{-5} torr'luk vakum ortamındaki 750 °C sıcaklıkta 30 dakika süreyle annealing işlemine tabi tutuldu ve tekrar zamana bağlı fotoiletkenlik ölçümleri yapıldı. N-ZnO (vakum annealing) numunesinde 83 dakikada 0,41 μA 'lık fotoakım değişimi, p-ZnO (vakum annealing) numunesinde de 160 dakikada 0,28 μA 'lık pozitif fotoakım değişimi görüldü. Buradan vakum annealing işlemiyle fotoakımda artış meydana getirdiğimiz sonucunu çıkarabiliriz. Yani n-ZnO ve p-ZnO'da oksijen boşluğu konsantrasyonunu artırmaktayız. Bu sonuçlar tezimizdeki bölüm 4.4 ve bölüm 4.5'te

tartıştığımız vakum annealing işlemiyle oksijen boşluğu konsantrasyonunu artmaktadır sonucuyla uyum göstermektedir.

Şekil 4.53’de 1100nm dalga boylu ışığın aydınlatması altında silisyum (Si) taban malzemesi üzerine büyütülmüş n-ZnO (*as-grown*) ince filmindeki fotoakımın zamana bağlı değişimi gösterildi. Numunenin uçlarına 0,5 voltluk potansiyel fark yalnızca akım değeri okunurken uygulandı.



Şekil 4.53. N-ZnO (*as-grown*) ince filminde yalnız 1100 nm dalga boylu ışık altında fotoakımdaki zamana bağlı spektral değişim

Şekil 4.53’de görüldüğü gibi Fotoakım değeri 0,16µA’den başlayarak 0,142µA’e kadar azalmakta sonra tekrar ilk değerine yakın değere 0,158µA’e kadar artarak sabit kalmaktadır. ZnO (*as-grown*) doğal olarak n-tipi olarak büyümektedir. N-tipi iletkenlikte çoğunluk taşıyıcılar elektronlardır. Akım yoğunluğu taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı olduğundan bu akım değişimi elektronun davranışıyla ilgilidir. P-tipi iletkenlikte de çoğunluk taşıyıcılar hollerdir. Numunede iletkenliğe neden olan taşıyıcıların tipini belirlemek için Hall voltajını ölçebiliriz. Çünkü, Hall voltajı (V_H),

çoğunluk taşıyıcıların elektronlar olduğu n-tipi iletkenlikte negatif, çoğunluk taşıyıcılarının holler olduğu p-tipi iletkenlikte pozitif değere sahiptir.

4.7. Hall Etkisi Ölçümü Sonuçları

Şekil 3.7'deki numune tutucuya yerleştirilen n-tipi (as-grown) ZnO/Si numunesi Hall potansiyelini ölçmek için şekil 3.8'de görülen düzeneğe uygun konumda yerleştirildi. Pertinaks malzeme üzerine tutturulan numunenin iki çapraz ucuna sabit akım kaynağı bağlandı ve diğer iki çapraz kontak ise Hall voltajını ölçmek için kullanıldı. Sabit akım kaynağı olarak akım hassasiyeti 100nA olan Keitley 610C I-V seti kullanıldı. Hall voltajı ölçümleri, hassasiyeti 100nV olan Hameg programlanabilir sayısal multimetresi (Hm 8112-2 model) yardımıyla ölçüldü.

Öncelikle çapraz iki uçtan akım uygulandı ve magnetik alan altında diğer iki çapraz uçtan Hall potansiyeli değeri okundu. Sonra, fiber optik kablo yardımıyla numune üzerine 1100nm dalga boylu ışık düşürülerek tekrar Hall potansiyeli okundu. Bulunan değerler çizelge 4.1'de gösterildi.

Çizelge 4.1. Hall potansiyelinin numune üzerine düşen ışığa bağlı değişimi

Manyetik Alan (B)	Hall potansiyeli (V_H) (mV)
B=0	0
B=1 Tesla	-15.4
(Işık +B)	+15.1

Şekil 4.53'de görüldüğü gibi *as-grown* ZnO numunesinde fotoakım ilk 25 dakikaya kadar azalmakta sonra artış göstererek 200 dakika civarında $t=0$ 'daki değerine yaklaşmakta ve yaklaşık sabit kalmaktadır.

Oda sıcaklığında alınan Hall voltajı ölçümüne ait veriler çizelge 4.1’de gösterilmiştir. Işık düşürülmeden negatif olan Hall potansiyeli (V_H) ışık düştükten sonra pozitif olmaktadır.

Şekil 4.53 ve çizelge 4.1’deki Fotoiletkenlik ve Hall ölçümü deneylerini birlikte ele aldığımızda, Hall voltajının (V_H) işareti numunedeki çoğunluk taşıyıcıların tipine bağlı olduğundan iletkenliği oluşturan çoğunluk taşıyıcıların elektronlardan hollere değiştiği düşünülebilir. Bu konuyu daha ayrıntılı ele alabilmek için ZnO (*as-grown*) numunesinde n-tipi iletkenlikten sorumlu tutulan kusur merkezlerinin çeşitlerine ve elektriksel özelliklerine bakabiliriz.

ZnO’nun doğal olarak n-tipi büyümesinin nedeni literatürde, oksijen boşluğu (V_O) (Tüzemen *et al.* 2003), Çinko arayer atomu (Zn_i) (Look *et al.* 1999b) ya da ekstrinsik kimyasal kusur olarak hidrojen (H) (Van de Walle 2001) atomu gösterilmiştir.

Tüzemen *et al.*(2003) ve Xiong *et al.* (2002), hidrojen ortamında tavlanan ZnO filmlerdeki iletkenlik artışının V_O konsantrasyonundaki artıştan kaynaklandığını söylemişlerdir. Ayrıca, ZnO filmleri reaktif püskürtme metoduyla büyütürken O_2/Ar oranını artırınca serbest elektron konsantrasyonunun azaldığını gözlemlemişlerdir. Bunun nedeni olarakta V_O konsantrasyonundaki azalmayı göstermişlerdir. O_2/Ar oranının %55’ten az olduğu durumlarda çoğunluk yük taşıyıcılarının elektronlar, O_2/Ar oranının %55’ten fazla olduğu durumlarda çoğunluk yük taşıyıcılarının holler olduğunu tespit etmişlerdir. Studeniken *et al.* (2000), spray pyrolysis metodu ile çinko nitrat çözeltisinden büyütülen filmlerin oksijen ortamında tavlama ile iletkenliklerinde birkaç mertebe azalma olduğunu gözlemlemişlerdir.

Van de Walle (2001), yoğunluklu fonksiyonel teoriye dayanarak yaptığı araştırmada n-tipi iletkenliğe neden olan kusurların istek dışı numuneye karışan kirlilikler olduğunu söyledi. Oksijen boşluklarının (V_O) derin donör olduklarını ve paramanyetik durumlarının metastable olduğunu belirtti. Hidrojenin sığ donör olarak davrandığını gösterdi. Bununla birlikte Studenikin *et al.* (2000), Hidrojenin (H) elektron konsantrasyonu üzerine etkisinin en azından ince filmlerde dolaylı olduğunu Hidrojenin

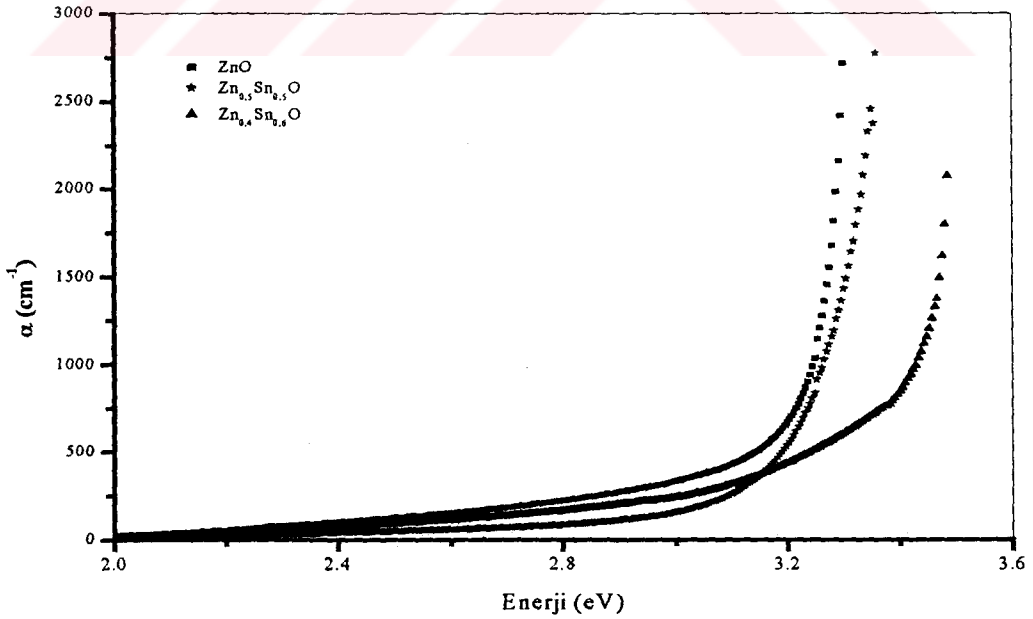
oksijen boşluğu konsantrasyonunu $[V_o]$ artırarak elektron konsantrasyonunda artışa neden olduğunu ve V_o , merkezlerinin sıg donorlar olduğunu belirtti.

Tüzemen *et al.* (2003), Sıcaklığa bağlı Hall ölçüsü olarak taşıyıcı konsantrasyonundaki değişmeyi incelemiş ve as-grown ZnO numunesinin 170 K sıcaklığın altında p-tipi, 210 K sıcaklığın üstünde n-tipi özellik gösterdiğini açıklamıştır. Bunun nedeni olarak iletkenliğe neden olan elektronların, metastable seviyeye geçişini göstermiştir. 170 K'nın altında elektriksel ve optik olarak aktif olmayan (inactive) seviyeye yani metastable seviyeye geçen kusur seviyeleri termal engel nedeniyle tekrar aktif duruma geçememekte ve iletkenliğe katkıda bulunamamaktadır. 210 K'nın üzerindeki sıcaklıklarda termal engel aşılabilmekte ve kusur seviyeleri iletkenliğe katkıda bulunarak n-tipi iletkenliğe neden olmaktadır.

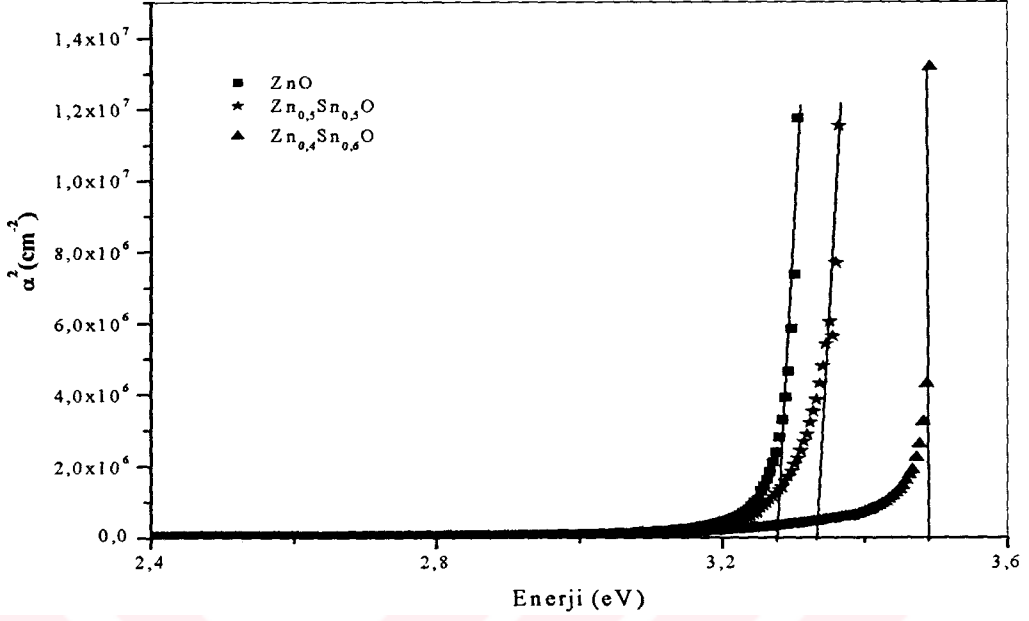
Buradan bir kusur seviyesini foton yardımıyla metastable seviyeye geçirmenin mümkün olduğunu ve yaptığımız çalışmada fotoakımdaki azalmayı kusur seviyelerinin metastable seviyeye geçişi olarak yorumlayabiliriz. Hall ölçümlerinde gözlemlediğimiz Hall voltajının işaret değiştirmesinide dikkate aldığımızda bu düşüncelerimizi kuvvetlendirmektedir. Xiong *et al.* (2003)'da azot katkılanmış ZnO ince filmlerin karanlıkta n-tipi iletkenlik ışık altında p-tipi iletkenlik gösterdiğini Hall ölçümleriyle bulmuşlardır.

4.2. $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$ Kristallerinde Soğurma

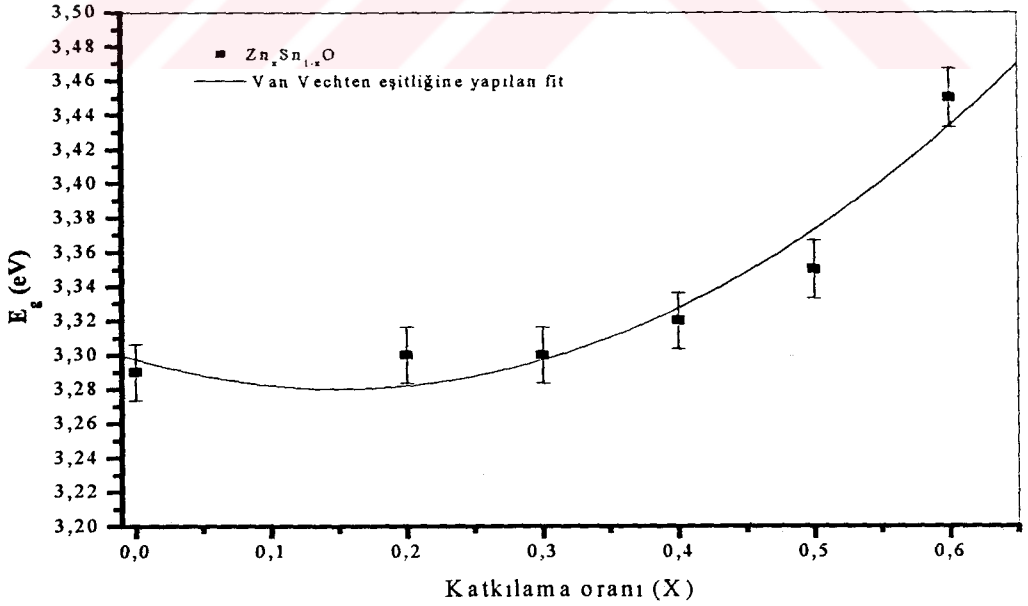
Mikroskop camları üzerine Spray Pyrolysis metoduyla büyütülmüş $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$ ince filmlerinin $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8$ ve 1 değerlerinde soğurma ölçümleri her bir numune için şekil 3.5'teki düzenek yardımıyla oda sıcaklığında alındı. Absorbans değerleri 300-600nm dalga boyu aralığında her bir numune için, (2.53) ve (2.54) eşitlikleri ve absorbans değerinin minimum değeri alarak sabitleştiği noktada soğurma katsayısı sıfır kabul edilerek soğurma katsayısı değerlerine dönüştürüldü (Fornari *et al.* 1990). ZnO , $\text{Zn}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}$ ve $\text{Zn}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}\text{O}$ numunelerinde, soğurma katsayısının (α) numune üzerine gelen ışığın foton enerjisine göre spektral değişimi şekil 4.54'te gösterilmektedir. Soğurma katsayısı karesinin (α^2) numune üzerine gelen ışık fotonunun enerjisine göre spektral değişimi de şekil 4.55'de gösterilmektedir. ZnO ve SnO_2 yarıiletkenleri direkt yasak enerji aralıklarına sahip olduklarından (2.60) eşitliği kullanılarak şekil 4.55 yardımıyla her bir numune için yasak enerji aralığı değerleri hesaplandı.



Şekil 4.54. ZnO , $\text{Zn}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}$ ve $\text{Zn}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}\text{O}$ numunelerinde, soğurma katsayısının (α) numune üzerine gelen ışığın enerjisine göre oda sıcaklığındaki spektral değişimi



Şekil 4.55., ZnO, Zn_{0,5}Sn_{0,5}O ve Zn_{0,4}Sn_{0,6}O numunelerinde, soğurma katsayısı karesinin (α^2) numune üzerine gelen ışığın enerjisine göre oda sıcaklığındaki spektral değişimi



Şekil 4.56. Zn_{1-x}Sn_xO ince filmlerinde katkılama oranı x'e bağlı olarak oda sıcaklığında E_g'nin değişimi

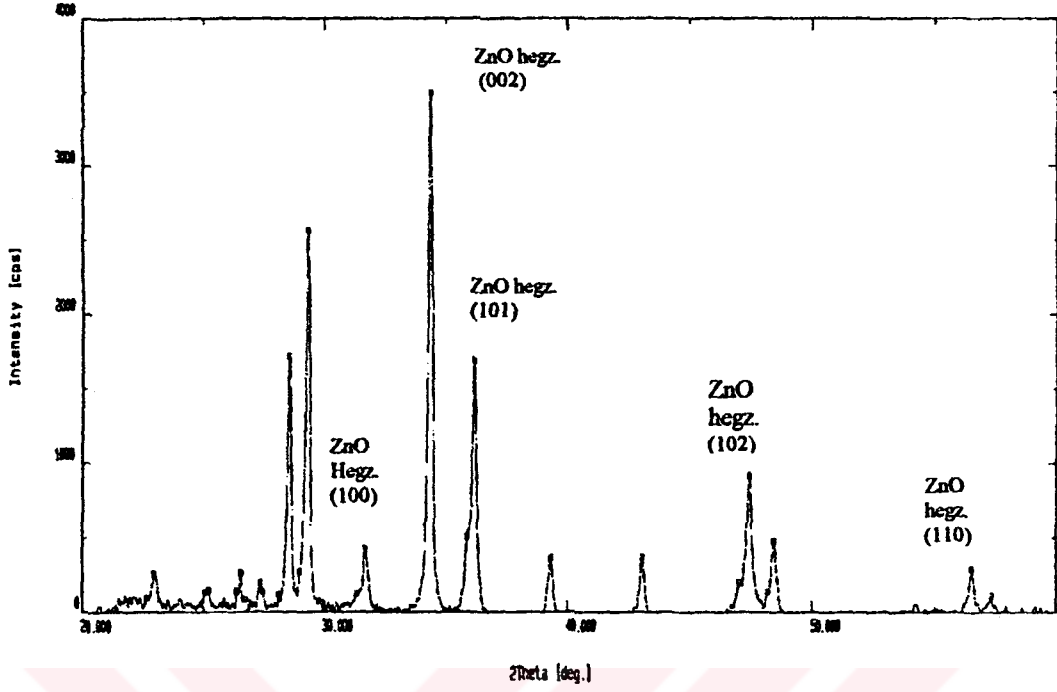
Katkılanan kalay (Sn) oranına bağılı yasak enerji aralığındaki değişim şekil 4.56'da gösterildi. Oda sıcaklığında yasak enerji aralığının katkılanan kalay (Sn) oranının artmasıyla 3,28eV'dan 3,45eV'ye, 170meV'luk arttığı görülmektedir. Şekil 4.56'da ki verilere (2.88) eşitliği fit edilerek bowing parametresi 0,76eV olarak bulundu. Bowing parametresi, kristaldeki fiziksel kusurların ve kimyasal kusurların yasak enerji aralığındaki değişime katkısını göstermektedir. Bulunan 0,76eV değeri literatürle uyum içindedir (Walter *et al.* 1999).

Ohtomo *et al.* (1998), laser pulsed deposition tekniğiyle safır taban malzemesi üzerine Magnezyum (Mg) katkılایarak ZnO ince filmler büyütmüşler ve yasak enerji aralığını, oda sıcaklığında, 3,99eV'a kadar artırabilmişlerdir. $Mg_xZn_{1-x}O$ filmlerin örgü sabitleri, Mg katkısının artmasıyla, a-ekseni yönünde artma c-ekseni yönünde azalma göstermiştir.

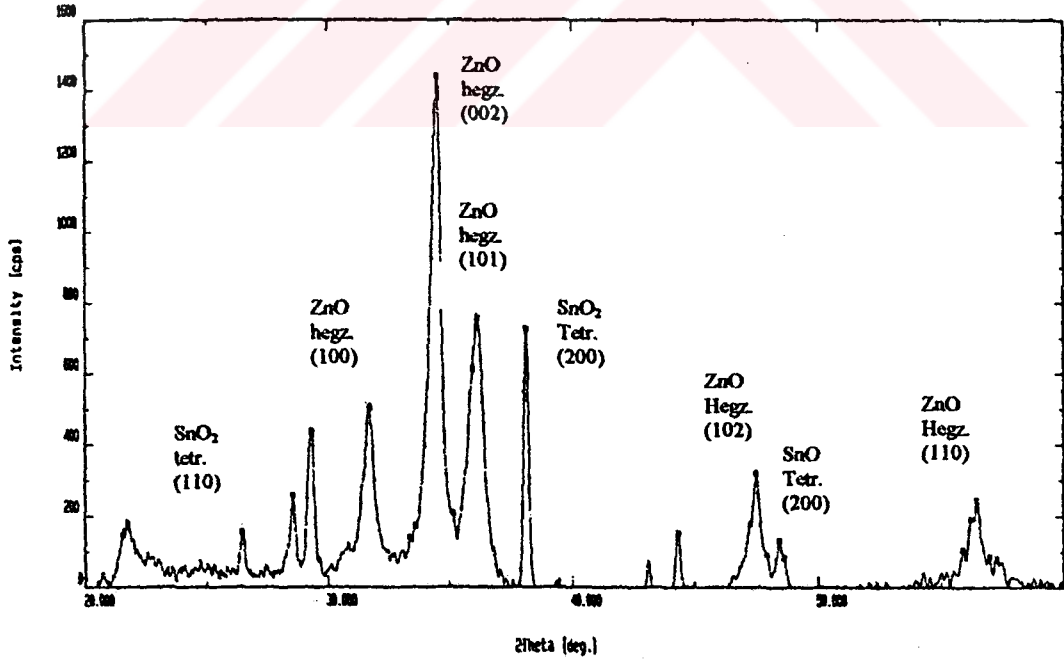
Benzer çalışma Iwata *et al.* (2002) tarafından ZnO'ya Selenyum (Se) katkılایarak yapılmıştır. Büyütme tekniği olarak Molecular Beam Epitaxy kullanılmış ve 12,7eV civarında bowing parametresi bulunmuştur. Selenyum (Se) oranının artmasıyla yasak enerji aralığında azalma görülmüştür. Oysaki, bizim çalışmamızda yasak enerji aralığı artmakta ve ZnO yarıiletkeniyle morötesi bölgede ışık yayan heteroepitaxial aygıtların yapılabilmesine yol açmaktadır.

4.3. $Zn_{1-x}Sn_xO$ Kristallerinde X-Işını Kırınımı Sonuçları

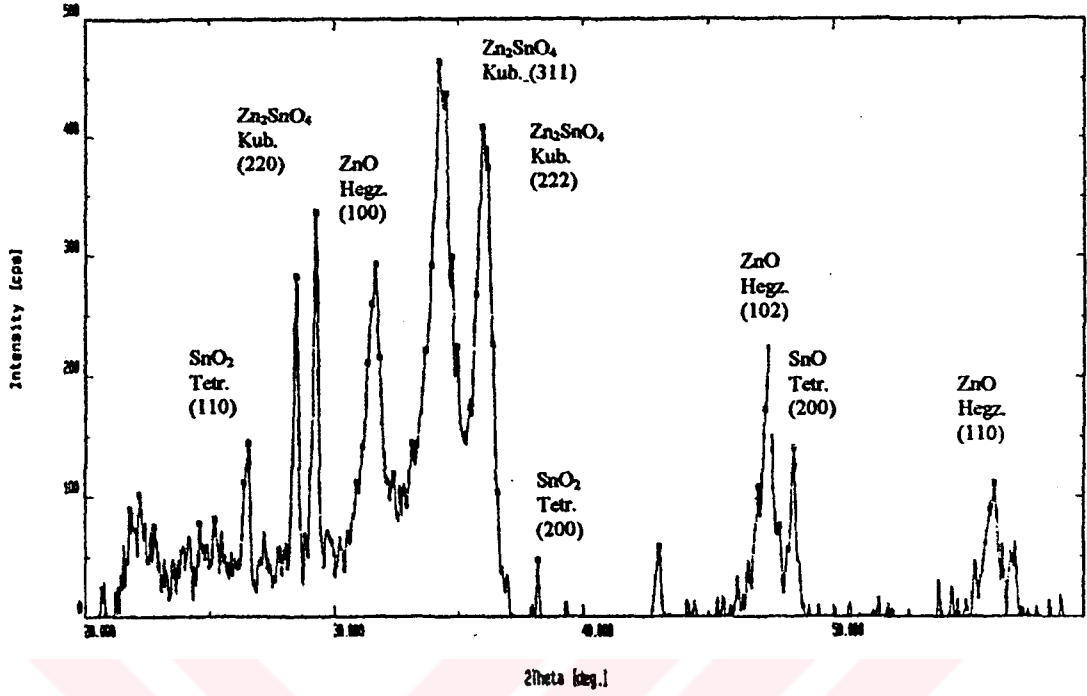
X-ışını kırınımı çalışmaları Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden elde edildi. X-ışını kırınım desenleri Rigaku x-ray diffractometer cihazında $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ dalgaboylu CuK_{α} ışını kullanılarak toz metodu ile $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ sınır değerleri aralığında alınmıştır. Bu desenler, şekil 4.57, şekil 4.58, şekil 4.59, şekil 4.60, şekil 4.61 ve şekil 4.62'de gösterilmiştir.



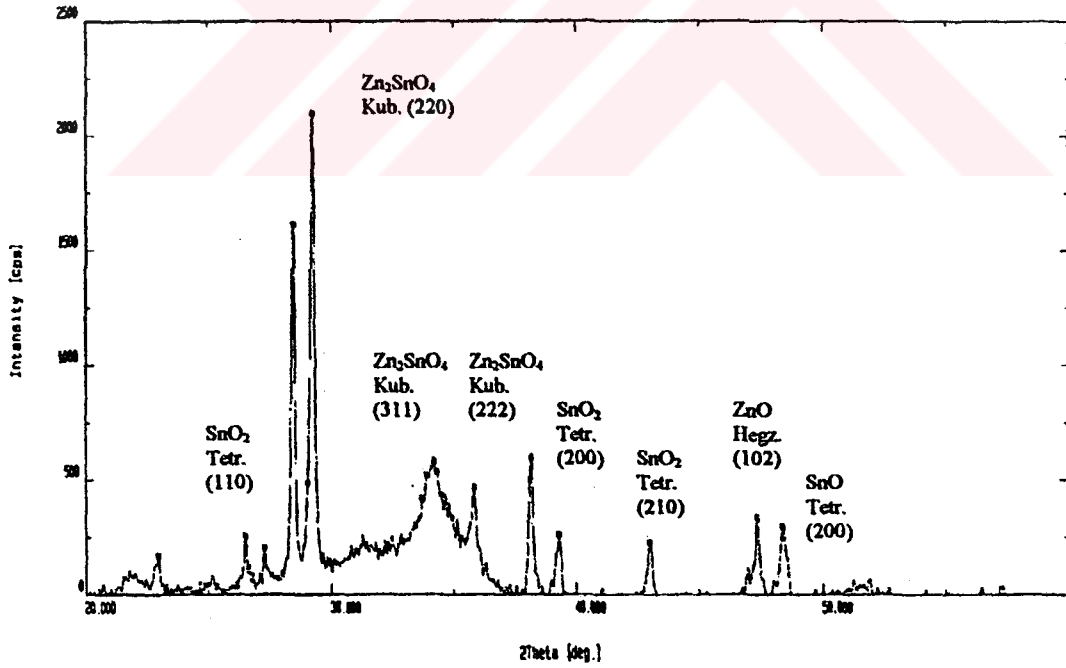
Şekil 4.57. Spray Pyrolysis metoduyla mikroskop camı üzerine büyütülen ZnO ince filminin x-ışını kırınım deseni



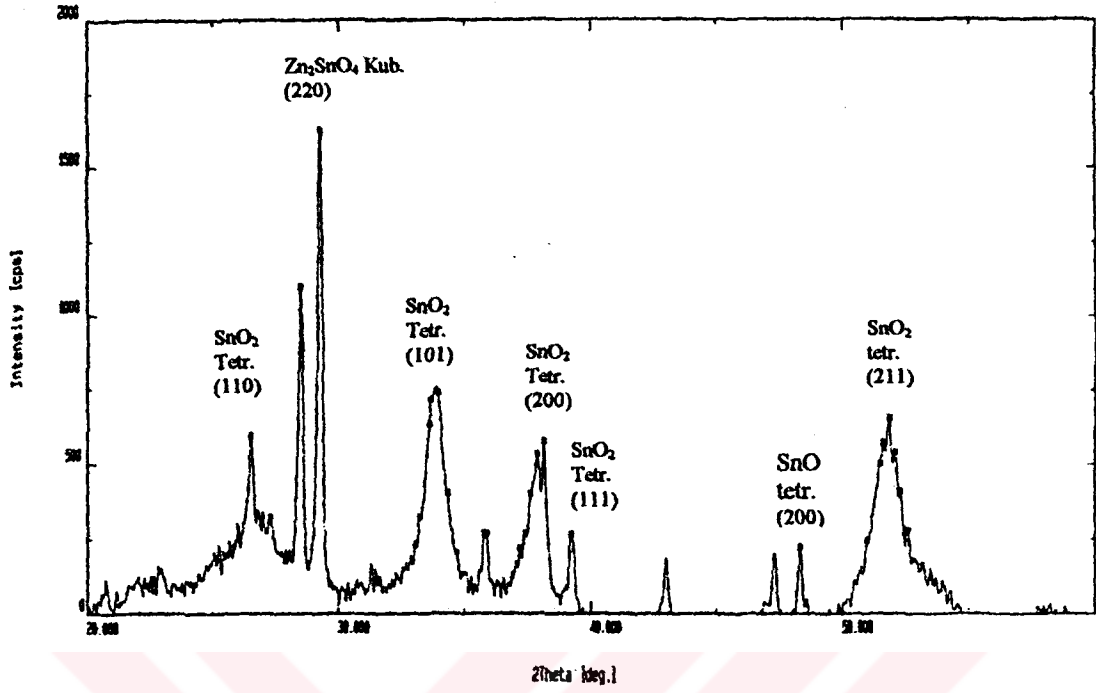
Şekil 4.58. Spray Pyrolysis metoduyla mikroskop camı üzerine büyütülen $\text{Zn}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}$ ince filminin x-ışını kırınım deseni



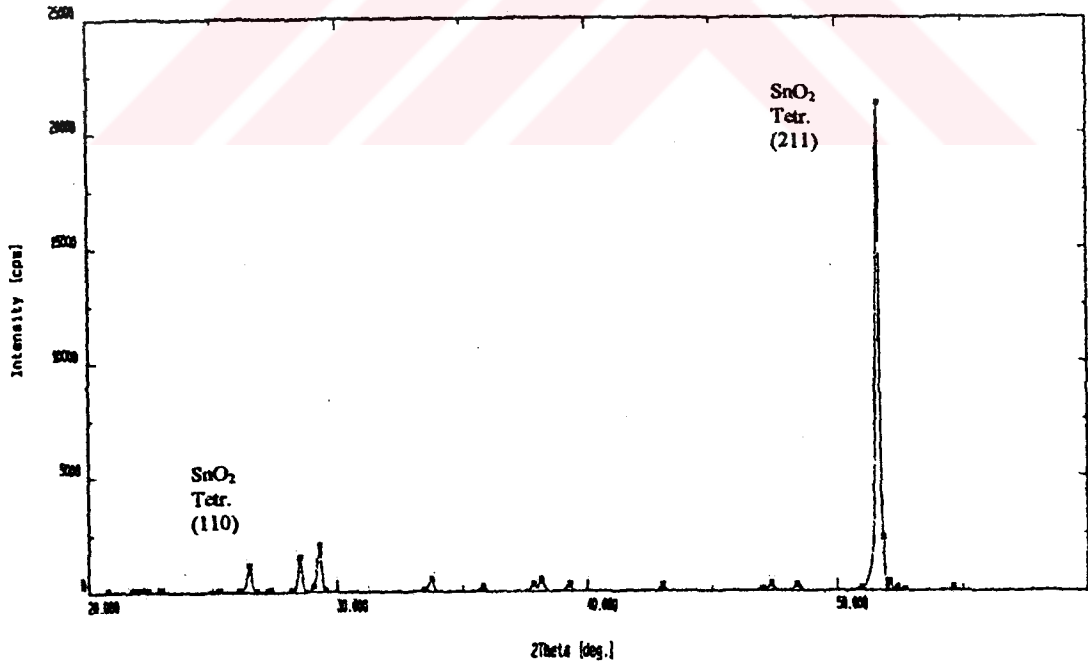
Şekil 4.59. Spray Pyrolysis metoduyla mikroskop camı üzerine büyütülen $\text{Zn}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{O}$ ince filminin x-ışını kırınım deseni



Şekil 4.60. Spray Pyrolysis metoduyla mikroskop camı üzerine büyütülen $\text{Zn}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{O}$ ince filminin x-ışını kırınım deseni



Şekil 4.61. Spray Pyrolysis metoduyla mikroskop camı üzerine büyütülen $\text{Zn}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{O}$ ince filminin x-ışını kırınım deseni



Şekil 4.62. Spray Pyrolysis metoduyla mikroskop camı üzerine büyütülen SnO_2 ince filminin x-ışını kırınım deseni

ZnO, C_{6v}^4 uzay grubuna ait ve hekzagonal wurtzite kristal yapıdadır. Wurtzite birim hücre ikisi anyon ve diğer ikisi katyon olan dört atom içerir. Anyonlar birim hücrenin $(0,0,0)$ ve $(a/\sqrt{3},0,c/2)$ noktalarında; Katyonlar da birim hücrenin $(a/\sqrt{3},0,c/8)$ ve $(0,0,5c/8)$ noktalarında bulunur. Burada a , hekzagonal yüzeyin uzunluğu ve c 'de z yönünde tekrarlanan uzaklıktır (Kobayashi *et al.* 1983). ZnO, direkt yasak enerji aralığına sahip ve iletkenlik bandının minimumu Brillouin bölgesinin Γ noktasındadır. Yasak enerji aralığı oda sıcaklığında 3,4 eV değerine sahiptir (Kucheyev *et al.* 2003). Örgü sabitleri, $a = 3,249 \text{ Å}$ ve $c = 5,205 \text{ Å}$ 'dur (Hahn 2002). Geniş yasak enerji aralığına sahip ZnO, n-tipi olarak büyür ve n-tipi büyümesinin nedeni olarak oksijen boşlukları (V_o) (Tüzemen *et al.* 2003), çinko arayer atomları (Zn_i) (Look 1999) ya da Hidrojen atomları (Van de Walle 2001) gösterilir.

SnO_2 , D_{4h} uzay grubuna sahip ve tetragonal rutile kristal yapıdadır. Birim hücresi, iki kalay (Sn) dört oksijen (O) atomu içerir. Her bir kalay atomu, hafifçe deforme olmuş oktahedron yapının köşelerine yerleşmiş altı oksijen atomunun merkezinde bulunur. Her bir oksijen atomunun etrafındaki üçgenin köşelerine yerleşmiş üç kalay atomu vardır. SnO_2 'in örgü sabitleri $a = b = 4,737 \text{ Å}$ ve $c = 3,185 \text{ Å}$ 'dur (Hahn 2002). Geniş yasak enerji aralıklı yarıiletken olan SnO_2 , n-tipi olarak büyür ve n-tipi büyümesinin nedeni olarak oksijen boşlukları tarafından neden olunan doğal stokiometrinin bozulması olarak gösterilir. SnO_2 , direkt yasak enerji aralığına sahiptir ve iletkenlik bandının minimumu Brillouin bölgesindeki Γ noktasındadır. Yasak enerji aralığı 4K'de 3,596 eV değerindedir (Hahn 2002).

Bizim çalışmamıza benzer bir çalışma Santana *et al.* (1999) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada spray pyrolysis metoduyla cam üzerine $(ZnO)_x(CdO)_{1-x}$ ince filmleri büyütülerek optiksel ve yapısal özelliklerini incelemiştir. Yasak enerji aralığının CdO ve ZnO'nun yasak enerji aralıkları değerleri arasında x 'e bağlı olarak arttığı görülmüştür. X-ışını kırınımı (XRD) metoduyla yapılan incelemelerde de $(ZnO)_x(CdO)_{1-x}$ numunesinin yapısal özelliğinin düşük Zn konsantrasyonunda

CdO'nun kübik yapısını; düşük Cd konsantrasyonlarında hekzagonal ZnO yapısını gösterdiğini gözlemlemişlerdir.

Şekil 4.57, şekil4.58, şekil 4.59, şekil 4.60, şekil 4.61 ve şekil 4.62' de herbir ince filmde (h,k,l) miller indisleriyle yönelim doğrultusu ve kristal yapısı gösterilmiştir. Şekil 4.57'ye baktığımızda; $2\theta = 34,36^\circ$ 'de bulunan pikin diğer piklere göre yapılanma katsayısı ve şiddeti daha büyük, yarı pik genişliği dar olan bir pik olduğu için ZnO filmlerinin tercihli yönelimi bu pik için belirlenen (002) doğrultusunda olup hekzagonal yapıda olduğunu görülür. Kırınım deseni üzerinde bulunan piklerin keskin, şiddetli ve yarı pik genişliklerinin dar olması, ZnO filmlerinin kristalleşme düzeyinin iyi olduğunu gösterir. Şekil 4.57'deki pikler hekzagonal yapıda olup ZnO'ya ait ve ZnO'nun polikristal yapıda olduğu belirlenmiştir.

ZnO ince filmlerinin (002) doğrultusundaki tercihli yönelimi için örgü sabitleri $a = b = 3,254 \text{ Å}$, $c = 5,216 \text{ Å}$ olarak bulunmuştur. Bu değerler literatür ile uyum içindedir (Hahn 2002).

Şekil 4.57'den şekil 4.62'ye doğru ZnO ince filmlerin yapısal kalitesi korunmakta ve Sn katkısı arttıkça yapısal kalite artmakta ve şekil 4.62'de daha yüksek yapısal kaliteye ulaşmaktadır. SnO_2 'nin örgü parametreleri $a = b = 4,738 \text{ Å}$, $c = 3,187 \text{ Å}$ olarak bulunmuştur. Bu değerler literatürdeki örgü sabiti değerleriyle uyum içindedir (Hahn 2002). Bu değerleri ZnO'nun örgü sabitleriyle karşılaştırdığımızda Sn katkısı arttıkça a ve b değerlerinin arttığı, c değerinin azaldığı görülür. Böylece ZnO'nun hekzagonal (001) yüzeyi SnO_2 'nin tetragonal (100) yüzeylerinin oldukça benzer olduğu ortaya çıkar. Öyle ki, uygun bir x değerinde ZnO ve $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$ 'nun bu yüzeyleri, kristal yapı hekzagonal yapıdan tetragonal yapıya değişirken aynı olur. Bu durum, örgü farklılığı nedeniyle oluşabilecek fiziksel kusurların oluşmaması açısından önemlidir.

5. SONUÇ

Safir üzerine ince film olarak büyütülmüş ZnO tek kristalinde 20-320K sıcaklık aralığında optik soğurma ölçümleri yapılmıştır. (2.53) ve (2.54) eşitlikleri ve Fornari *et al.* (1990) 'ün hesapladığı metot kullanılarak soğurma katsayısı değerleri hesaplanmıştır. (2.60) eşitliğinin karesi ve soğurmanın sıfır olduğu değer deneysel veriler ile kullanılarak (ekstrapolasyon metodu) numunenin yasak enerji aralığı hesaplanmış ve yasak enerji aralığının 20K'da 3,365eV iken 320K'da 3,159eV olduğu bulunmuştur. Sıcaklık arttıkça yasak enerji aralığı 300K'lık sıcaklık değişiminde 206meV azaldığı tespit edilmiş ve bu azalma (2.71) eşitliğiyle açıklanmıştır.

Reactive sputtering metoduyla oksijence zengin ($O_2 / Ar = 1,41$) ortamda ,oksijence fakir ($O_2 / Ar = 0,41$) ortamda ve $O_2 / Ar = 0,5 - 0,6$ olan ortamda safir üzerine büyütülmüş ZnO ince filmlerinde optik soğurma ölçümleri sıcaklığa bağlı olarak alınmıştır. Bu üç numunenin foton enerjisine göre spektral grafikleri incelendiğinde, oksijence fakir ortamda büyütülen ZnO'daki soğurma pikinin oksijence zengin ortamda büyütülen ZnO'da olmadığı, $O_2 / Ar = 0,5 - 0,6$ ortamında büyütülen ZnO'da ise az şiddette olduğu görülmüştür. Bu grafikler şekil 4.5'ten şekil 4.20'ye kadar verilmiştir. Bu soğurma pikleri oksijen kusurlarına atfedilmiştir ve valans bandındaki elektronların oksijen boşluklarına geçişi ile olmaktadır. Bu görüş, ZnO'nun doğal olarak n-tipi büyüme nedenini oksijen boşluklarına bağlayan Tüzemen *et al.* (2001) ve Xiong *et al.* (2002) tarafından desteklenmektedir. Oksijence zengin ortamda büyütülmüş ZnO'da vakumda tavlama metoduyla bu numunede olmayan soğurma pikleri elde edilmiştir. ZnO, vakum ortamında 10 dk, 20 dk, 30 dk, 40 dk, 50 dk ve 60 dk sürelerle tavlama yapılmış ve tavlama süresi arttıkça pik şiddetinin arttığı tespit edilmiştir. En büyük şiddette soğurma piki, 60 dk tavlama yapılmış ZnO'nun 20 K sıcaklığında alınmış optik soğurma spektrumunda görülmüştür. Pik şiddetlerinin tavlama süresi ve sıcaklığa bağlı değişimi şekil 4.32'de verilmiştir. Bu pikler, oksijence fakir ortamda büyütülmüş ZnO'nun soğurma pikleriyle karşılaştırıldığında, beklenildiği gibi, piklerin şiddetinin önce küçük olduğu sonra tavlama (annealing) süresi arttıkça artarak oksijence fakir

ortamda büyütülmüş ZnO'daki piklerin şiddetini geçmiştir. Bu olayın nedeni beklendiği üzere, vakum annealing ile oksijen boşluğu konsantrasyonunun artmasıdır. Oksijence fakir ortamda büyütülmüş ZnO (*as-grown*)'da bulunan pik şiddetlerinin sıcaklığa bağlı değişimi şekil 4.39'da verilmiştir.

Soğurma piklerinin maksimum değerlerine karşılık gelen enerji değerleri bulunmuş ve sıcaklığa bağlı değişimi incelemiştir. Pik enerjisi değerleri düşük sıcaklıkta 3,392 eV, yüksek sıcaklıklarda 3,373 eV olmak üzere iki değer aldığı bulunmuştur. Vakum annealing süresi arttıkça pik enerjisi daha yüksek sıcaklıklarda 3,373 eV değerine düşmektedir. Bu olayın nedeni, akseptör seviyelerinden oksijen boşluğu seviyelerine elektronların geçmeye başlaması olarak gösterilmiştir. Oksijence zengin ortamda büyütülen bu numunedeki pik enerjileri arasındaki fark 19 meV'tur. Bu seviye valans bandının 19 meV yukarısına karşılık gelmektedir. Bu sonuçlar şekil 4.33'den şekil 4.38'e kadar gösterilmiştir.

Sıcaklığa bağlı soğurma piklerinin değişimi incelenmiş; sıcaklık arttıkça pik şiddetlerinin azaldığı oda sıcaklığına yaklaştıkça kaybolduğu görülmüştür. Bu durum, fermi enerjisi seviyesi iletkenlik bandına yaklaşıırken fermi enerjisi seviyesinin altında kalan kusur seviyelerinin elektron tuzaklayarak nötralize olmasıyla açıklanmıştır. ZnO'nun aynı sıcaklıkta farklı vakum annealing süreleri için optik soğurma spektrumları bulunmuştur. Vakum annealing süresi arttıkça özellikle düşük sıcaklıklarda soğurma kenarının dikleştiği görülmüştür. Aynı sonuç Gupta *et al.* (1996) tarafından ZnO'yu hava ortamında tavlayarak bulunmuş ve neden olarak da ZnO'nun tane büyüklüğünün (grain size) artışı göstermiştir. Aynı zamanda sıcaklık arttıkça soğurma kenarının düşük enerjilere doğru kaydığı tespit edilmiştir.

Reactive sputtering metoduyla $O_2 / Ar = 1,7$ olan ortamda azot (N) katkılayarak safir üzerine büyütülmüş ZnO ince filminde optik soğurma ölçüleri sıcaklığa bağlı olarak alınmış ve sıcaklık arttıkça band kenarı soğurmasının düşük enerjili bölgeye doğru kaydığı tespit edilmiştir.

Reactive sputtering metoduyla silisyum (Si) üzerine büyütülmüş n-tipi ve p-tipi ZnO'da dalga boyuna bağlı fotoakım ölçümleri yapılmış ve 350nm, 400nm, 404nm, 500nm ve 570nm dalga boylarına karşılık gelen soğurma pikleri bulunmuştur. 500nm ve 570nm dalga boyu yeşil ışığa karşılık gelmektedir. Vanheusden *et al.* (1996), ZnO'da yeşil ışık emisyonunu incelemiş ve oksijen boşluğundaki (V_o^+) elektronların valans bandındaki holler ile rekombinasyonu sonucu olduğunu bulmuştur. 350-400nm arasındaki fotoakım artışı band kenarı soğurmasından kaynaklanmaktadır. İnfrared bölgede geniş bir kusur soğurması olduğu görülmektedir.

P-tipi ZnO'daki dalga boyuna bağlı fotoakım spektrumunda 364nm, 466nm, 550nm ve 675nm dalga boyuna karşılık gelen soğurma pikleri bulunmuştur. 364nm dalga boyuna karşılık gelen soğurma piki band kenarı soğurmasıdır. İnfrared bölgede, n-tipi ZnO'da görülen kusur soğurması bu numunede görülmemiştir. N-ZnO (*as-grown*), p-ZnO (*as-grown*) numuneleri ile vakumda tavllanmış n-ZnO ve p-ZnO numunelerinde zamana bağlı fotoakım ölçümleri alınmıştır. Her iki numuneyi de vakumda tavladıktan sonra fotoakım değişiminde artma olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlar bölüm 4.4'te açıkladığımız sonuçları desteklemektedir. Vakumda tavlama (annealing) ile oksijen boşlukları oluşturmaktayız bu iletkenliğe katkıda bulunarak fotoakımı artırmaktadır (Vanheusden *et al.* 1996). Aldığımız fotoiletkenlik ölçümlerinde, fotoakım değerinin zamanla azalması serbest taşıyıcı konsantrasyonuna katkıda bulunan oksijen boşluğu kusurunun katkısının azalmasıyla açıklamaktayız, yani, bu kusur seviyeleri inactive seviyeye geçmektedir.

Spray pyrolysis metoduyla mikroskop camları üzerine büyütülmüş ZnO, $Zn_{0.8}Sn_{0.2}O$, $Zn_{0.7}Sn_{0.3}O$, $Zn_{0.6}Sn_{0.4}O$, $Zn_{0.5}Sn_{0.5}O$ ve $Zn_{0.4}Sn_{0.6}O$ ince filmlerinde optik soğurma ölçümleri oda sıcaklığında yapılmış; (2.53) ve (2.54) eşitlikleri ve Fornari *et al.* (1990) tarafından hesaplanan metot kullanılarak soğurma katsayısı değerleri elde edilmiştir. (2.60) eşitliğinin karesi ve soğurmanın sıfır olduğu değer deneysel verilerde fit edilerek (ekstrapolasyon metodu) numunenin yasak enerji aralığı hesaplanmış ve ZnO'ya katılan kalay (Sn) oranı arttıkça yasak enerji aralığının arttığı görülmüştür.

Bu değişim Van vechten *et al.* (1970) tarafından verilen eşitliğe uyduğundan Van vechten eşitliği deneysel verilere fit edilerek fiziksel ve kimyasal kusurların yasak enerji aralığına etkisini gösteren bowing parametresi 0,76eV olarak bulunmuştur. Fitting şekil 4.59’da gösterilmiştir. 0,76 eV değerinin literatürdeki değerlerle uyum gösterdiği tespit edilmiştir (Walter *et al.* 1999).

ZnO’dan $Zn_{0,4}Sn_{0,6}O$ ’ya yasak enerji aralığındaki artma miktarı 170meV olarak hesaplanmıştır. Oda sıcaklığında termal enerjinin 25meV olduğu düşünülürse kuantum çukuru (quantum wells) yapılar da elektron tuzaklamak için 170meV’luk enerji engeli (barier) yeterli bir büyüklüktür. 10nm genişliğindeki bir kuantum çukurunda oluşabilecek kuantumlu enerji seviyelerinin 38meV ve 150meV olarak sıralandığını (Fox 2001) hesaba kattığımızda bu enerji barierinin kuantumlu enerji seviyelerinin oluşması için yeterli olduğu ve bu durumunda ışımalı rekombinasyon verimini artıracadıı açıktır.

ZnO, $Zn_{0,8}Sn_{0,2}O$, $Zn_{0,6}Sn_{0,4}O$, $Zn_{0,4}Sn_{0,6}O$, $Zn_{0,2}Sn_{0,8}O$ ve SnO_2 ince filmlerinde yapısal özellikleri tespit etmek için x-ışını kırınımı deneyleri Rigaku cihazında $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ dalga boylu CuK_{α} ışını kullanılarak toz metodu ile $20^{\circ} \leq 2\theta \leq 60^{\circ}$ sınır değerlerinde yapıldı. x-ışını kırınım desenleri şekil 4.57, şekil 4.58, şekil 4.59, şekil 4.60, şekil 4.61 ve şekil 4.62’de gösterilmiştir. ZnO filmlerinin (002) tercihli ynlenime sahip olduğu bulunmuş ve ZnO filmlerinin polikristal yapıda olduğuda grlmştir. ZnO ince filmlerinin örgü sabitleri $a = b = 3,254 \text{ \AA}$, $c = 5,216 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur. Bu değerler, literatürdeki değerlere uymaktadır (Hahn 2002).

şekil 4.57’den şekil 4.62’ye doğru ZnO ince filmlerinin yapısal kalitesinin korunduğu ve Sn katkısı arttıķa yapısal kalitenin arttığı ve şekil 4.62’de daha yüksek yapısal kaliteye ulaştığı tespit edilmiştir. SnO_2 ’nin örgü parametreleri, $a = b = 4,738 \text{ \AA}$ ve $c = 3,187 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur. Bu değerler literatürle uyum içindedir (Hahn 2002). ZnO’dan SnO_2 ’ye doğru gidildikçe a ve b değerlerinin arttığı c değerinde azaldığı

tespit edilmiştir. ZnO ve SnO₂'nin örgü uyumu fiziksel kusurların oluşmaması açısından önemlidir.

N-ZnO'da yalnız 1100 nm ışık altında fotoiletkenlik ölçümü yapılmış ve fotoakım değerinin önce azaldığı sonra tekrar arttığı görülmüştür. Bu sonucun iletkenliğe katkıda bulunan oksijen boşluğu kusurlarının metastable seviyeye geçmesi nedeniyle hollerin serbest taşıyıcı yük yoğunluğuna katkıda bulunacağı düşünülmüş ve yapılan Hall etkisi deneyi ile Hall potansiyelinin (V_H) 1100nm dalga boylu ışık aydınlatması altında -15,4mV değerinden +15,1mV değerine dönüştüğü bulunmuştur. V_o , merkezleri akseptörleri kompanse edemediği $V_o^{2+/0}$ metastable seviyesine geçtiği durumda p-tipilik ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla V_o merkezlerini minimize eden bir büyütme ortamı (kimyasal ve termodinamik olarak) elde edilmesinde güçlük çekilen p-tipi ZnO malzemenin elde edilmesini sağlayacaktır. Bu vesile ile p-n eklemeleri mükemmel bir şekilde elde edildiğinde UV bölgesinde çalışan ZnO LED'ler elde edilebilir. Ayrıca Bu çalışmada Sn katkılayarak ZnO'nun bant aralığının artırılacağı $Zn_{1-x}Sn_xO$ kristalleri incelenerek gösterilmiştir. Sonuç itibarıyla AlGaAs/GaAs hetero-eklemine benzer olarak ZnSnO/ZnO heteroekleminin elde edilmesi kuantum-well UV laser yapımı için çok önemli bir adım teşkil edecektir.

KAYNAKLAR

- Ashrafi A.B.M.A., Suemune, I., Kumano, H. and Tanaka, S., 2002. Nitrogen-Doped p-Type ZnO Layers Prepared with H₂O Vapor-Assisted Metalorganic Molecular-Beam Epitaxy
- Bagnall, D.M., Chen, Y.F., Zhu, Z. And Yao, T., 1997. Optically pumped lasing of ZnO at room temperature. *Appl. Phys. Lett.*, 70 (17), 2230-2232.
- Bagnall, D.M., Chen, Y.F., Zhu, Z. And Yao, T., 1998. High temperature excitonic stimulated emission from ZnO epitaxial layers. *Appl. Phys. Lett.*, 73(8), 1038-1040.
- Bang, K.H., Hwang, D.K., Park, M.C., Ko, Y.D., Yun, I., Myoung, J.M., 2003. Formasyon of p-type ZnO film on InP substrate by phosphor doping. *Appl. Surf. Scie.*, 210, 177-182.
- Blakemore, J.S., 1985. *Solid State Physics*. Cambridge University Press, 74, İngiltere
- Blood, P. And Orton, J.W., 1992. *The Electrical Characterization of Semiconductors: Majority Carriers and Electron States*. Academic Press Limited, 96, London
- Chen, Y., Bagnall, D., Yao, T., 2000. ZnO as a novel photonic material for the UV region. *Materials Science and Engineering*, B75, 190-198.
- Choopun, S., Vispute, R.D., Noch, W., Balsamo, A., Sharma, R.P., Venkatesan, T., Iliadis, A., Look, D.C., 1999. Oxygen pressure-tuned epitaxy and optoelectronic properties of laser-deposited ZnO films on Sapphire. *Appl. Phys. Lett.*, 75(25), 3947-3949.
- Doğan, S., 2001. Bazı III-V ve II-VI Bileşik Yarıiletkenlerde Elektriksel ve Optik Karakterizasyon. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü (Yayınlanmamış), Erzurum.
- Durlu, T.N., 1992. *Katıhal Fizikine Giriş*. Set ofset İmt., 15, Ankara.
- Egelhaaf, H.J., Oelkrug, D., 1996. Luminescence and nonradiative deactivation of excited states involving oxygen defect centers in polycrystalline ZnO. *J. Of Crys. Growth*, 161, 190-194.
- Fang, G., Li, D., Yao, B.L., 2003. Fabrication and characterization of transparent conductive ZnO:Al thin films prepared by direct current magnetron sputtering with highly conductive ZnO(ZnAl₂O₄) ceramic target. *J. Crys. Growth*, 247, 393-400.
- Fox, M., 2001. *Optical Properties of Solids*. Oxford University Press, 115, London
- Goca, N., Çakır, C., 2000. *Optik*. Aktif Yayınevi, 338, Erzurum.
- Guo, X.L., Tabata, H., Kawai T., 2002. p-Type conduction in transparent semiconductor ZnO thin films induced by electron cyclotron resonance N₂O plasma. *Optical Materials*, 19, 229-233.
- Gupta, V., Mansingh, A., 1996. Influence of postdeposition annealing on the structural and optical properties of sputtered zinc oxide film. *J. Appl. Phys.*, 80(2), 1063-1073.
- Gürbulak B., 1997. İkili ve Üçlü Tek Kristallerin Büyütülmesi, Soğurma ve Elektriksel Özelliklerin İncelenmesi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (Yayınlanmamış), Erzurum.

- Hahn, S., SnO₂ thick film sensors at ultimate limits; Performance at low O₂ and H₂O concentrations; Size reduction by CMOS technology. Ph.D. Thesis, Erlangung University, Germany.
- Iwata, K., Fons, P., Yamada, A., Matsubara, K., Niki, S., 2000. Nitrogen-induced defects in ZnO:N grown on sapphire substrate by gas source MBE. *J. Of Crys. Growth*, 209, 526-531.
- Iwata, K., Fons, P., Yamada, A., Shibata, H., Matsubara, K., Nakahara, K., Takasu, H., and Niki, S., 2002. Bandgap Engineering of ZnO Using Se. *Phys. Stat. Sol. (b)* 229, 887-890.
- Ji, Z., Yang, C., Liu, K., Ye, Z., 2003. Fabrication and characterization of p-type ZnO films by pyrolysis of zinc-acetate-ammonia solution. *J. Crys Growth*, 253, 239-242.
- Jin, B.J., Bae, S.H., Lee, S.Y., Im, S., 2000. Effects of native defects on optical and electrical properties of ZnO prepared by pulsed laser deposition. *Materials Science and Engineering*, B71, 301-305.
- Joseph, M., Tabata, H., Kawai, T., 1999. p-Type Electrical Conduction in ZnO Thin Films by Ga and N Codoping. *Jpn.J. Appl. Phys.*, 38, L1205-L1207.
- Joseph, M., Tabata, H., Kawai, T., 1999. Ferroelectric behavior of Li-doped ZnO thin films on Si(100) by pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 74, 2534-2536.
- Joseph, M., Tabata, H., Saeki, H., Kawai, T., Ueda, K., 2001. Fabrication of the low-resistive p-type ZnO by codoping method. *PhysicaB*, 302-303, 140-148.
- Kawasaki, M., Ohtomo, A., Ohkubo, I., Koinuma, H., Tang, Z.K., Yu, P., Wong, G.K.L., Zhang, B.P., Segawa, Y., 1998. Excitonic ultraviolet laser emission at room temperature from naturally made cavity in ZnO nanocrystal thin films. *Materials Science and Engineering*, B56, 239-245.
- Kim, K.S., Kim, H.W., Kim, N.H., 2003. Structural characterization of ZnO films grown on SiO₂ by the RF magnetron sputtering. *PhysicaB*, 334, 343-346.
- Kittel, C., 1996. *Katıhal Fizikine Giriş. Güven Kitap Yayın Dağıtım Lmtd. Şti.*, 68, İstanbul.
- Kobayashi, A., Sankey, O.F., Volz, S.M., and Dow, J.D., 1983. Semiempirical tight-binding band structure of wurtzite semiconductors: AlN, CdS, CdSe, ZnS, and ZnO. *Physical Review B*, 28, 935-945.
- Kobayashi, A., Sankey, O.F., Dow, J.D., 1983. Deep energy levels of defects in the wurtzite semiconductors AlN, CdS, CdSe, ZnS, and ZnO. *Physical Review B*, 28, 946-956.
- Kohan, A.F., Ceder, G., and Morgan, D., Van de Walle, C.G., 2000. First-principles study of native point defects in ZnO. *Review B*, 61(22), 15019-15027.
- Kohiki, S., Nishitani, M., Wada, T., and Hirao, T., 1994. Enhanced conductivity of zinc oxide thin films by ion implantation of hydrogen atoms. *Appl. Phys. Lett.*, 64(21), 2876-2878.
- Kucheyev, S.O., Williams, J.S., Jagadish, C., Zou, J., Evans, C., Nelson, A.J., Hamza, A.V., 2003. Ion-beam-produced structural defects in ZnO. *Physical Review B*, 67, 094115-1-094115-11.
- Lambrecht, W.R.L., Limpijumnong, S., Segall, B., 1999. Theoretical Studies of ZnO and Related Mg_xZn_{1-x}O Alloy Band Structures. *J. Nitride Semicond. Res.* 4S1, G6.8

- Lee, E.C., Kim, Y.S., Jin, Y.G., Chang, K.J., 2001. First-principles study of the compensation mechanism in N-doped ZnO. *Physica B*, 308-310, 912-915.
- Lee, E.C., Kim, Y.S., Jin, Y.G., Chang, K.J., 2001. Compensation mechanism for N acceptors in ZnO. *Physical Review B*, 64, 085120-1, 085120-5.
- Leiter, F., Alves, H., Pfisterer, D., Romanov, N.G., Hofmann, D.M., Meyer, B.K., in press. Oxygen vacancies. *Physica B*.
- Liang S., Sheng, H., Liu, Y., Huo, Z., Lu, Y., Shen, H., 2001. ZnO Schottky ultraviolet photodetectors. *J. Of Crystal Growth*, 225, 110-113.
- Look, D.C., Reynolds, D.C., Sizelove, J.R., Jones, R.L., Litton, C.W., Cantwell, G. and Harsch, W.C., 1998. Electrical Properties of Bulk ZnO. *Solid State Communications*, 105, 399-401.
- Look, D.C., Reynolds, D.C., Hemsky, J.W., Jones, R.L., and Sizelove, J.R., 1999. Production and annealing of electron irradiation damage in ZnO. *Appl. Phys. Lett.*, 75, 811-813.
- Look, D.C., Reynolds, D.C., Fang, Z.-Q., Hemsky, J.W., Sizelove, J.R., Jones, R.L., 1999. Point defect characterization of GaN and ZnO. *Materials Science and Engineering*, B66, 30-32.
- Look, D.C., Hemsky, J.W., Sizelove, J.R., 1999. Residual Native Shallow Donor in ZnO. *Physical Review Letters*, 82, 2552-2555.
- Look, D.C., 2001. Recent advances in ZnO materials and devices. *Materials Science and Engineering*, B80, 383-387.
- Look, D.C., Coşkun, C., Claflin, B., Farlow, G.C., in press. Electrical and optical properties of defects and impurities in ZnO. *Physica B*.
- Meng, L.J., dos Santos, M.P., 1995. Characterization of ZnO films prepared by dc reactive magnetron sputtering at different oxygen partial pressures. *Vacuum*, 46(8-10), 1001-1004.
- Minegishi, K., Koiwai, Y., Kikuchi, Y., Yano, K., Kasuga, M., Shimizu, A., 1997. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36, L1453-L1455.
- Nakahara, K., Takasu, H., Fons, P., Yamada, A., Iwara, K., Matsubara, K., Hunger, R., Niki, S., 2002. Growth of N-doped and Ga+N codoped ZnO films by radical source molecular beam epitaxy. *J. Cryst. Growth*, 237-239, 503-508.
- Neamen, D.A., 1992, *Semiconductor Physics and Devices*. Richard D. Irwin Inc., 610, Illions.
- Nicoll, F.H., 1966. Ultraviolet ZnO Laser Pumped by Electron Beam. *Appl. Phys Lett.*, 9, 13-15.
- Oba, F., Nishitani, S.R., Isotani, S., Adachi, H., Tanaka, I., 2001. Energetics of native defects in ZnO. *J. Appl. Phys.*, 90, 824-828.
- Ohtomo, A., Kawasaki, M., Koida, T., Masubuchi, K., Koinuma, H., Sakurai, Y., Yoshida, Y., Yasuda, T., Segawa, Y., $Mg_xZn_{1-x}O$ as a II-VI widegap semiconductor alloy. *Appl. Phys. Lett.*, 72, 1998.
- Pöpl, A., Völkel, G., 1991. ESR and Photo-ESR Investigations of Zinc Vacancies and Interstitial Oxygen Ions in Undoped ZnO Ceramics. *Phys. Stat. Sol. (a)* 125, 571-581.
- Reynolds, D.C., Look, D.C., Jogai, B., and Morkoç, H., 1997. Similarities in the bandedge and deep-centre photoluminescence mechanisms of ZnO and GaN. *Solid State Communications*, 101, 643-646.

- Reynolds, D.C., Look, D.C., Jogai, B., Nostrand, J.E.V., Jones, R. and Jenny, J., 1998. Source of the yellow luminescence band in GaN grown by gas-source molecular beam epitaxy and the green luminescence band in single crystal ZnO. *Solid State Communications*, 106, 701-704.
- Ryu, Y.R., Zhu, S., Look, D.C., Wrobel, J.M., Jeong, H.M., White, H.W., 2000. Synthesis of p-type ZnO films. *J. Crys. Growth*, 216, 330-334.
- Ryu, Y.R., Kim, W.J., White, H.W., 2000. Fabrication of homostructural ZnO p-n junctions. *J. Crys. Growth*, 219, 419-422.
- Ryu, Y.R., Zhu, S., Budai, J.D., Chandrasekhar, H.R., Miceli, P.F., and White H.W., 2000. Optical and Structural properties of ZnO films deposited on GaAs by pulsed laser deposition. *J. Appl. Phys.*, 88(1), 201-204.
- Sabioni, A.C.S., 2003. About the oxygen diffusion mechanism in ZnO. *Solid State Ionics*, 1-4.
- Santana, G., Acevedo, A.M., Vigil, O., Cruz, F., Puente, G.C., Vaillant, L., 1999. Structural and optical properties of $(\text{ZnO})_x(\text{CdO})_{1-x}$ thin films obtained by spray pyrolysis. *Superficies y Vacio*, 9, 300-302.
- Seeger, K., 1989. *Semiconductor Physics*. Springer-Verlag, 305, Germany
- Segawa, Y., Ohtomo, A., Kawasaki, M., Koinuma, H., Tang, Z.K., Yu, P., and Wong, G.K.L., 1997. Growth of ZnO thin film by laser MBE: Lasing of Exciton at Room Temperature. *Phys. Stat. Sol.(b)*, 202, 669-672.
- Sekiguchi, T., Haga, K., Inaba, K., 2000. ZnO films grown under the oxygen-rich condition. *J. Crys. Growth*, 214/215, 68-71.
- Smith, R.A., 1978. *Semiconductors*. Cambridge University Press, 309, İngiltere
- Studeniken, S.A., Golego, N., Cocivera, M., 1998. Optical and electrical properties of undoped ZnO films grown by spray pyrolysis of zinc nitrate solution. *J. Appl. Phys.*, 83(4), 2104-2111.
- Subramanyam, T.K., Naidu, B.S., Uthanna, S., 2000. Physical properties of zinc oxide films prepared by dc reactive magnetron sputtering at different sputtering pressures. *Cryst. Res. Technol.*, 35, 1193-1202.
- Sun, X.W., Kwok, H.S., 1999. Optical properties of epitaxially grown zinc oxide films on sapphire by pulsed laser deposition. *J. Appl. Phys.*, 86(1), 408-411.
- Sun, Y., Wang, H., 2003. The electronic properties of native interstitials in ZnO. *Physica B*, 325, 157-163.
- Tüzemen, S., An investigation of Reverse-Contrast Centers in Bulk Gallium Arsenide, Ph.D. Thesis, The Victoria University of Manchester, (Yayınlanmamış)
- Tüzemen, S., Xiong, G., Wilkinson, J., Mischunk, B., Ucer, K.B., Williams, R.T., 2001. Production and properties of p-n junctions in reactively sputtered ZnO. *Physica B*, 308-310, 1197-1200.
- Tüzemen, S., Doğan, S., Ateş, A., Yıldırım, M., Xiong, G., Wilkinson, J. And Williams R.T., 2003. Convertibility of conductivity type in reactively sputtered ZnO. *Phys. Stat. Sol. (a)* 195(1), 165-170.
- Valentini, A., Quaranta, M., Rossi, M., and Battaglin, G., 1991. Preparation and characterization of Li-doped ZnO films. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 9(2), 286-289.
- Van de Walle, C.G., 2000. Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide. *Physical Review Letters*, 85, 1012-1015.
- Van de Walle, C.G., 2001. Defects analysis and engineering in ZnO. *Physica B*, 308-310, 899-903.

- Vanheusden, K., Seager, C.H., Warren, W.L., Tallant, D.R., and Voigt, J.A., 1995. Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors. *Appl. Phys. Lett.*, 68(3), 403-405.
- Vanheusden, K., Warren, W.L., Seager, C.H., Tallant, D.R., and Voigt, J.A., 1996. Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders. *J. Appl. Phys.*, 79(10), 7983-7989.
- Van Vechten, J.A., and Bergstresser, T.K., 1970. Electronic Structures of Semiconductor Alloy. *Physical Review B*, 1, 3351-3358.
- Vispute, R.D., Talyansky, V., Choopun, S., Sharma, R.P., Venkatesan, T., He, M., Tang, X., Halpern, J.B., Spencer, M.G., Li, Y.X., Salamanca-Riba, L.G., Iliadis, A.A., Jones, K.A., 1998. Heteroepitaxy of ZnO on GaN and its implications for fabrication of hybrid optoelectronic devices. *Appl. Phys. Lett.*, 73(3), 348-350.
- Wang, Y.G., Lau, S.P., Lee, H.W., Yu, S.F., and Tay, B.K., Zhang, X.H., Hng, H.H., 2003. Photoluminescence study of ZnO films prepared by thermal oxidation of Zn metallic films in air. *J. Appl. Phys.*, 94(1), 354-358.
- Wang, Y.G., Lau, S.P., Lee, H.W., Yu, S.F., and Tay, B.K., Zhang, X.H., Hng, H.H., 2003. Comprehensive study of ZnO films prepared by filtered cathodic vacuum arc at room temperature. *J. Appl. Phys.*, 94(3), 1597-1604.
- Xiong G., Wilkinson, J., Lyles J., Ucer K. B., and Williams, R.T., 2003. Luminescence and Stimulated Emission in ZnO Nanoparticles, Films, and Crystals. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 158, 83-88.
- Xiong G., Wilkinson, J., Tüzemen, S., Ucer, K.B., and Williams, R.T., 2002. Toward a new ultraviolet diode laser: luminescence and p-n junctions in ZnO films. *Proceeding of SPIE*, 4644, 256-256-264.
- Xiong G., Wilkinson, J., Mischuck, B., Tüzemen, S., Ucer, K.B., and Williams, R.T., 2002. Control of p- and n-type conductivity in sputter deposition of undoped ZnO. *Appl. Phys. Lett.*, 80(7), 1195-1197.
- Xu, P.S., Sun, Y.M., Shi, C.S., Xu, F.Q., Pan, H.B., 2003. The electronic structure and spectral properties of ZnO and its defects. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 199, 286-290.
- Xu, T.N., Wu, H.Z., QIU, D.J., Chen, N.B., 2003. Calculation of Excitonic Transitions in ZnO/MgZnO Quantum-Well Heterostructures. *Chin. Phys. Lett.*, 20, 1829-1832.
- Yamamoto, T., Katayama-Yoshida, H., 2001. Physics and control of valence states in ZnO by codoping method. *Physica B*, 302-303, 155-162.
- Yan, Y., Zhang, S.B., Pantelides, S.T., 2001. Control of Doping by Impurity Chemical Potentials: Predictions for p-Type ZnO. *Physical Review Letters*, 86(25), 5723-5726.
- Ye, J., Gu, S., Zhu, S., Chen, T., Hu, L., Qin, F., Zhang, R., Shi, Y., Zheng, Y., 2002. The growth and annealing of single crystalline ZnO films by low-pressure MOCVD. *J. Crys. Growth*, 243, 151-156.
- Yıldırım T., Gür E., Tüzemen S., Bilgin V., Köse S., Atay F., and Akyüz I., in progress. Bandgap engineering of polycrystalline ZnO using Sn composition in the chemical spray pyrolysis growth of thin films. *Appl. Phys. Lett.*

Zhang, S.B., Wei, S.H., Zunger, A., 2001. Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO. *Physical Review B*, 63(7), (075205-1)-075205-7.



ÖZGEÇMİŞ

1967 yılında Sivas Gemerek'te doğdu. İlk ve orta öğrenimini Gemerek'te, Lise öğrenimini Kayseri Lisesi'nde tamamladı. Aynı yıl 19 Mayıs Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fizik Bölümü'ne girdi ve 1988 yılında mezun oldu. Askerlik görevini Mu. Yd.Sb. Öğrt. olarak 1989-1990 yılları arasında yaptı. Yüksek Lisans ve Doktora öğrenimini, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı'nda 1996-2004 yılları arasında tamamladı. Evli ve iki çocuk babasıdır.

