

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



**BOR KATKILI ZnO/CAM İNCE FİLMLEİN OPTİK  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**GAMZE DURU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Remziye TÜLEK (Tez Danışmanı)  
Prof. Dr. Ali TEKE  
Prof. Dr. Nilgün DEMİR**

**BALIKESİR, HAZİRAN - 2022**

## ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “**Bor Katkılı ZnO/Cam İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi**” başlıklı tezde;

- Tüm bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Kullanılan veriler ve sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Tüm bilgi ve sonuçları bilimsel araştırma ve etik ilkelere uygun şekilde sunduğumu,
- Yararlandığım eserlere atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,

beyan eder, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ederim.

**Gamze DURU**

(imza)

## ÖZET

**BOR KATKILI ZNO/CAM İNCE FİLMLEİN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
GAMZE DURU  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI  
(TEZ DANIŞMANI: DOÇ.DR. REMZİYE TÜLEK)**

**BALIKESİR, HAZİRAN - 2022**

Bu tez çalışmasında döndürmeli kaplama (spin coating) tekniği ile cam alttaş üzerine büyütülen saf ve bor katkılı (%1, %2, %4 ve %5) ZnO ince filmlerin optik özellikleri incelenmiştir. Bu örneklerin optik özellikleri, 349 nm dalga boyunda çalışan ve 2.6-330 mW/cm<sup>2</sup> aralığında uyarım şiddeti yoğunluğuna ayarlanabilen lazer ile, sıcaklığa ve uyarma şiddetine bağlı fotoluminesans (FL) yöntemi ile incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda (10-300 K) alınan fotoluminesans spektrumlarının bant kenarı emisyon bölgesinde gözlenen eksitonik geçişlerle birlikte derin seviye kusur merkezlerinden kaynaklı geçişlerin davranışları detaylı incelenerek karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Spektrumdan, 3.358 eV tepe enerjisinde sahip geçiş alıcı-bağlı eksitona (AX), 3.30-3.32 eV aralığında gözlenen geçişler verici-alıcı çifti (DAP) ve iletim bandı-alıcı (e,A) geçişlerine ait olduğu gözlenmiştir. Spektrumun görünür bölgesinde yaklaşık 2.39, 2.01 ve 1.72 eV tepe enerji konumlarında gözlenen geçişler ise sırasıyla, yeşil lüminesans, sarı lüminesans ve kırmızı lüminesans derin seviye kusur merkezlerine ait geçişler olduğu gözlenmiştir. FL tepe şiddetinin sıcaklık davranışı, iki termal aktivasyonlu ampirik denklemi uygulanarak örneklerin aktivasyon enerjileri ve tuzaklama hızları tespit edilmiştir. Uyarma şiddetine karşı lüminesans şiddetinin davranışı kullanılarak tüm örneklerde baskın olan geçişin DAP olduğunu görülmüştür.

**ANAHTAR KELİMELEER:** ZnO, bor, optiksel özellikler, fotoluminesans

Bilim Kod / Kodları : 20217, 20218, 20226

Sayfa Sayısı : 35

## ABSTRACT

### INVESTIGATION OF OPTICAL PROPERTIES OF BORON DOUPTEED ZNO/GLASS THIN FILMS

MSC THESIS

GAMZE DURU

BALIKESIR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

PHYSICS

(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. REMZİYE TÜLEK )

BALIKESİR, JUNE - 2022

In this thesis, the optical properties of pure and boron doped (%1, %2, %4 ve %5) ZnO thin films grown on glass substrate by spin coating technique were investigated. The optical properties of these samples were examined by the temperature and excitation intensity dependence of photoluminescence method that excitation densities between 2.6-330 mW/cm<sup>2</sup> and working at wavelength of 349 nm laser. The behaviors of excitonic transitions together with the transitions originating from the deep-level defect centers observed in the band edge emission region of the photoluminescence spectra taken at different temperatures (10-300 K) were examined in detail and evaluated comparatively. From the spectrum, it has been observed that the transition acceptor bound exciton (AX) at 3.358 eV peak energy, the transitions observed in the range of 3.30-3.32 eV belong the donor-acceptor-pair (DAP) and conduction band-acceptor (e,A) transitions. The transitions observed in the visible region of the spectrum at approximately 2.39, 2.01 and 1.72 eV peak energy positions were observed to be green, yellow and red luminescence respectively. Activation energy and trapping rates of the samples were determined by applying two thermally activated empirical equation to the temperature behavior of the band edge emission peak intensity. Using the behavior of luminescence intensity versus excitation intensity, it was observed that the dominant transition was DAP in all samples.

**KEYWORDS:** ZnO, boron, optical properties, photoluminacence

Science Code / Codes : 20217, 20218, 20226

Page Number : 35

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iii</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>iv</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b> .....	<b>v</b>
<b>SEMBOL LİSTESİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>vii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. TEORİK BİLGİLER</b> .....	<b>3</b>
2.1 ZnO’ın Temel Özellikleri.....	3
2.2 Bor Elementinin Yapısı ve Özellikleri.....	4
2.3 ZnO’ın Optik (Fotoluminesans) Özellikleri.....	6
<b>3. DENEYSEL YÖNTEMLER</b> .....	<b>11</b>
3.1 Döndürmeli Kaplama (Spin Coating) İnce Film Üretim Tekniği.....	11
3.1 Fotoluminesans Tekniği (FL) .....	12
<b>4. DENEYSEL SONUÇLAR</b> .....	<b>14</b>
4.1 Sıcaklığa Bağlı Fotoluminesans Ölçümleri .....	14
4.1.1 Normalize Toplam Fotoluminesans Şiddetinin Sıcaklığa Bağlı Değişimi .....	20
4.2 Uyarma Şiddetine Bağlı Fotoluminesans Ölçümleri .....	23
<b>5. SONUÇ VE TARTIŞMA</b> .....	<b>26</b>
<b>6. KAYNAKLAR</b> .....	<b>28</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>35</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

- Şekil 2.1:** ZnO'nun kristal yapısı (a) altıgen wurtzite (b) NaCl kaya tuzu, ve (c) ZnS çinko sülfür yapısı. .... 3
- Şekil 2.2:** Bor elementi farklı yapılardaki görüntüleri. .... 5
- Şekil 2.3:** Bor madeninin kullanım alanlarının yüzdelik dağılımı. .... 6
- Şekil 2.4:** Yarıiletkenin enerji bant aralığından büyük bir enerjiye sahip monokromatik bir ışık kaynağı ile uyarıldıktan sonraki ışımali tekrar birleşme süreçleri. .... 7
- Şekil 2.5:** ZnO için hesaplanan kusur merkezleri ve bunların enerji seviyeleri..... 9
- Şekil 3.1:** Dört aşamalı döndürmeli kaplama tekniğinin şematik diyagramı. .... 11
- Şekil 3.2:** (a) PL düzeneği şematik gösterimi (b) PL deney düzeneği. .... 13
- Şekil 4.1:** (a) Referans olarak kullanılan katkısız ZnO'in (Örnek A) sabit uyarma şiddetinde farklı sıcaklıklarda alınan FL spektrumları. (b) 10K sıcaklıkta alınan FL spektrumuna uygulanan Gauss uyarlaması. .... 14
- Şekil 4.2:** (a) Katkısız ZnO referans örneğinin DAP ve fonon kopyalarının tepe şiddet oranlarının sıcaklığa bağlı değişimi. (b) Tüm örneklerin DAP, 1LO ve 2LO fonon kopyalarının tepe şiddet oranlarının katkılama oranına bağlı değişimi. 16
- Şekil 4.3:** 10K ile 300K arasında bütün örneklere ait sıcaklığa bağlı FL spektrumları..... 18
- Şekil 4.4:** Tüm örneklerin (a) 10K ve (b) 300 K sıcaklıklarında FL spektrumlarının karşılaştırması. (c) Normalize toplam FL şiddetinin bor katkılama oranına göre değişimi. (d) Bant kenarı emisyon şiddetinin sarı lüminesans şiddetine oranının katkılama oranına bağlı değişimi. .... 19
- Şekil 4.5:** (a) Örneklerin toplam FL şiddetlerinin sıcaklığa bağlı değişimleri. Düz çizgiler Denklem 3.2 kullanılarak elde en iyi uyarlama sonuçlarını göstermektedir. (b) A1 ve A2 parametrelerinin bor katkı oranına bağlı değişimleri. .... 22
- Şekil 4.6:** Bütün örnekler için uyarma şiddetine bağlı FL spektrumları ve FL tepe şiddetlerinin uyarma şiddetine bağlı değişimi (İç grafik: Güç katsayısının bor katkı oranına göre değişimi) ..... 24

## TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
<b>Tablo 2.1:</b> ZnO'in bazı fiziksel parametreleri. ....	4
<b>Tablo 2.2:</b> Bor elementinin Fiziksel parametreleri .....	5

## SEMBOL LİSTESİ

<b>ZnO</b>	: Çinko oksit
<b>B</b>	: Bor
<b>PLD</b>	: Darbeli lazer biriktirme
<b>T</b>	: Sıcaklık
<b>J</b>	: Joule
<b>UV</b>	: Morötesi
<b>V<sub>B</sub></b>	: Valans bandı
<b>ħ</b>	: İndirgenmiş Plank sabiti
<b>k<sub>B</sub></b>	: Boltzman sabiti
<b>meV</b>	: Mili elektron volt
<b>ΔE</b>	: Enerji
<b>FX</b>	: Serbest eksiton
<b>BE</b>	: Bağlı (bound ) eksiton
<b>DBE</b>	: Vericiye bağlı eksiton
<b>DAP</b>	: Verici-Alıcı çifti
<b>D<sup>+</sup>h</b>	: İyonize olmuş verici
<b>eA<sup>-</sup></b>	: İyonize olmuş alıcı
<b>DL</b>	: Derin seviye emisyonu
<b>e-d</b>	: Elektron-deşik
<b>V<sub>Zn</sub></b>	: Zn boşluğu
<b>V<sub>O</sub></b>	: O boşluğu
<b>Zn<sub>i</sub></b>	: Çinko ara yer
<b>O<sub>i</sub></b>	: Oksijen ara yer
<b>LO</b>	: Boyuna optic
<b>CL</b>	: Katodlüminesans



## ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitim sürecinde tüm çalışmalarımda bana her konuda yardım ve desteklerini esirgemeyen değerli zamanını bana ayıran sayın danışman hocam Doç.Dr. Remziye TÜLEK'e çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında bilgi ve tecrübesinden yararlanmama imkân sağlayan sayın hocam Prof. Dr. Ali TEKE'ye teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında bana destek olan, bilgi birikim ve deneyimlerini aktaran, yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Senem KAYRAL'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımda kullandığım örneklerin büyütülmesi ve temini konusunda desteğinden dolayı Yıldırım Beyazıt Üniversitesi öğretim üyesi Prof. Dr. Abdullah YILDIZ'a teşekkürlerini bir borç bilirim.

Yüksek lisans eğitimim sürecinde daima varlıklarını yanımda hissettiğim canım aileme destek, ilgi ve alakalarından dolayı sonsuz teşekkür ederim.

**Balıkesir, 2022**

**GAMZE DURU**

## 1. GİRİŞ

Çinko oksit (ZnO), altıgen wurtzite kristal yapıya ve yaklaşık 3.34 eV'luk, direk enerji bant aralığına sahip bir yarıiletken malzemedir. Periyodik tablonun II-VI grubunda yer alan ZnO, oksijen boşlukları ve araya giren Zn atomları gibi içsel kusurlardan dolayı doğal bir n-tipi yarıiletken özellik sergiler [1]. Metal oksit yarıiletkenler arasında en çok tercih edilen ZnO, tek kristal olarak büyütülebilen, yüksek kimyasal ve termal kararlılığa, yüksek iletkenliğe, optik şeffaflığa, iyi pieze-elektrik davranışa, iyi elektrik iletkenliğine, yüksek elektron mobilitesine ve oda sıcaklığında büyük bir eksiton bağlanma enerjisine (60 meV) sahiptir [2,3]. ZnO ince filmler benzersiz elektriksel, optiksel, kimyasal, fiziksel ve elektronik özelliklerinden dolayı araştırmacıları cezbetmektedir [1-9]. ZnO ince filmler çoğunlukla UV filtreler [10], alan etkili transistörler [11], optik dedektörler [12], kimyasal sensörler [13], fotovoltaik cihazlar [14], yüzey akustik dalga cihazları [15], ışık geçiren elektronik paneller [16,17], güneş pilleri [18], fotoelektronik cihazlar [19], gaz sensörleri [20], ışık yayan cihazlar [21] gibi elektronik ve optoelektronik uygulamalarda kullanılmaktadır. Ayrıca ZnO, Bacillus Subtilis (saman basili), Escherichia Coli (koli basili] ve Pseudomonas fluorescens gibi birçok bakteriye karşı etkili bir antibakteriyel olarak biyolojik ve tıp alanlarında çalışılmaktadır [22-25].

Fiziksel özelliklerinin keşfedilmesi 1935 ve daha öncesi yıllarına dayanan ZnO, 1980 yılından bu yana yarıiletken malzeme olarak kullanılmaktadır. ZnO bileşiği, direkt geçişli geniş bant aralığı, yüksek eksiton bağlanma enerjisi, yüksek iyoniklik gibi özelliklerinden dolayı üzerinde çok çalışılmış bir malzeme olmasıyla beraber, doğada bol miktarda bulunması ve düşük maliyeti, görünür bölgede şeffaf olması, direncinin düşük olması, zehirli olmaması gibi özelliklerinden dolayı hala popülerliğini korumaktadır.

Çinko oksidin yapısal, elektrik ve optik özellikleri uygun katkılama ile ayarlanabilir. ZnO, indirgenmiş hidrojen karşısındaki kararlılığı, direncinin düşük olması, yüksek optik geçirgenliği ve düşük maliyeti gibi özellikleri nedeniyle, Kalay Oksit (SnO<sub>2</sub>), İndiyum Kalay Oksite (ITO) gibi şeffaf iletken oksitlere (TCO) alternatif bir malzeme olarak değerlendirilmektedir [26]. ZnO, potasyum (K), sodyum (Na), bakır (Cu), IIIA grubu elementlerinden bor (B), alüminyum (Al), galyum (Ga) ve indiyum (In) [27-37] gibi farklı atomlarla katkılanabilmektedir. Literatürde katkı maddesi olarak en çok Al, Ga ve In çalışılmıştır.

Günümüzde katkı maddesi olarak kullanılan bor, yüksek elektronegatiflik özelliği ve Zn<sup>2+</sup> iyonlarına benzer iyon yarıçapı (0.23 Å) sayesinde büyük ilgi görmektedir [38]. Tsay ve arkadaşları, ZnO ince filmlerin özelliklerini bor katkı oranına bağlı olarak araştırmışlardır [39].

Bu çalışmaya göre, en yüksek Hall hareketliliği ve elektron yoğunluğu, %1 bor katkılı numune için elde edilmiştir. Diğer taraftan Kumar ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada minimum öz direnç, %0,6 bor katkılı ZnO ince filmlerde gözlenmiştir [40]. BZO yarı iletkeni, düşük direnç ve yüksek optik şeffaflık nedeniyle etkin aygıt üretiminde potansiyel bir aday olarak değerlendirilmektedir. Örneğin, Du ve arkadaşları amorf silikon güneş pili için şeffaf bir iletken oksit tabakası olarak BZO ince film kullanmışlardır [41]. BZO malzemesi hidrojen atmosferinde tavlandığında cihaz verimliliği %7.32'den %8.92'ye yükseldiğini gözlemlemişlerdir. Han ve arkadaşları, boya duyarlı güneş pili (DSSC) uygulaması için bor katkılı ZnO kullanmışlardır. Han'ın raporuna göre %2 bor katkılı ZnO'nun,  $4,5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}^{-1}$  direnç ve ~%95 şeffaflık göstermiştir [42]. Bu özellikleri ile bor katkılı ZnO, güneş pili uygulamasında kullanılan şeffaf iletken tabaka için indiyum veya flor katkılı kalay oksitlerin yerine alternatif bir malzeme olarak görülmektedir.

Antimikrobiyal özelliklere sahip olması ile tıp ve biyoloji alanında da ilgi gören ZnO, insan için gerekli bir mineraldir ve küçük miktarlarda bile güçlü aktivite göstermektedir [22]. ZnO'nun antimikrobiyal etkisi, gıda paketlenme ve muhafazası için uygulanabilir [43]. Gıdada ve çevrede bulunan bor, güçlü kemikler oluşturmak, kasları geliştirmek ve düşünme becerilerini geliştirmek için takviye olarak alınmaktadır. Dolayısıyla ZnO'da bor katkısının çok faydalı olabileceği ve ilaç alanında bir devrim yaratabileceği tahmin edilmektedir [1].

ZnO ince filmleri, moleküler demet epitaksi (MBE), kimyasal buhar biriktirme (CVD), saçtırma (sputtering), döndürmeli kaplama, elektrokimyasal depolama (ECD), ultrasonik püskürtme (SP) gibi birçok farklı yöntemler kullanılarak elde edilebilir [44-52]. Bu yöntemler arasında kaplamalı döndürme, düşük maliyetli ve kimyasal kontrolünün kolay olması gibi avantajlarından dolayı en çok tercih edilen büyütme tekniklerinden birisi olmuştur.

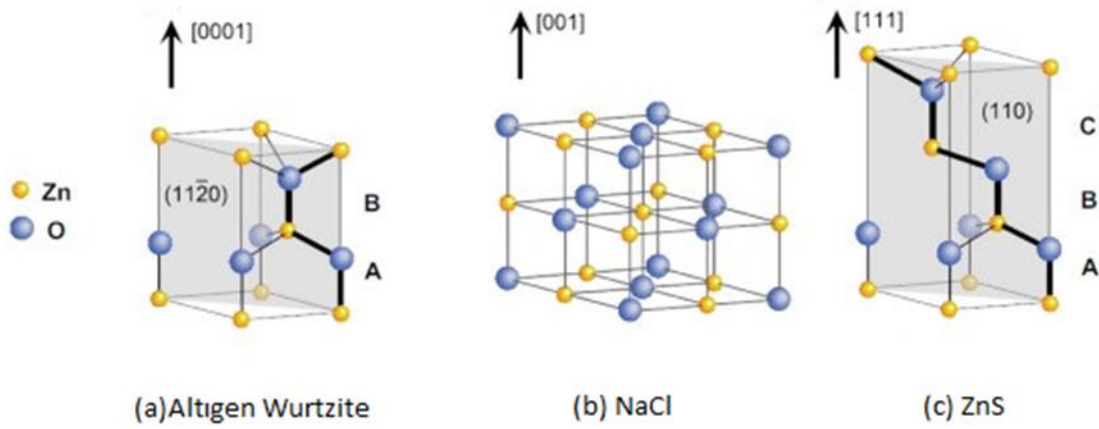
Bu tez çalışmasında, Yıldırım Beyazıt Üniversitesinde bulunan döndürmeli kaplama tekniği ile cam alttaş üzerine büyütülen katkısız, %1, %2, %4 ve %5 B katkılı beş farklı ZnO ince filmlerin optik özellikleri incelendi. Örneklerin optik özelliklerini belirlemek için, Balıkesir Üniversitesinde bulunan sıcaklığa (10-300 K) ve uyarma şiddetine ( $2.6-330 \text{ mW/cm}^2$ ) bağlı fotoluminesans (FL) ölçüm tekniği kullanıldı.

## 2. TEORİK BİLGİLER

### 2.1 ZnO'in Temel Özellikleri

Periyodik tabloda IIB-VIA grubu, geniş direk bant aralıklı (3.34 eV), doğal n-tipi bileşik bir yarıiletken olan ZnO, suda çözünmeyen, asit ve alkalilerde çözünen, beyaz toz görünümlü, kokusuz, inorganik bir malzemedir. Toz formda seramik, cam, plastik, kauçuk, çimento, boya ve gıda endüstrilerinde geniş bir kullanım alanına sahiptir. Malzeme biliminde ise, TCO sınıfında yer alan ZnO, sahip olduğu fiziksel özelliklerinden dolayı (yüksek saydamlık, düşük direnç, iyi ışık yakalama karakteristiği v.b) hem bilimsel hem de teknolojik öneme sahip bir metal oksit yarıiletkendir.

ZnO bileşik yarıiletkeni, diğer II-VI grubu yarıiletkenler gibi altıgen wurtzite, kübik kaya tuzu (NaCl) ve çinko sülfür (ZnS) gibi üç farklı kristal yapıda kristalleşebilir. Termodinamik olarak kararlı ve yüksek kristal kalitesine sahip olan wurtzite yapı en çok tercih çalışılan fazdır. Fakat yüksek basınç altında kaya tuzu (NaCl) yapısında veya kübik kristal yapıları altlıklar üzerine büyütülerek çinko sülfür (ZnS) yapıda ZnO kristalleşmesi mümkündür. Şekil 2.1'de ZnO kristalin üç farklı fazı gösterilmektedir.



**Şekil 2.1:** ZnO'nun kristal yapısı (a) altıgen wurtzite (b) NaCl kaya tuzu, ve (c) ZnS çinko sülfür yapısı.

Wurtzite yapısının kristal örgüsü, örgü parametreleri  $a$  (taban düzlemin örgü parametresi) ve  $c$  (tabana dik düzlemin örgü parametresi) olan iki örgü parametresi ile tanımlanır [53]. Bu yapıdaki Zn ve O atomları birbirlerini çevreleyen tetrahedral koordinasyonda  $sp^3$  kovalent bağa sahiptir. Bununla birlikte, kimyasal bağın iyonik karakteride mevcuttur [54]. Tablo 2.1'de ZnO bileşiğinin önemli bazı fiziksel parametreleri verilmiştir.

**Tablo 2.1:** ZnO'in bazı fiziksel parametreleri.

<i>Özellik</i>	<i>Değer</i>
<i>Örgü yapısı</i>	Altıgen Wurtzite
<i>Örgü parametresi</i>	
<i>a (Å)</i>	3.25
<i>c (Å)</i>	5.21
<i>u (c/a)</i>	1.602 (ideal 1.633)
<i>Yoğunluk (g/cm<sup>3</sup>)</i>	5.606
<i>Erime noktası (°C)</i>	1975
<i>Yasak enerji bant aralığı (eV)</i>	3.37 (0 K), 3.2 (300 K)
<i>Molekül ağırlığı (g/mol)</i>	ZnO:81.38 (Zn:65.38, O:16)
<i>Eksiton bağlanma enerjisi (meV)</i>	60
<i>Elektriksel direç (Ωcm)</i>	10 <sup>-3</sup> -10 <sup>+5</sup>
<i>Optik geçirgenlik</i>	%80-%90
<i>Isıl iletkenlik (Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>)</i>	25.2

## 2.2 Bor Elementinin Yapısı ve Özellikleri

Periyodik tabloda B simgesi ile gösterilen borun atom numarası 5, atom ağırlığı ise 10,81 g/mol'dür. Bor elementi doğada, B10 (doğada bulunma oranı %20) ve B11 (doğada bulunma oranı %80) olarak adlandırılan iki kararlı izotop halinde bulunmaktadır. Bor elementin çeşitli metal veya ametallerle farklı özellikler gösteren bileşikleri endüstrinin birçok farklı alanlarında kullanılmaktadır. Erime sıcaklığı 2300 °C gibi oldukça yüksek olan bor kristali, sertlik, ısıya dayanıklılık, çizilmeye karşı mukavemet, görünüm ve optik özellikleri bakımından elmas ile birçok benzerlik göstermektedir. Bor oda sıcaklığında zayıf elektrik iletkenliğine sahip iken yüksek sıcaklıkta iyi bir iletkenidir ve kızıl ötesi ışığın bazı dalga boylarına karşı saydamdır [55]. Tablo 2.2'de B elementine ait bazı fiziksel parametreler verilmiştir. Şekil 2.2'de ise B elementinin farklı yapılarıdaki şekillerinden birkaç örnek verilmiştir.

**Tablo 2.2:** Bor elementinin Fiziksel parametreleri

<i>Özellik</i>	<i>Değer</i>
<i>Kristal yapısı</i>	Hegzagonal (Rombohedral)
<i>Yoğunluk (g/cm<sup>3</sup>)</i>	2.34
<i>Erime noktası (°C)</i>	2300
<i>Atom ağırlığı (g/mol)</i>	10.81
<i>İyonik çapı (Å)</i>	0.23
<i>Elektriksel direç (Ωcm)</i>	10 <sup>-6</sup> -10 <sup>+10</sup>
<i>Isıl iletkenlik (Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>)</i>	27.4

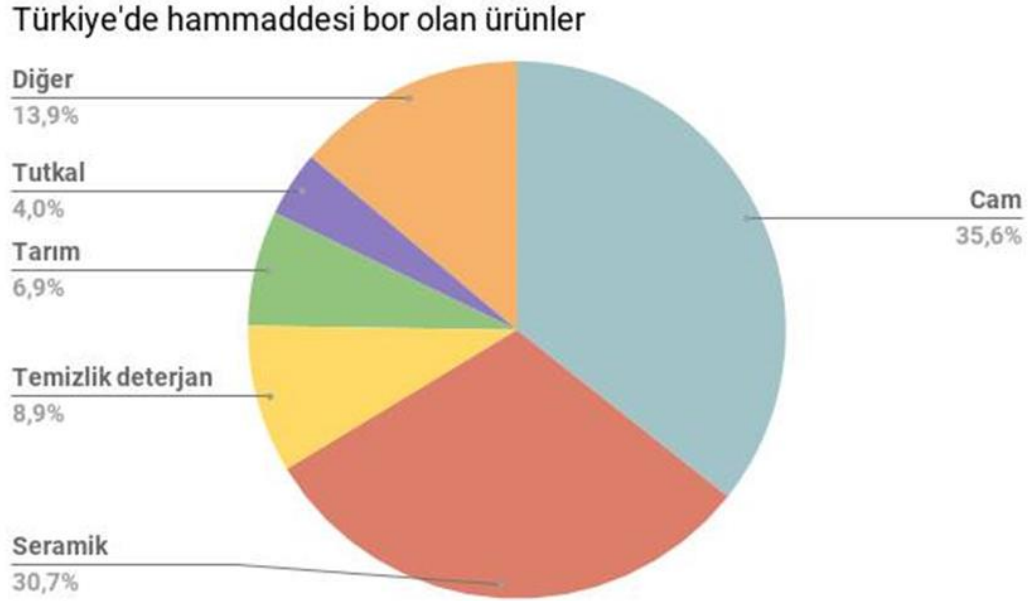


**Şekil 2.2:** Bor elementi farklı yapılarıdaki görüntüleri.

Saf bor elementi, Fransız kimyager J.L. Gay – Lussac ve Baron L.J. Thenard ile İngiliz kimyager H. Davy tarafından 1808 yılında elde edilmiştir [55]. Bor tuzlarının ilk kez 4 bin yıl önce Tibet'te kullanıldığı düşünülmektedir. Babiller tarafından değerli eşyaların ergitilmesinde, Mısırlılar tarafından mumyalama işlemlerinde, Eski Yunanlılar tarafından temizlikte, Romalılar tarafından cam yapımında, Arap hekimler tarafından ilaç yapımında, Çinliler tarafından cam ve seramik üretiminde kullanılmıştır [26]

Bor madeni, boya, tekstil, deterjan sanayii, sabun sanayii, nükleer yakıt teknolojisi, tıp sanayii, kaplama sanayii, cam sanayii, emaye sanayii, ilaç, kozmetik, deri renklendirici, bitki öldürücüler, böcek öldürücüler, çimento korozyon önleyiciler, elektronik rafinasyon, yapıştırıcılar, dezenfekte ediciler, elektrik camları, naylon, gübre, antiseptikler, yangına dirençli olan malzemeler, borik

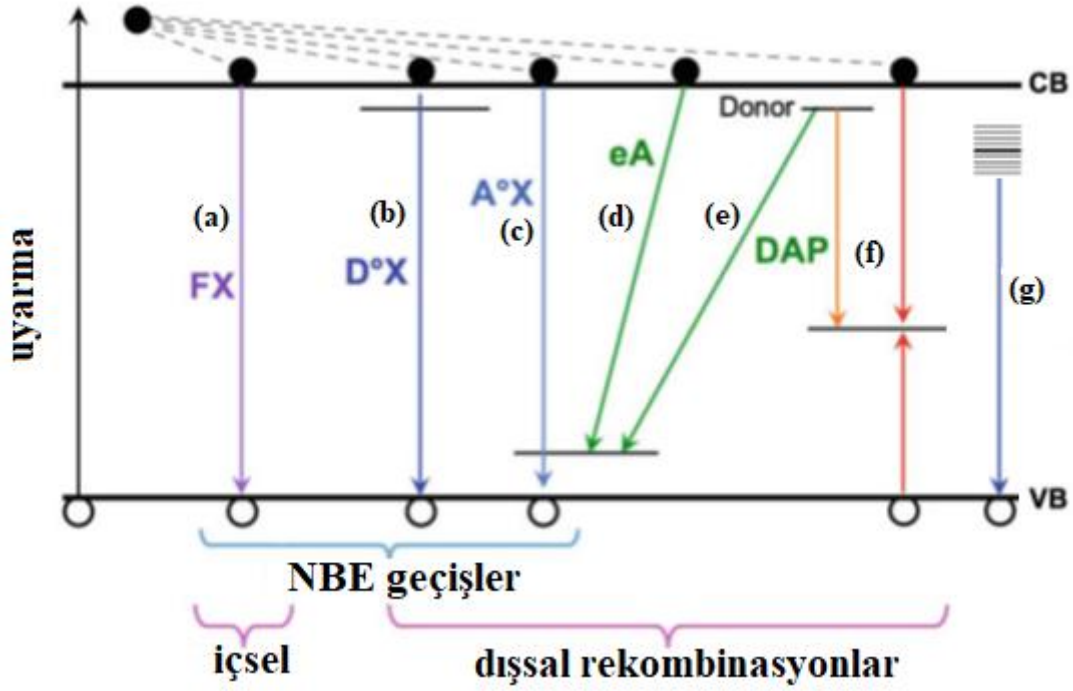
asit, fotoğrafçılık ve metalürji gibi çok geniş bir alan yelpazesinde kullanılmaktadır [55]. Ülkemizde bor madeninin kullanım alanlarının yüzdelik dağılımları Şekil 2.3'te verilmiştir. Türkiye, Eskişehir-Kırka, Balıkesir-Bigadiç, Kütahya-Emet ve Bursa-Kestel'de sahip olduğu zengin bor yatakları ile dünya bor rezervlerinin %73'nü topraklarında barındırmaktadır. Bor rezervi bakımından ülkemizi, Rusya, Güney Amerika ve Amerika Birleşik Devletleri takip etmektedir.



**Şekil 2.3:** Bor madeninin kullanım alanlarının yüzdelik dağılımı.

### 2.3 ZnO'in Optik (Fotoluminesans) Özellikleri

Fotoluminesans tekniği, genellikle yarıiletken malzemelerin optiksel özelliklerini belirlemek için kullanılan oldukça başarılı ve çok tercih edilen bir ölçüm tekniğidir [9]. Yansıma ve geçirgenlikten farklı olarak bu yöntem numunenin dengeye gelmesini izleyerek tamamlayıcı bilgiler sunar. Örnek olarak bir yarıiletkende düşük yoğunluktaki safsızlıkları belirleme yansıma ile imkânsız, soğurma ile de oldukça zordur. Bu yüzden luminesans spektroskopisi yarıiletkenlerin optik özelliklerinin analizinde önemli bir tekniktir. Bu ölçüm tekniği sayesinde incelenen malzemelerin optik kaliteleri, bant aralıkları, malzemenin iç yapısında bulunan doğal kusurlar ve safsızlıklar hakkında bilgiler elde edilebilir [9].



**Şekil 2.4:** Yarıiletkenin enerji bant aralığından büyük bir enerjiye sahip monokromatik bir ışık kaynağı ile uyarıldıktan sonraki ışımali tekrar birleşme süreçleri.

Şekil2.4’de tipik olarak bir fotoluminesans sürecinde gözlenen geçişler şematik olarak gösterilmektedir. (a) serbest eksiton (FX) geçişi, (b) verici-bağlı eksiton (DBE) geçişi, (c) alıcı-bağlı eksiton (ABE) geçişi (d) alıcı-bant (e,A) geçişi, (e) verici-alıcı çifti (DAP) geçişi, (f) derin seviye geçişleri, (g) ana geçişlerin LO fonon kopyalarını göstermektedir. FL tekniğinde incelenen örnek üzerine düşürülen monokromatik bir optik uyarma kaynağı (genelde bir lazer) ile elektronlar ilk olarak yüksek enerji seviyelerine (yarıiletken malzemelerde valans bandından iletim bandına gibi) uyarılır. İletim bandına uyarılan yüksek enerjili elektronlar ve valans bandında oluşan boşluklar, enerjilerini optik ve/veya akustik fonon salınımı yoluyla düşük enerji durumlarına doğru gevşeyerek yarı denge durumlarına ulaşırlar [9]. Elektron-boşluk çiftleri kalan fazla enerjilerini ışımali ve/veya ışımalsız olarak yeniden birleşmek suretiyle termal denge durumuna gelirler. Büyütme sırasında yapı içerisinde, büyütme şartlarından dolayı oluşan kusurlar (doğal veya yapay) ve dislokasyonlar FL spektrumunda banttan banda geçişler, eksitonik geçişler, safsızlık geçişleri, verici-alıcı geçişleri gibi birden fazla içsel ve dışsal optik geçişlerin oluşmasına neden olurlar.

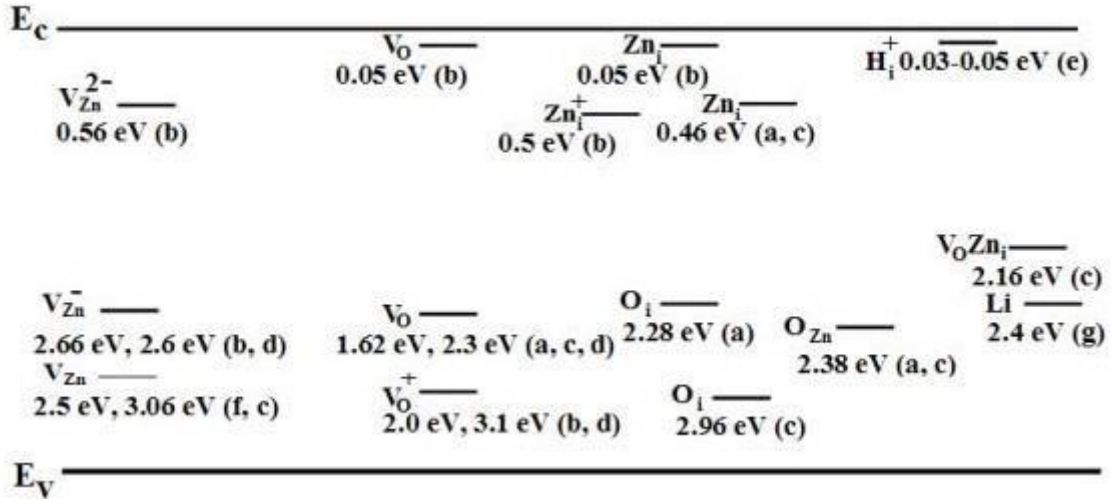
Banttan-banda (e,h) geçiş genellikle oda sıcaklığında gözlenmektedir. Elektronun yörünge yarıçapının büyük dolayısıyla etkin kütlesi küçük olan malzemelerde düşük sıcaklıklarda da nadiren gözlenebilmektedir. Uyarılan elektronlar ile boşluklar yüklü parçacıklar olduklarından Coulomb etkileşimi yoluyla birbirlerine bağlanarak oluşturulan ve net yükü sıfır olan bu oluşuma



serbest eksiton (FX) denir. ZnO'ler de olduğu gibi kristalin bant simetrisine bağlı olarak FXA, FXB ve FXC olarak adlandırılan serbest eksiton oluşumları mümkündür. Serbest eksiton geçişleri çok yüksek kristal ve optik kaliteye sahip numunelerde düşük sıcaklıklarda net olarak gözlenebilmektedir. Serbest eksitonların en belirgin karakteristik özelliği olarak, geçiş tepe enerjilerinin yarıiletkenin enerji bant aralığından eksiton bağlanma enerjisi kadar düşük ve çizgi genişliğinin dar olması gösterilebilir. Serbest eksitonların kristal içerisinde mevcut doğal veya yapay (katkılama yoluyla) verici ve/veya alıcı atomları ile etkileşimleri yoluyla bağlı eksitonlar oluşabilir. Verici ve/veya alıcılar nötr veya iyonize olabilir. Bu geçişlere nötr/iyonize verici/alıcı-bağlı eksiton olarak adlandırılır. Verici-bağlı eksitonlar DBE veya  $D^0X/D^+X$ , alıcı-bağlı eksitonlar ise ABE veya  $A^0X/A^-X$  şeklinde sembolize edilir. Serbest ve bağlı eksitonik geçişler Şekil 2.4 (b) ve (c)'de gösterilmiştir.

Işımalı geçişler, verici atomu tarafından yakalanan bir elektronun valans bandında bir deşik ile (D,h), iletim bandında bir elektronun alıcı atomu tarafından yakalanan bir deşik ile iletim bandında ile (e,A), verici atomu tarafından yakalanmış bir elektron ile alıcı atomu tarafından yakalanmış bir deşik ile (DAP-Verici-Alıcı Çifti) tekrar birleşmeleri sonucu oluşmaktadır. Bu geçişler düşük sıcaklıkta net olarak gözlenebilmektedir. Spektrumun çözünürlüğü yeterli olduğunda birbirlerine yakın olan bu geçişlerden sıg verici ve alıcı atomlarının seviyeleri belirlenebilir.

ZnO ve GaN gibi geniş bant aralığına sahip yarıiletkenlerin FL spektrumlarının görünür bölgelerinde numunelerin yapısına, kristal ve optik kalitesine bağlı olarak farklı derin seviye kusur merkezlerinden kaynaklı ışmalı geçişler gözlenmektedir. Şekil 2.4 bu türden geçişleri sembolik olarak göstermektedir. ZnO yapıların FL spektrumlarında örneklerin kalitesine bağlı olarak 1.6-3.0 eV aralığında kısaca kırmızı, sarı, yeşil ve mavi lüminesans olarak adlandırılan geçişler sıkça görülmektedir. Bu geçişlerin orijinleri hakkında literatürde halen bir uzlaş sağlanmış değildir. Bu geçişler genelde, nötr veya yüklü boşluk ( $V_{Zn}$  veya  $V_O$ ), araya girme ( $Zn_i$  veya  $O_i$ ), yerine geçme ( $Zn_O$  veya  $O_{Zn}$ ) ve bunların kompleksleri ( $Zn_i/O_i$  veya  $V_{Zn}/O_i$ ) gibi farklı doğal kusur türleri ile ilişkilendirilmiştir. Şekil 2.5, ZnO kristalinde oluşabilecek kusur türleri ve bunların yasak bant aralığı içerisindeki enerji seviyeleri verilmektedir [56]. Şekilde  $E_C$  ve  $E_V$  ile gösterilen çizgiler sırasıyla iletim ve valans bantlarının bant kenarı enerjilerini göstermektedir.



**Şekil 2.5:** ZnO için hesaplanan kusur merkezleri ve bunların enerji seviyeleri.

Yarı iletkenlerdeki eksiton-fonon etkileşimlerinin en önemli sonucu, lüminesans spektrumlarında serbest ve bağlı eksitonik emisyonlarının fonon kopyalarının ortaya çıkmasıdır. Bu geçişler Şekil 2.4 (g)'de şematik olarak gösterilmiştir. Bu tez çalışmasında incelenen örneklerin FL spektrumlarında DAP ile birlikte bunların fonon kopyaları baskın olmasından dolayı fonon kopyaları detaylı verilecektir. Literatürde, çoğu II-VI yarı iletken [57-61] ve bazı iyonik kristallerin [62] fotolüminesans (PL) spektrumlarında fonon kopyaları gözlenmiştir. Ana geçiş ile fonon kopyaları arasındaki emisyon şiddetlerinin göreceli dağılımı, büyük ölçüde eksiton-fonon birleşme (coupling) gücüne bağlıdır. Franck-Condon yaklaşımında bu birleşme gücü Huang-Rhys faktörü  $S$  ile ifade edilir [63]. Düşük sıcaklıkta,  $n$ . fonon kopyasının lüminesans şiddeti  $I_n$  ile ana emisyon şiddeti  $I_0$  arasındaki ilişki şu şekilde verilir:

$$I_n = I_0 \frac{S^n}{n!} \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.1)$$

burada  $n = 0$ , sıfır fonon geçişine karşılık gelir ve  $n$ , fonon kopyası sayısıdır.  $S$  parametresi, oluşturulan fononların ortalama sayısını belirler ve bu nedenle, boylamsal optik (LO) polarizasyon alanına bir elektronik geçişin etkileşme gücünü tanımlar. Eksiton-fonon etkileşimleri, zayıf ( $S \leq 1$ ), orta ( $S \approx 5 - 10$ ) ve güçlü ( $S \geq 20$ ) şeklinde sınıflandırılabilir. Yukarıdaki denkleme göre aşırı derecede zayıf bir bağ durumunda (yani  $S = 0$ ), spektrumda sadece  $n = 0$  durumuna karşılık gelen tek bir geçiş gözlenecektir. Bu geçiş, ana veya sıfır fonon ya da fononsuz geçiş olarak adlandırılır.  $S$ 'nin artan değerleriyle, spektrumda ana geçişlerin fonon kopyaları veya uyduları olarak adlandırılan daha yüksek  $n$ 'lere karşılık gelen geçişler

gözlenir. Sıfır fonon geçişinin şiddeti azalır ve spektral zarfın maksimumu kabaca  $n = S$ 'de gerçekleşir.

II-VI yarıiletken malzemelerde Fröhlich LO fonon etkileşimi güçlü olduğundan, fotoluminesans spektrumunda genellikle sadece LO fonon kopyaları gözlenir. Bu nedenle LO fononları için S değeri, yarı iletkenin iyonik doğasına ve elektron-deşiğin Fourier dönüştürülmüş yük dağılımlarının ayırımına bağlıdır. Bağlı eksitonlar için S, bağlı eksitonun dalga fonksiyonunun dalga vektörü uzayında (k-uzayında) yayılmasına bağlıdır. Sığ vericiler veya alıcılar için, dalga fonksiyonunun k-uzaydaki uzantısı Brillouin bölgesi merkezinin komşuluğu ile sınırlıdır. Sadece Brillouin bölge merkezine yakın dalga sayılarına sahip fononlar emisyon sürecine katılabilir. Nötr vericiye bağlı eksiton için küçük S değeri, LO fononu ile nötr vericiye bağlı eksiton arasındaki birleşmenin zayıf olduğunu gösterir. Bu zayıf birleşme, verici bağlı eksitonun dalga fonksiyonunun k-uzayında daha küçük yayılmasından kaynaklanır. Bu durumda birleşme sürecine daha az fonon katılır [64].

Diğer taraftan verici-alıcı çifti (DAP) geçişi için S değeri genellikle büyüktür. Bunun sebebi, DAP'ın S değerinin hem verici ve alıcı merkezler arasındaki uzaklığa hem de bu merkezlerdeki yüklerin yerelleşmesine bağlı olmasından kaynaklanmaktadır [65]. Verici ve alıcı çifti ne kadar uzaksa, gözlemlenen S değeri o kadar büyük olur. Özellikle DAP'ler için fonon kopyalarının gözlenme olasılığı elektron sayısı ile artar. Verici-alıcı çifti arasındaki mesafe uyarma şiddeti arttıkça azalır ve verici-alıcı çiftinin yeniden birleşme olasılığı artar. Bu nedenle, yüksek uyarma şiddeti altında elde edilen spektrumlarda DAP geçişi için daha küçük bir S değeri beklenebilir. Örneğin literatürde GaN için 0,6 gibi bir S değeri de rapor edilmiştir [66].

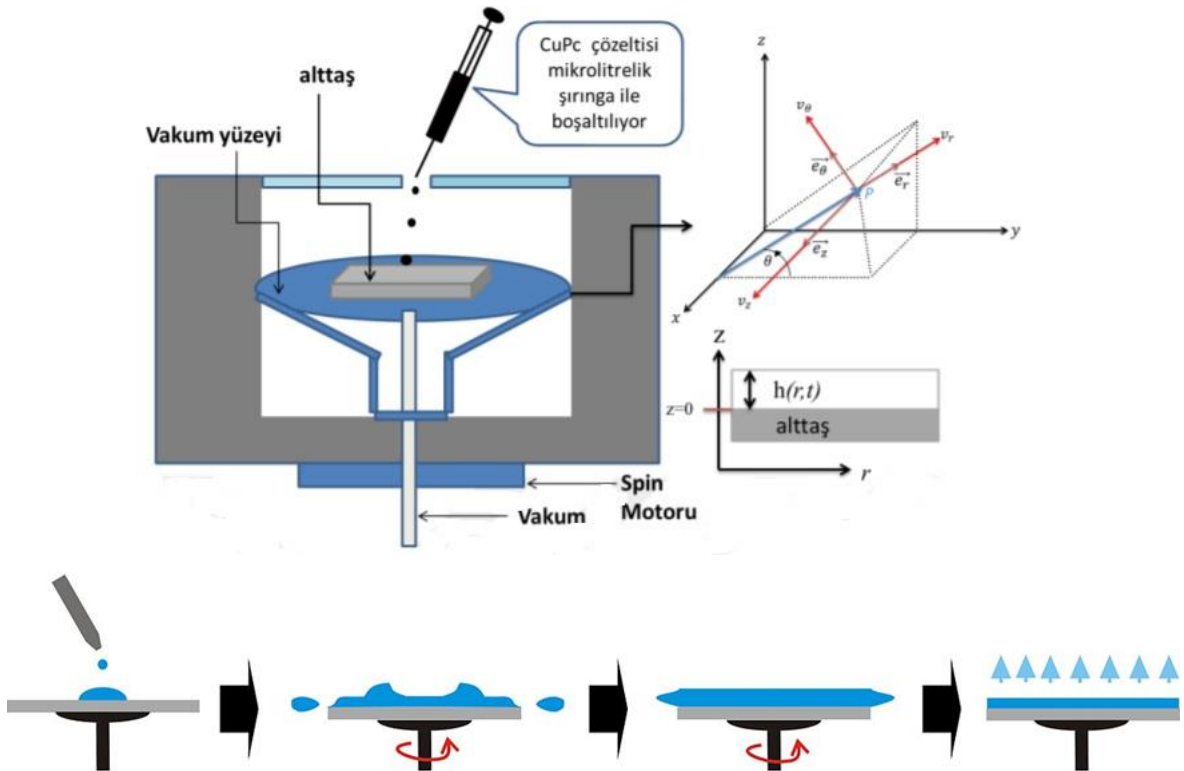
Örgü sıcaklığının ana geçiş ve onun LO fonon kopyaları arasındaki lüminesans dağılımı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu bilinmektedir [67]. Sıcaklık arttıkça, verici veya alıcı-bağlı eksitonlar bağlarını kırarak serbest eksitona dönüşürler. Serbest eksiton geçişi, 100 K sıcaklıktan sonra spektrumda baskın hale gelir. Serbest eksitonun LO fonon kopyaları da yüksek sıcaklıklarda dikkat çekici hale gelir [66, 70]. Segall ve Mahan'ın teorisine göre [57], fonon destekli eksitonik geçiş olasılığı, eksitonun kinetik enerjisine bağlıdır. Eksitonun kinetik enerjisi sıcaklıkla arttığından,  $I_{nLO}/I_0$  oranında sıcaklıkla birlikte bir artış beklenir. Farklı yazarlar tarafından bildirilen çeşitli S faktörü değerleri, sıcaklık etkisine bağlı olabilir [68-70].

### 3. DENEYSEL YÖNTEMLER

#### 3.1 Döndürmeli Kaplama (Spin Coating) İnce Film Üretim Tekniği

Döndürmeli kaplama tekniği ince film üretiminde uzunca zamandır kullanılan bir yöntemdir. Bu teknik, kaplanmak istenilen malzeme için hazırlanan çözeltinin, döner bir platforma yerleştirilmiş bir altlığın merkezine damlatılması ve altlığın yüksek dönme hızlarında döndürülmesi esasına dayanır. Çözelti damlatma işlemi altlık durgun iken veya dönerken yapılabilmektedir. Merkezkaç kuvvetinin etkisi ile fazla çözeltinin uzaklaştırılması ve çözücünün buharlaştırılması ile kalan çözeltinin altlık yüzeyine eşit ve düzenli bir şekilde yayılması sonucu mikron boyutlarında ince bir film tabakası oluşturulur. Elde edilecek film kalınlığı ve özellikleri, çözeltinin viskozitesine, kuruma hızına, katı oranına ve yüzey gerilimleri gibi fiziksel özellikler ile birlikte devir, hızlandırma, yavaşlatma gibi dönme şartlarına da bağlıdır.

Şekil 3.1’de görüldüğü gibi döndürmeli kaplama tekniği dört aşamada oluşmaktadır. Bunlardan birincisi damlatma, ikincisi döndürme, üçüncüsü durdurma ve son olarak buharlaştırma aşamasından oluşmaktadır.



Şekil 3.1: Dört aşamalı döndürmeli kaplama tekniğinin şematik diyagramı.

Bu teknik ile kullanılarak elde edilen ince filmler, optik aynalarda, birleşik devre üretiminde, nano ölçekli cihazlarda, solar cell (güneş pillerinde), fotodirençlerde, sensörler ve gaz sensörlerinde kullanılmaktadır [71].

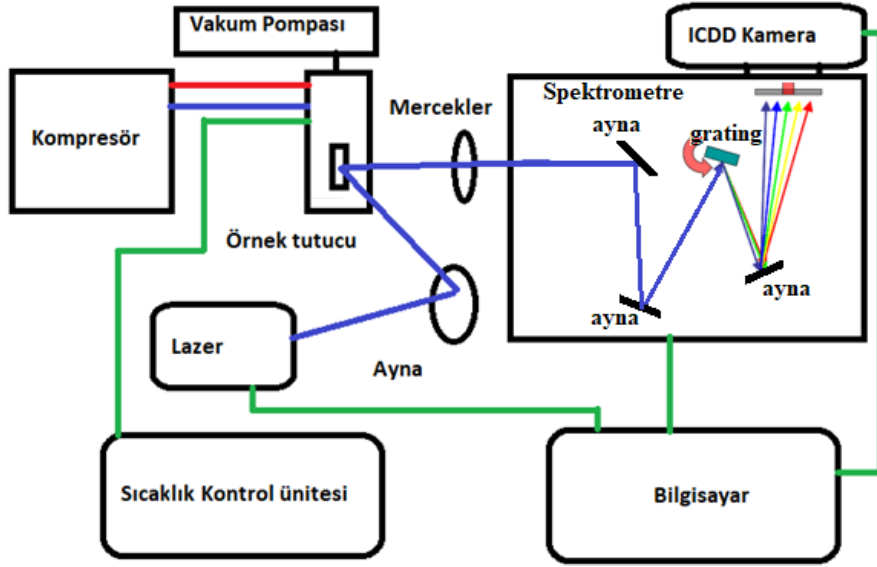
Döndürmeli kaplama tekniğinin düşük maliyeti ve zaman tasarrufu sağlaması gibi birçok avantajı vardır. Bu teknik ile kısa sürede çok sayıda ince film üretimi gerçekleştirilebilir. Bu yüzden birçok film üretiminde tercih edilmektedir. Döndürmeli kaplama tekniğinin avantajları yanında özellikle katı yüzeylerin büyütülmesinde kısa sürede kuruma sağlanamadığından homojen film oluşumu güçtür [71].

### **3.1 Fotolüminesans Tekniği (FL)**

Bu çalışmada Yıldırım Beyazıt Üniversitesinde, cam alttaş üzerine döndürmeli kaplama büyütme tekniği ile üretilen, katkısız ve 4 farklı oranda B katkılı beş adet ZnO ince filmlerin optik özelliklerinin belirlenmesi için Balıkesir Üniversitesinde bulunan ve Şekil 2.5'te fotoğrafı ve şematik gösterimi verilen FL sistemi kullanılmıştır. Örneklerin 10-300K sıcaklık aralığındaki FL ölçümleri UV-geçirgen optik pencereci kapalı-devirli bir soğutucuya (Janis) yerleştirilerek gerçekleştirilmiştir. Bu sistemde, uyarma kaynağı olarak 349 nm dalga boyunda bir atma (pulse) lazer (Spectra-Physics) kullanıldı. Lazer tarafından uyarılan örneklerden yayılan ışımali geçişler mercekler ile yönlendirilerek, SR-500i spektrometresinin girişine odaklanır. Spektrometreye giren optik sinyaller 1200 çizgi/mm'lik bir dağıtıcı (grating) yardımıyla ile dağıtılarak ICCD dedektörün (Andor iStar) üzerine düşürülür. Daha sonra ICCD dedektör ile elde edilen optik sinyaller elektriksel sinyallere dönüştürülerek, FL spektrumu elde edilir. 10-300K sıcaklık aralığında sıcaklığa bağılı alınan FL ölçümlerinin yanında, 10 K'de uyarma kaynağının sürücü akımını değıştirerek, uyarma şiddetine göre de FL ölçümleri alınmıştır. Sıcaklığa ve uyarma güç yoğunluğuna bağılı FL ölçümlerinin analizleri bir sonraki bölümde detaylı bir şekilde açıklanmıştır.



(a)



(b)

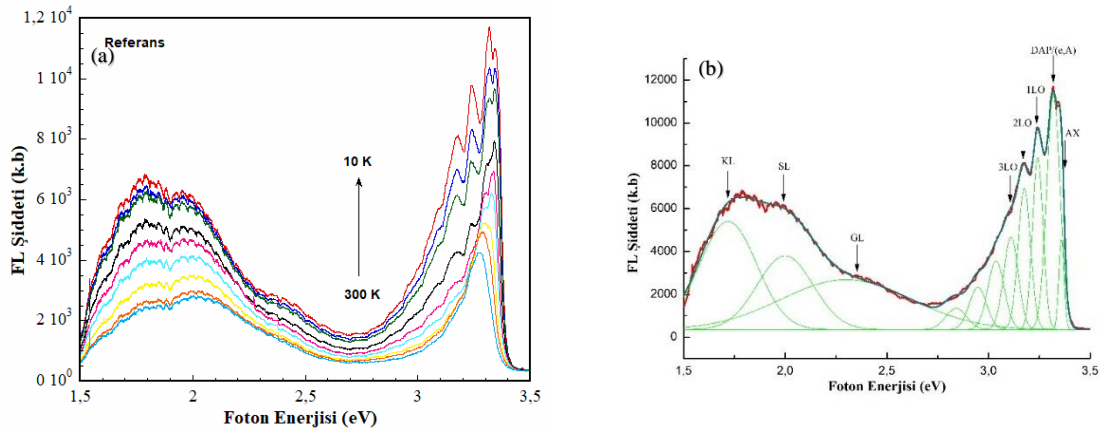
Şekil 3.2: (a) PL düzeneği şematik gösterimi (b) PL deney düzeneği.

## 4. DENEYSEL SONUÇLAR

Tezin bu bölümünde, cam alt taş üzerinde büyütülen %1, %2, %4 ve %5 bor katkılı ZnO ve ince filmlerin FL ölçümleri 10K ile 300K sıcaklık ve 2.6 ile 330 mW/cm<sup>2</sup> uyarma şiddeti aralığında alınmıştır. Katkılamanın etkilerini görmek için referans örnek olarak katkısız bir ZnO örneği kullanılmıştır. İncelenen örneklerin FL spektrumlarının tepe enerjileri ve şiddetlerinin sıcaklığa ve uyarma şiddetine bağlı değişimleri incelenerek, elde edilen sonuçlar literatürle karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

### 4.1 Sıcaklığa Bağlı Fotoluminesans Ölçümleri

Öncelikle referans olarak kullanılan katkısız ZnO örneğin sıcaklığa bağlı FL spektrumları Şekil 4.1'de verilmiştir. Ölçümler 30 mW/cm<sup>2</sup> sabit bir uyarma şiddetinde 10K'den 300K'e doğru 40K'lik sıcaklık artışlarıyla alınmıştır. Gözlenen geçişleri belirlemek için 10K FL spektrumuna Gauss uyarlaması yapılmış ve Şekil 4.1b'de verilmiştir.



**Şekil 4.1:** (a) Referans olarak kullanılan katkısız ZnO'nin (Örnek A) sabit uyarma şiddetinde farklı sıcaklıklarda alınan FL spektrumları. (b) 10K sıcaklıkta alınan FL spektrumuna uygulanan Gauss uyarlaması.

Şekil 4.1 de Kırmızı düz çizgi deneysel FL spektrumunu ve yeşil düz çizgi kümülatif Gauss uyarlamasını göstermektedir. Katkısız ZnO'nin 10 K FL spektrumunda literatürde yaygın olarak 3.375 eV ve 3.368 eV tepe konumlarında gözlenen serbest eksitona (FX) ve buna bağlı nört-vericiye (DX) atfedilen geçişler net olarak gözlenememiştir. Bu durum incelenen örneğin optik kalitesinin yeterince iyi olmadığı göstermektedir. Toplam 11 tepe enerjili Gauss uyarlaması yapıldığında katkısız ZnO'e ait deneysel FL spektrumu ile çok iyi bir uyum sağlanmıştır. Gauss uyarlamasına göre spektrumun yüksek enerji kuyruğunda küçük bir çıkıntı olarak 3.358 eV tepe enerjisinde sahip geçiş alıcı-bağlı eksitona (AX)

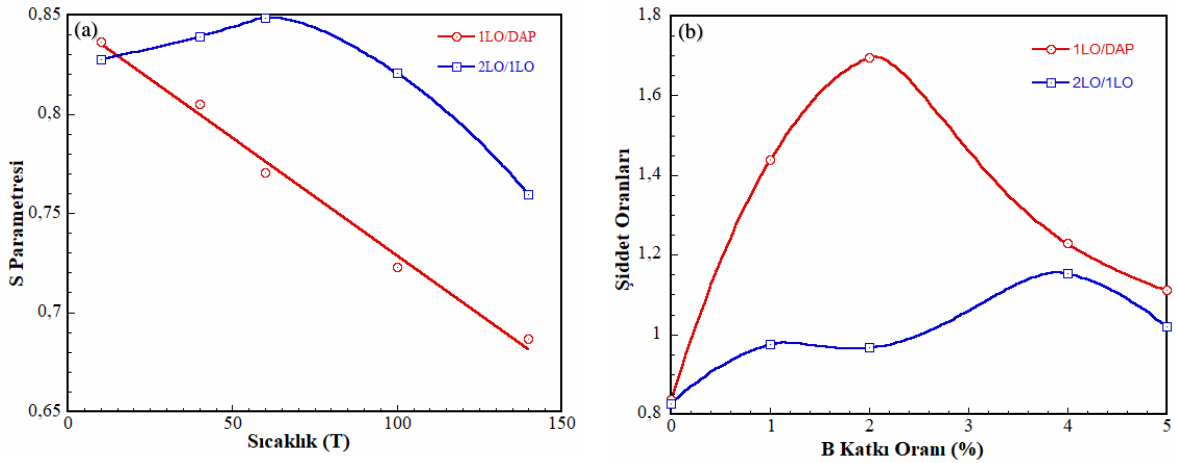
aittir [72,73], 3.30-3.32 eV aralığında gözlenen geçişler verici-alıcı çifti (DAP) ve iletim bandı-alıcı (e,A) geçişlerine aittir [74,75]. Bu geçişlerin birbirlerine çok yakın olması nedeniyle Gauss uyarlamasında bu aralığa 3.318 eV'da tek bir tepeye karşılık gelecek şekilde bir geçiş atanmıştır. Gauss uyarlaması bize deneysel olarak 3.343 eV da gözlenen tepenin gerçekte, 3.358 ve 3.319 eV'da gözlenen AX ve DAP/(e,A) geçiş şiddetlerinin örtüşmesinin bir sonucu olduğunu göstermiştir. Birbirlerinden yaklaşık 73 meV aralıklarla ardışık olarak sırasıyla 3.246, 3.173, 3.101 eV gibi tepe geçişleri ise DAP'ın 1. 2. 3. LO fonon kopyalarıdır [76]. Gauss uyarlama sürecinde 2. LO fonon kopyasından sonraki fonon kopyaları net olarak ayrışmadığından, 3. LO fonon kopyasından itibaren fonon kopyaların tepe konumları ve FWHM'ları deneysel FL spektruma uyum sağlaması için elle konulmuştur.

Katkısız ZnO örneğin 10K FL spektrumun görünür bölgesinde yaklaşık 2.39, 2.01 ve 1.72 eV tepe enerji konumlarında gözlenen geçişler ise literatürde sırasıyla yeşil (YL), sarı (SL) ve kırmızı (KL) lüminesans olarak adlandırılan derin seviye kusur merkezlerine ait geçişlerdir. Literatürde, YL geçişleri 2.30-2.50 eV aralığında gözlenmiş olup  $O_{Zn}$  veya  $V_O$  [77] kusur merkezlerine, SL geçişleri 1.97-2.14 eV aralığında gözlenmiş olup  $V_O$  veya  $Zn_i/O_i$  kompleks kusur merkezlerine [78,79], RL geçişleri ise 1.64-1.80 eV aralığında gözlenmiş olup  $O_i$  veya  $V_{Zn}/O_i$  kompleks kusur merkezlerine atfedilmiştir. Bizim örneğimizin görünür bölge spektrumunda gözlenen geçişlerde literatür ile uyumlu tepe enerji konumlarındadır.

Katkısız ZnO'in 10K FL spektrumunda baskın olan DAP geçişinin şiddeti sıcaklık arttıkça azalmakta ve bant kenarı serbest eksiton geçişleri daha baskın hale gelmektedir. Oda sıcaklığında FL spektrumu tepe enerjisi yaklaşık 3.28 eV'da konumlanmaktadır. Yarıiletkenlerde genel olarak sıcaklık arttıkça FL spektrumun çizgi genişliği (FWHM) homejen saçılmalardan dolayı artmaktadır. Bu yüzden, 300K'de yaklaşık 170 meV gibi geniş bir FWHM değerine sahip tepe, bant kenarı eksitonik geçişler ile (DAP)/(e,A) geçişleri ve bunların LO fonon kopyalarının örtüşmesi sonucunda oluşan bu çoklu geçişlerin bir kombinasyonunu yansıtmaktadır. Spektrumun görünür bölgesinde derin seviye kusur merkezlerinden kaynaklı geçişlerin FL şiddetleri de sıcaklık arttıkça farklı hızlarda azalmaktadır. Düşük sıcaklıkta KL'nin şiddeti diğer geçişlere göre biraz daha yüksek iken oda sıcaklığında YL'nin şiddeti daha baskın hale gelmiştir.



10 K spektrumunda baskın olan DAP geçişi ile fonon kopyalarının şiddetlerinin sıcaklıkla değişimleri, tepe enerji değerlerinin net olarak takip edilebildiği 140K sıcaklığına kadar incelenerek, S parametresinin sıcaklık özelliği belirlenmiştir. Şekil 4.2,  $I_{1LO}/I_{DAP}$  ve  $I_{2LO}/I_{1LO}$  şiddet oranlarının sıcaklıkla değişimini göstermektedir. 10K'de  $S = I_{1LO}/I_{DAP}$  değeri yaklaşık 0.84 olarak hesaplanmıştır. Sıcaklık arttıkça S parametresi lineer olarak azalmaktadır. Buna karşın  $I_{2LO}/I_{1LO}$  şiddet oranı 60K sıcaklığa kadar artmakta daha sonra monoton olarak azalmaktadır. Yukarıda verilen literatür özetinde bahsedildiği üzere  $S < 1$  zayıf fonon etkileşmesine işaret etmektedir. Ayrıca, S parametresi sıcaklık arttıkça azalması verici-alıcı çiftleri arasındaki mesafenin sıcaklıkla azaldığını göstermektedir. Literatürde verici-alıcı çifti arasındaki mesafenin uyarma şiddeti arttıkça azaldığı ve verici-alıcı çiftinin yeniden birleşme olasılığının arttığı belirtilmiştir. Bu durumda S parametresi 1'den küçük değerlere sahip olabilmektedir.

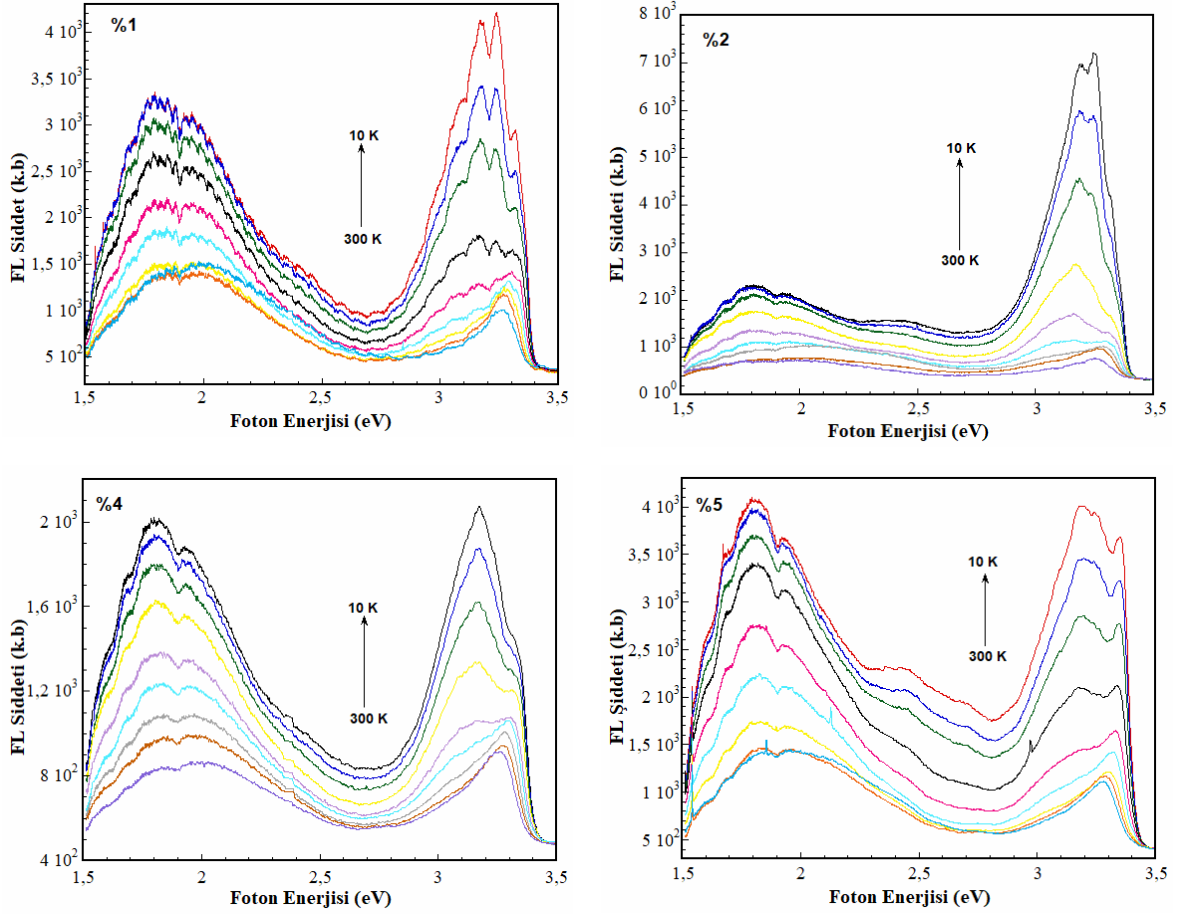


**Şekil 4.2:** (a) Katkısız ZnO referans örneğinin DAP ve fonon kopyalarının tepe şiddet oranlarının sıcaklığa bağlı değişimi. (b) Tüm örneklerin DAP, 1LO ve 2LO fonon kopyalarının tepe şiddet oranlarının katkılama oranına bağlı değişimi.

Bor katkılı diğer örneklerin FL spektrumlarında gözlenen geçişlerin tepe konumlarında referans örneğe göre kayda değer bir farklılık bulunmamaktadır. Sadece bu tepe geçişlerinin görece şiddetleri örnekten örneğe farklılık göstermiştir. Tekrarı önlemek için bu örneklerin 10K FL spektrumlarına Gauss uyarlaması yapılmasına gerek duyulmamıştır. Bor katkılı örneklerin FL spektrumlarında gözlenen en belirgin farklılık DAP ve fonon kopyalarının şiddetlerinde görülmektedir. Katkısız ZnO referans örneğinde  $I_{1LO}/I_{DAP} < 1$  iken %1 bor katkılı örneğin  $I_{1LO}/I_{DAP}$  oranı 1'den büyüktür (yani bor katkısı ile DAP'a ait geçişin tepe şiddeti kendisinin 1LO fonon kopyasından daha küçüktür). 1.7 ile en yüksek

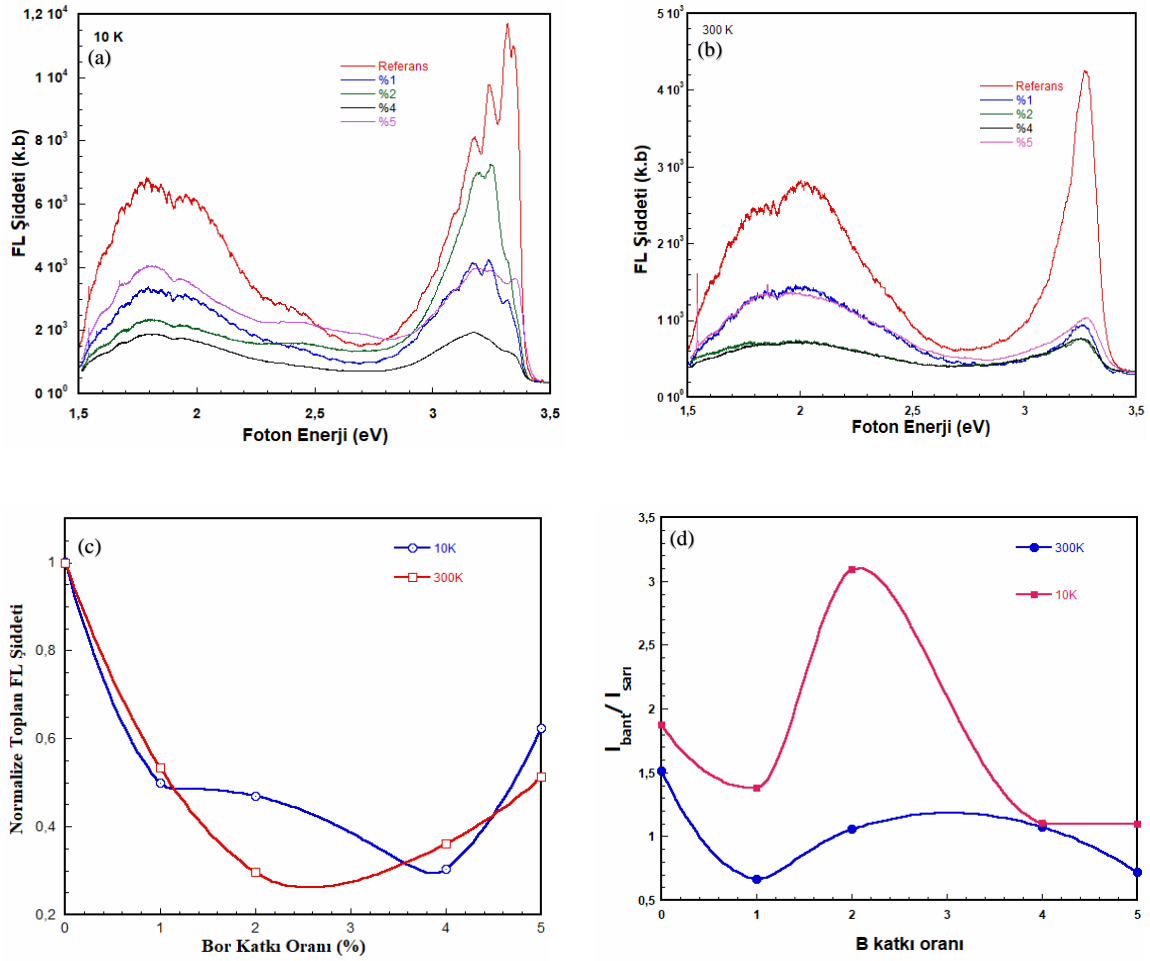
$I_{1LO}/I_{DAP}$  oranı %2 bor katkılı örnekte gözlenmiştir. Bor katkı oranı arttıkça bu oran düşmektedir, ancak yine de 1'den küçüktür. Diğer taraftan,  $I_{2LO}/I_{1LO}$  oranı katkısız, %1, %2 ve %5 bor katkılı örneklerde 1'den küçük iken sadece %4 katkılı örnekte ilginç olarak 1'den büyüktür.  $I_{1LO}/I_{DAP} < 1$  olması bor katkısının verici-alıcı çifti arasındaki mesafeyi artırarak LO fonon etkileşimi güçlendirdiği düşünülmektedir. Ancak, bu etkileşim şiddeti bor katkı oranına göre düzensiz olarak değişmektedir.

Referans olarak kullanılan katkısız ZnO örneğinde olduğu gibi B katkılı tüm örneklerin FL spektrumları benzer sıcaklık karakteristikleri sergilemektedir. Sıcaklık arttıkça FL tepe enerji konumları kırmızıya kaymaktadır. Oda sıcaklığında tüm örneklerin bant kenarı emisyon tepe enerjileri 3.25-3.28 eV aralığında konumlanmıştır. Örneklerin tepe enerji konumları arasındaki farklılık LO fonon etkileşimlerinin şiddetinin gücünü yansıtmaktadır. Katkısız ve %5 katkılı örneklerdeki fonon etkileşimleri görece olarak daha zayıf olduğundan bu örneklerin bant kenarı tepe enerji konumları daha yüksektir (3.28 eV). Fonon etkileşimleri ne kadar güçlü ise spektrumun tepe enerji değeri kırmızıya o kadar kaymaktadır. %1, %2 ve %4 bor katkılı örneklere ait 300K FL spektrumlarının tepe enerji değerleri sırasıyla, 3.26, 3.25 ve 3.26 eV'da konumlanmıştır.



**Şekil 4.3:** 10K ile 300K arasında bütün örneklere ait sıcaklığa bağlı FL spektrumları

İncelenen tüm örneklerin 10K ve 300K sıcaklıklarında alınan FL spektrumları, örnekler arasında yapılan karşılaştırmaları görsel olarak sunmak amacıyla toplu olarak Şekil 4.4 (a) ve (b)'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi örneklerin sıcaklığa bağlı FL spektrumlarının genel olarak benzer özelliklere sahip olduğu görülmektedir. İncelenen örneklerin kristal kalitesinin iyi olmaması ve bunun sonucu olarak örneklerin düşük sıcaklık FL spektrumlarının FWHM'ları büyük olması eksitonik geçişlerin gözlenememesine neden olmaktadır.



**Şekil 4.4:** Tüm örneklerin (a) 10K ve (b) 300 K sıcaklıklarında FL spektrumlarının karşılaştırması. (c) Normalize toplam FL şiddetinin bor katkılama oranına göre değişimi. (d) Bant kenarı emisyon şiddetinin sarı lüminesans şiddetine oranının katkılama oranına bağlı değişimi.

Şekil 4.4 (c)'de 10 ve 300 K sıcaklıklarda katkısız ZnO'in (referans örneği) toplam FL şiddetlerine göre normalize edilmiş toplam FL şiddetlerinin bor katkı oranına bağlı değişimini göstermektedir. Her iki sıcaklıkta da %1 bor katkılı örneğin toplam FL şiddeti katkısız ZnO'e göre yaklaşık %50 oranında hızlı bir şekilde düşmektedir. Bor katkı oranının artması ile bu düşüş farklı hızlarda devam etmektedir. Bor katkı oranı %2 olan örnek için bu düşüş, 10 K sıcaklıkta nispeten daha yavaş seyrederken, 300 K sıcaklıkta yaklaşık %30 seviyelerine doğru daha sert bir şekilde olmuştur. Bor katkı oranı %4 olan örnekte ise 10 ve 300 K sıcaklıklardaki davranışlar tamamen farklı gerçekleşmiştir. %4 bor katkılı örneğin 10K'deki toplam FL şiddeti %30 seviyelerine doğru düşmeye devam ederken, oda sıcaklığında tam tersi yükselerek %40 seviyelerine çıkmıştır. %5 katkı oranına sahip örnek için ise her iki sıcaklıkta da toplam FL şiddetleri artarak %55-60 bandına kadar çıkmıştır.

10 ve 300 K sıcaklıklar arasındaki bu farklılığın yukarıda tartışılan ışımsız tekrar birleşme kanalların aktivasyon enerjileri ve merkezler tarafından tuzaklanma hızları ile ilişkili olduğu değerlendirilmektedir. Elde edilen deneysel verileri takip etmek için çizilen eğrilerden yola çıkarak, toplam FL şiddetinin %3-4 bor katkı oranı bandına kadar azaldığı ve daha sonra artan bor katkı oranı ile arttığı şeklinde genel bir değerlendirme yapılabilir. Bu sonuçlardan, bor katkılama ile ışımsız kusur merkezlerinin yoğunluğunun arttığı ve dolayısıyla toplam FL şiddetinin azaldığı, artan bor katkı oranlarının ise ışımsız merkezleri kompanse ederek optik kalitenin artmasına neden olduğu düşünülebilir.

Bor katkılı örneklerin sıcaklığa bağlı FL spektrumlarında gözlenen en belirgin diğer bir farklılık ise bant kenarı (yüksek sıcaklıklarda) veya DAP ve fonon kopyaları (düşük sıcaklıklarda) emisyon şiddetinin baskın olan derin seviye kusur geçişine ait (KL-10K ve SL-oda sıcaklığında) emisyonun şiddetine oranıdır. Tüm örneklerin bant kenarı emisyon tepe şiddetlerinin kusur merkezli geçiş tepe şiddetlerine oranının bor katkı yüzdesine göre değişimi Şekil 4.4 (d)'de verilmektedir. Özellikle %2 B katkılı örnek için bu oran referans örneği dahil diğer bor katkılı örneklerden ayrılmaktadır. Bu örneğin 10K FL spektrumunda gözlenen  $I_{1LO}/I_{KL} = 3$  ve  $I_{DAP}/I_{KL} = 1.8$  değerleri diğer örneklerden daha büyüktür. Ancak, sıcaklık artıkça bu oran hızlı bir şekilde düşmekte ve oda sıcaklığında diğer örneklere yaklaşmaktadır.

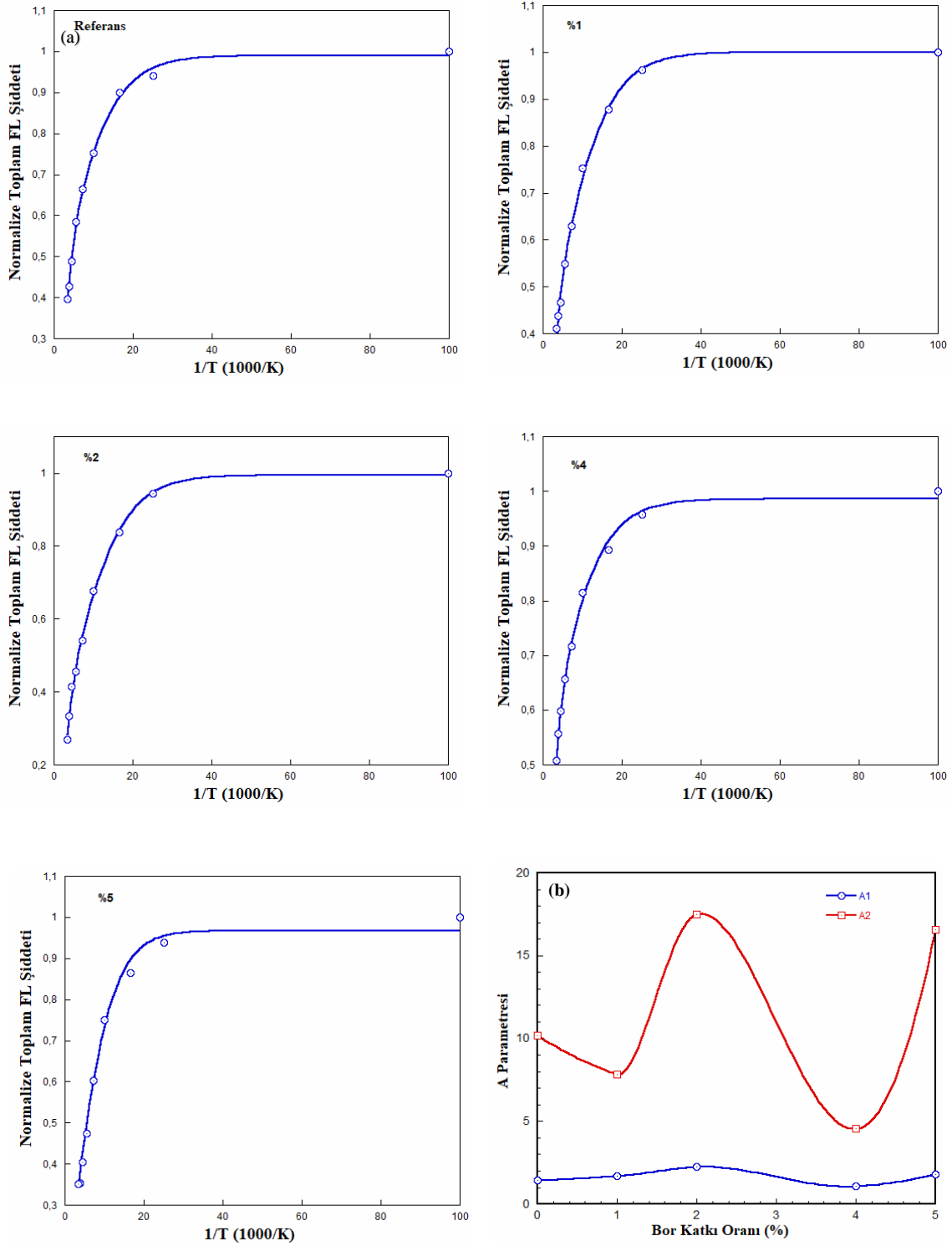
#### 4.1.1 Normalize Toplam Fotolüminesans Şiddetinin Sıcaklığa Bağlı Değişimi

FL şiddetinin sıcaklık artıkça düşme mekanizmasını açıklığa kavuşturmak için tüm örneklerin toplam (entegre) FL şiddetlerinin sıcaklıkla değişimleri incelenmiştir. Bunu için literatürde sıkça kullanılan ve denklem 3.2'de verilen iki aktivasyonlu üstel fonksiyona sahip Arrhenius denklemi kullanılmıştır [80].

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + A_1 \exp\left(-\frac{E_{a1}}{k_B T}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{E_{a2}}{k_B T}\right)} \quad (4.1)$$

burada  $I(T)$ ,  $T$  sıcaklığındaki,  $I_0$  sıcaklık 0K'e yaklaşırken ki toplam FL şiddetlerini temsil etmektedir.  $E_{a1}$  ve  $E_{a2}$  ışımsız tekrar birleşme kanalların aktivasyon enerjilerini,  $A_1$  ve  $A_2$  sırasıyla bu kanallara geçiş süreçlerini yöneten ışımali yaşam ömürlerinin ışımsız yaşam ömürlerine oranıdır (yani;  $A = \tau_r/\tau_{nr}$ ).  $k_B$  ise Boltzmann sabitidir. İlk olarak tüm örneklerin toplam FL şiddetleri spektrumların altında kalan alan entegre

edilerek hesaplanmıştır. Daha sonra her bir sıcaklık için elde edilen toplam FL şiddetleri, örneklerin 10K spektrumlarının toplam FL şiddetlerine göre normalize edilmiştir. Normalize toplam FL şiddetinin sıcaklığa bağlı değişimleri ve denklem 3.2'nin uygulanması ile elde edilen en iyi uyarılma sonuçları Şekil 4.4'de verilmiştir. Şekilde 4.3'de görüldüğü gibi tüm örneklerin bant kenarı, DAP ve fonon kopyalarına ait emisyon şiddetleri sıcaklıkla hızlı bir şekilde düşmesine paralel olarak toplam FL şiddetleri de azalmaktadır. İki ışımaz tekrar birleşme kanallı uyarılma sürecinde tüm parametreler serbest bırakıldığında uyarılma programı fit parametrelerini geliş güzel atamasından dolayı, serbest parametre sayısının azaltılmasına gidilmiştir. İlk olarak katkısız ZnO'nin tüm fit parametreleri serbest bırakılarak ışımaz tekrar birleşme kanallarının aktivasyon enerjileri ( $E_{a1}$  ve  $E_{a2}$ ) ve bunlara ait ışımaz/ışımaz yaşam ömrü oranları ( $A_1$  ve  $A_2$ ) bulunmuştur. En iyi uyarılma sonucuna göre (veriler arasındaki uyum %99.9) bu örnek için bulunan değerler;  $E_{a1} = 13 \text{ meV}$ ,  $E_{a2} = 70 \text{ meV}$ ,  $A_1 = 1.4$ ,  $A_2 = 10$  olarak bulunmuştur. Bor katkılı örneklerde katkılama dışında büyütme koşulları değişmediğinden, referans örneği baz alınarak aktivasyon enerjileri sabit tutulmuştur.  $A_1$  ve  $A_2$  parametreleri birinci (13 meV aktivasyon enerjili) ve ikinci (70 meV aktivasyon enerjili) ışımaz kusur merkezlerinin tuzaklama hızlarını temsil edecektir.  $A_1$  ve  $A_2$  parametrelerinin bor katkı oranına göre değişimi Şekil 4.4 (b)'de gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi  $A_1$  parametrelerinin bor katkı oranına bağlı değişiminde belirli bir korelasyon bulunmamaktadır. Her iki parametrede %2 ve %5 bor oranına sahip örnekler için yaklaşık  $A_1 = 2$ ,  $A_2 = 18$  olarak en yüksek değerinde, %1 ve %4 bor katkılı örneklerde ise sırasıyla yaklaşık  $A_1 = 1.7$ ,  $A_2 = 7.9$  ve  $A_1 = 1.1$ ,  $A_2 = 4.5$  değerindedir. Bu değerlere göre %1 ve %4 örneklerin özellikle 70 meV termal aktivasyon enerjili ışımaz tekrar birleşme kanallarının tuzaklama hızların daha büyük olduğu görülmektedir.

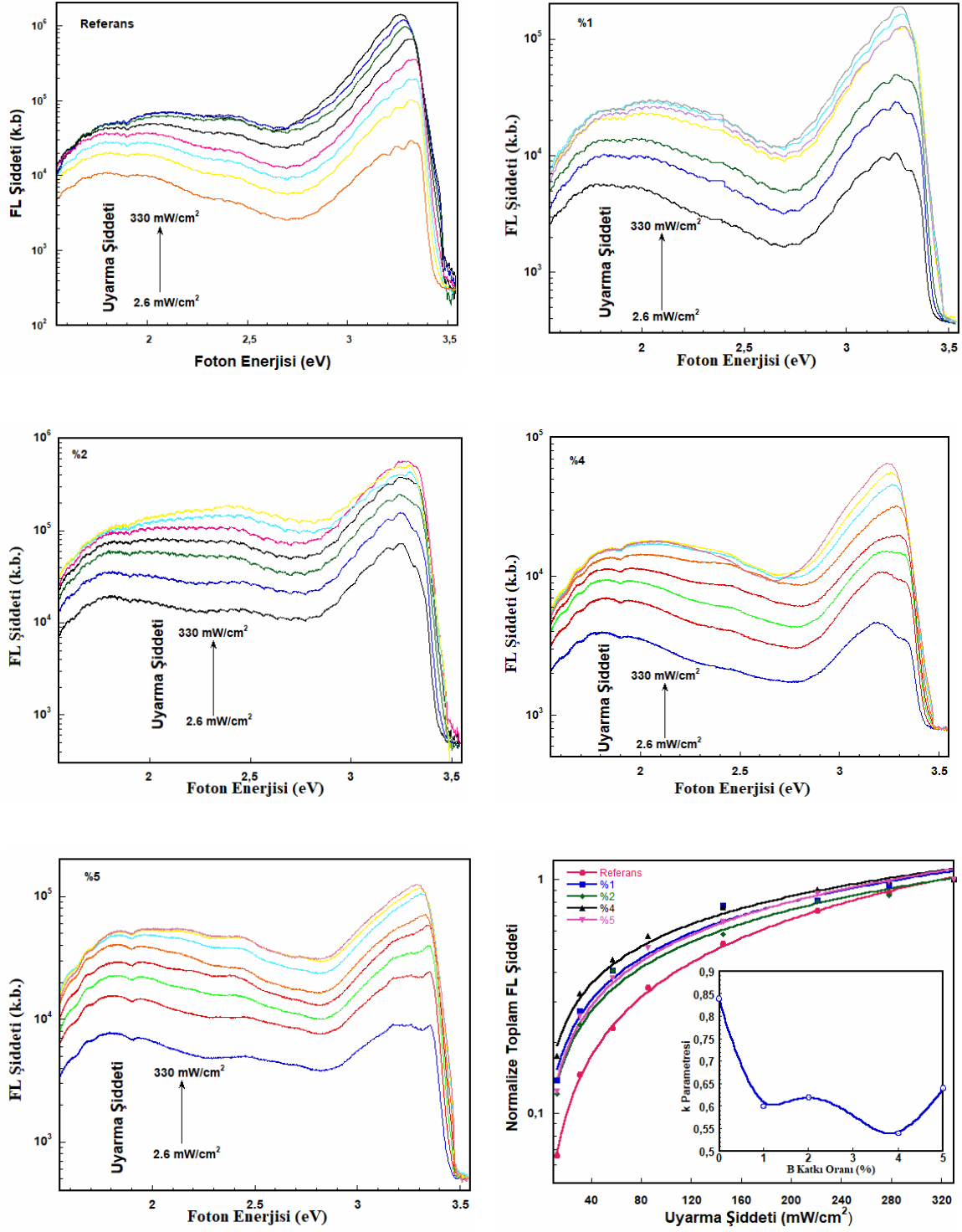


**Şekil 4.5:** (a) Örneklerin toplam FL şiddetlerinin sıcaklığa bağlı değişimleri. Düz çizgiler Denklem 3.2 kullanılarak elde en iyi uyarılma sonuçlarını göstermektedir. (b)  $A_1$  ve  $A_2$  parametrelerinin bor katkı oranına bağlı değişimleri.

## 4.2 Uyarma Şiddetine Bağlı Fotolüminesans Ölçümleri

İncelenen örneklerin uyarma şiddetine bağlı ölçümleri, 10 K sıcaklığında 2.6-330 mW/cm<sup>2</sup> aralığında kademeli artışlarla yapılmıştır. Şekil 4.5 incelenen bütün örneklerin uyarma şiddetine bağlı FL spektrumlarını göstermektedir. İncelenen örneklerde uyarma şiddeti arttıkça tüm örneklerin FL spektrumları benzer özellikler göstermektedir. Tüm örneklerde ortak olan en belirgin değişim, artan uyarma şiddeti ile eksiton-fonon etkileşmelerinin artmasına bağlı olarak bant kenarı emisyon bandının çizgi genişliklerinin kademeli olarak genişlemesi ve tepe konumunun kırmızıya kaymasıdır. En yüksek uyarma şiddetinde (330 mW/cm<sup>2</sup>) tepe enerji değeri referans, %1, 2, 4 ve 5 katkı oranına sahip örnekler için sırasıyla, 3.26, 3.26, 3.27, 3.25 ve 3.30 eV konumundadır. Tepe konumlarının kırmızıya kayması fonon etkileşmelerinin gücü ile doğrudan ilişkilidir. %4 bor katkı oranına sahip örneğin tepe enerji konumu 3.25 eV ile en güçlü fonon etkileşmelerin bu örnekte olduğunu göstermektedir. Bu durum ana geçişler ile bunların fonon kopyalarının şiddet oranlarının incelendiği bölümdeki tartışmalar ile de uyumludur.





**Şekil 4.6:** Bütün örnekler için uyarma şiddetine bağlı FL spektrumları ve FL tepe şiddetlerinin uyarma şiddetine bağlı değişimi (İç grafik: Güç katsayısının bor katkı oranına göre değişimi)

Uyarma şiddetine karşı lüminesans şiddetinin davranışı, serbest/bağlı eksitonik geçişleri ve verici-alıcı çifti (DAP) geçişlerini karakterize etmek için kullanılmaktadır. Genel olarak fotolüminesans şiddetinin ( $I_{FL}$ ) uyarma şiddeti ( $P_E$ ) ile  $I_{FL} \propto P_E^k$  şeklinde bir güç yasasıyla

değiştiği rapor edilmiştir [9]. Bu bağıntıda  $k$  gc katsayısı tekrar birleşmenin doğasına bağlı bir parameter olup,  $k > 1$  olması eksitonik geçişlerin,  $k < 1$  olması ise verici-alıcı çifti geçişlerinin baskınlığını göstermektedir [9]. Şekil 4.6'da normalize toplam FL Şiddetlerinin uyarma Şiddetine ve gc yasasına göre fit edilerek elde edilen  $k$  katsayısının bor katkı oranına göre değişimleri gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi tüm örneklerin  $k$  katsayısı 1'den kcktr. Buda tüm örneklerde baskın olan geçişin DAP olduğunu diğer analizlerle birlikte teyit etmektedir.

## 5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında cam alttaş üzerine büyütülen katkı oranları %1, %2, %4 ve %5 bor katkılı ZnO ve katkılamanın etkilerini görmek için katkısız referans ZnO ince filmlerin optik özellikleri fotolüminesans tekniği kullanılarak incelenmiştir. FL ölçümleri 10K ile 300K sıcaklık ve 2.6 ile 330 mW/cm<sup>2</sup> uyarma şiddeti aralığında alınmıştır.

İlk olarak optiksel geçişlerin analizi için sıcaklığa bağlı fotolüminesans ölçümleri kullanılmıştır. Referans örneğinin sıcaklığa bağlı FL spektrumundan gözlenen geçişleri belirlemek için Gauss uyarlaması yapılmış ve deneysel sonuçlar ile çok iyi bir uyum sağlanmıştır. Gauss uyarlamasına göre spektrumun yüksek enerji kuyruğunda küçük bir çıkıntı olarak 3.358 eV tepe enerjisinde sahip geçiş alıcı-bağlı eksitona (AX), 3.30-3.32 eV aralığında gözlenen geçişler verici-alıcı çifti (DAP) ve iletim bandı-alıcı (e,A) geçişlerine ait olduğu gözlenmiştir. 3.246, 3.173, 3.101 eV gibi tepe geçişleri ise DAP'ın 1. 2. 3. LO fonon kopyalarıdır. Spektrumun görünür bölgesinde yaklaşık 2.39, 2.01 ve 1.72 eV tepe enerji konumlarında gözlenen geçişler ise YL, SL ve KL lüminesans olarak adlandırılan derin seviye kusur merkezlerine ait geçişlerdir. Bor katkılı diğer örneklerin FL spektrumlarında gözlenen geçişlerin tepe konumlarında referans örneğe göre önemli bir farklılık bulunmamakla beraber, sadece tepe geçişlerinin göreceli şiddetleri örnekten örneğe farklılık göstermiştir. Referans olarak kullanılan katkısız ZnO dahil tüm örneklerin düşük sıcaklık (10K) FL spektrumlarında literatürde yaygın olarak 3.75 eV rapor edilen ve serbest eksitona atfedilen geçişler gözlenmemiştir. Bu durum incelenen örneklerin optik kalitelerinin iyi olmadığını göstermektedir. Sıcaklık arttıkça FL tepe enerji konumları kırmızıya kaymaktadır. Oda sıcaklığında tüm örneklerin bant kenarı emisyon tepe enerjileri 3.25-3.28 eV aralığında konumlanmıştır. Katkısız ve %5 katkılı örneklerindeki fonon etkileşimleri göreceli olarak daha zayıf olduğundan bu örneklerin bant kenarı tepe enerji konumları daha yüksektir (3.28 eV). Fonon etkileşimleri ne kadar güçlü ise spektrumun tepe enerji değeri kırmızıya o kadar kaymaktadır. %1, %2 ve %4 bor katkılı örneklere ait 300K FL spektrumlarının tepe enerji değerleri sırasıyla, 3.26, 3.25 ve 3.26 eV'da konumlanmıştır. Örneklerde yaklaşık olarak 49-79 meV düzeyinde kızıla kayma gözlenmiştir.

FL şiddetinin sıcaklık arttıkça azalmasını açıklamak için tüm örneklerin toplam FL şiddetlerinin sıcaklıkla değişimleri incelenmiştir. Örneklerin FL pik şiddetinin sıcaklıkla değişimini incelemek için iki aktivasyonlu üstel fonksiyona sahip Arrhenius denklemi kullanılmıştır. Bu denklemden, katkısız ZnO için aktivasyon enerjileri  $E_{a1} = 13 \text{ meV}$ ,

$E_{a1} = 70 \text{ meV}$ , ve ışımalı/ışımasız yaşam ömrü oranları  $A_1 = 1.4$ ,  $A_2 = 10$  olarak bulunmuştur. Bor katkılı örneklerde katkılama dışında büyütme koşulları değişmediğinden, referans örneği baz alınarak aktivasyon enerjileri sabit tutulmuştur. %2 ve %5 bor oranına sahip örnekler için yaklaşık  $A_1 = 2$ ,  $A_2 = 18$  olarak en yüksek değerinde, %1 ve %4 bor katkılı örneklerde ise sırasıyla yaklaşık  $A_1 = 1.7$ ,  $A_2 = 7.9$  ve  $A_1 = 1.1$ ,  $A_2 = 4.5$  değerindedir. Bu değerlere göre %1 ve %4 örneklerin özellikle 70 meV termal aktivasyon enerjili ışımasız tekrar birleşme kanallarının tuzaklama hızların daha büyük olduğu görülmekle beraber, A parametrelerinin bor katkı oranına bağlı değişiminde belirli bir korelasyon bulunmamıştır.

İncelenen örneklerde uyarma şiddeti arttıkça tüm örneklerin FL spektrumları benzer özellikler göstermektedir. Tüm örneklerde ortak olan en belirgin değişim, artan uyarma şiddeti ile eksiton-fonon etkileşmelerinin artmasına bağlı olarak bant kenarı emisyon bandının çizgi genişliklerinin kademeli olarak genişlemesi ve tepe konumunun kırmızıya kaymasıdır. En yüksek uyarma şiddetinde tepe enerji değeri referans, %1, 2, 4 ve 5 katkı oranına sahip örnekler için sırasıyla, 3.26, 3.26, 3.27, 3.25 ve 3.30 eV konumundadır. Tepe konumlarının kırmızıya kayması fonon etkileşmelerinin gücü ile doğrudan ilişkilidir. %4 bor katkı oranına sahip örneğin tepe enerji konumu 3.25 eV ile en güçlü fonon etkileşmelerin bu örnekte olduğunu göstermektedir. Uyarma şiddetine karşı lüminesans şiddetinin davranışı, serbest eksitonik geçişleri ve verici-alıcı çifti (DAP) geçişlerini karakterize etmek için kullanılmaktadır. Fotolüminesans şiddetinin ( $I_{FL}$ ) uyarma şiddeti ( $P_E$ ) ile  $I_{FL} \propto P_E^k$  denklemi kullanılarak yapılan fitler sonucunda tüm örneklerde  $k < 1$  değerler alması tüm örneklerde baskın olan geçişin DAP olduğunu göstermektedir. Bu durum ana geçişler ile bunların fonon kopyalarının şiddet oranlarının incelendiği bölümdeki tartışmalar ile de uyumludur.

## 6. KAYNAKLAR

- [1] Z.N. Kayani, et al., “Transparent boron-doped zinc oxide films for antibacterial and magnetic applications”, *J. of Materials Science:Materials in Electronics*, vol.31 pp.11911-11926 (2020).
- [2] S. Ilican, et al., “The role of pH and boron doping on the characteristics of sol gel driven ZnO films”, *J. Alloys Compd.* vol. 509 pp. 5290–5294 (2011).
- [3] B. Wen, et al., “Crystallization behavior and properties of B-doped ZnO thin films prepared by sol-gel method with different pyrolysis temperatures”, *Chin. J. Chem. Phys.*, vol.29, pp.229–233 (2016).
- [4] Ü. Özgür, et al., “A comprehensive review of ZnO materials and devices”, *J. Appl. Phys.*, vol.98, no.4, pp 1-103 (2005).
- [5] A. Teke, Ü. Özgür, S. Dogan, X. Gu, and H. Morkoç, “Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO”, *Physical ReviewB* vol.70, no.195207 pp. 1-10 (2004).
- [6] S. Kim, et al., “Optical properties and electrical resistivity of boron-doped ZnO thin films grown by sol-gel dip-coating method”, *J. Opt. Mater.*, vol. 35 pp 2418–2424 (2013).
- [7] A. Kuzucu, “Eriyik ve buhar tekniği ile büyütülen yüksek kalite ZnO kristallerinin optiksel özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniv., Balıkesir, 2007.
- [8] A. Çankaya, “Farklı yöntemlerle büyütülen ZnO ince filmlerin optik özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniv. Nevşehir, 2015.
- [9] S.Kayral, “GZO ince filmlerin optik özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniv., Balıkesir, 2020.
- [10] A.B. Maximilian, D. Pierandrea, L. Nostro, P. Baglioni, “Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers”, *J. Nanoparticle Res.*, vol.10 pp679–689, (2008).
- [11] P.C. Chang, Z. Fan, C.J. Chien, “High-performance ZnO nanowire field effect transistors”, *J. Appl. Phys., Lett.* vol.89 pp217–220, 2006
- [12] T.H. Moon, M.C. Jeong, W. Lee, J.M. Myoung, “The fabrication and characterization of ZnO UV detector”, *J. Appl. Surf. Sci.*, vol.240 pp280–285, 2005.
- [13] J. Müller, S.W. Benrieder, “ZnO-thin film chemical sensors”, *J. Anal. Bioanal. Chem.*, vol.349, pp.380–384, 1994.

- [14] S. Shoaee, J.B. James, R. Durrant, S. Dunn, “Acoustic enhancement of polymer/ZnO nanorod photovoltaic device performance”, *J. Appl. Phys.*, vol.26 pp263–268, 2014.
- [15] X.Y. Du, et al., “ZnO film for application in surface acoustic wave device”, *J. Phys. Conf. Ser.*, vol.76, 1–7, (2007).
- [16] F.M. Simanjuntak, D.P. Tsung-Ling, T.C.A. Lin, K.H. Wei, T.-Y. Tseng, “Enhancing the memory window of AZO/ZnO/ITO transparent resistive switching devices by modulating the oxygen vacancy concentration of the top electrode”, *J. Mater. Sci.*, vol.50, pp.6961–6969, 2015.
- [17] E. Hosono, S. Fujihara, T. Kimuraa, “Fabrication and electrical properties of micro/nanoporous ZnO:Al films”, *J. Mater. Chem.*, vol.5, pp. 881-886, 2004.
- [18] Q.Z. Christopher, S. Dandeneau, X. Zhou, G. Cao, “ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells”, *J. Appl. Phys.*, vol.21, pp4087–4108, 2009.
- [19] V. Kumar, R.G. Singh, F. Singh, L.P. Purohit, “Highly transparent and conducting boron doped zinc oxide films for window of dye sensitized Solar Cell applications”, *J. Alloys Compd.*, vol.544, p120–124, 2012.
- [20] K. Das, et al., “Investigation of structural, morphological and NTCR behavior of Cu-doped ZnO nanoceramics synthesized by high energy ball milling”, *J. Mater. Chem. Phys.*, vol.221, pp.419–429, (2019).
- [21] J.Y. Liu, X.X. Yu, G.H. Zhang, Y.K. Wu, K. Zhang, N. Pan, X.P. Wang, “High performance ultraviolet photodetector fabricated with ZnO nanoparticles-graphene hybrid structures”, *Chin. J. Chem. Phys.*, vol.26, pp.255–259, 2013.
- [22] L. Zhang, Y. Jiang, Y. Ding, M. Povey and D. York, “Investigation into the antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids)”, *J. of Nanoparticle Research.*, vol.9 pp.479–489, 2007.
- [23] Y.H. Hsueh, W.J. Ke, C. Te Hsieh, K.S. Lin, D.Y. Tzou, C.L. Chiang, “ZnO nanoparticles affect bacillus subtilis cell growth and biofilm formation”, *Plos One.*, vol.10, pp. 1-4, 2015.
- [24] M. Li, L. Zhu, D. Lin, “Toxicity of ZnO nanoparticles to escherichia Coli: Mechanism and the influence of medium components”, *Environ. Sci. Technol.*, vol.45, pp.1977–1983 2011.
- [25] A. Adamcakova-Dodd, et al., “Toxicity assessment of zinc oxide nanoparticles using sub-acute and sub-chronic murine inhalation models”., *Part. Fibre Toxicol.*, vol.11, pp.1-15 (2014).

- [26] G. Babür, “Sol-Jel Yöntemiyle Elde Edilen Bor Katkılı ZnO İnce filmlerin Yapısal, Optiksel ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniv., Tokat, 2012.
- [27] Q. Yu, et al., “Synthesis and properties of boron doped ZnO nanorods on silicon substrate by low-temperature hydrothermal reaction”, *J. Appl. Surf. Sci.*, vol.257, pp.5984–5988, 2011.
- [28] A. Tumbul et al., “Solution processed boron doped ZnO thin films: Influence of different boron complexes”, *Mater. Res. Express*, vol.6, no.3, pp. 1-20, (2018).
- [29] W.L. Lu, P.K. Hung, C.I. Hung, C.H. Yeh, “Improved optical transmittance of Al-doped ZnO thin films by use of ZnO nanorods”, *J. Mater. Chem. Phys.*, vol.130, pp. 619–623, (2011).
- [30] L. Zhu, J. Li, Z. Ye, H. He, X. Chen, B. Zhao, “Photoluminescence of Ga-doped ZnO nanorods prepared by chemical vapor deposition”, *J. Opt. Mater.*, vol. 31, pp. 237–240, 2008.
- [31] G.P. Hernández, A.E. Morales, U. Palb, E. Chigo-Anotaa, “Morphology evolution of hydrothermally grown ZnO nanostructures on gallium doping and their defect structures”, *J. Chem. Phys.*, vol.135, pp. 810–817, 2012.
- [32] A.E. Morales, M.H. Zaldivar, U. Pala, “Indium doping in nanostructured ZnO through low-temperature hydrothermal process”, *J. Opt. Mater.*, vol.29, 100–104, 2006.
- [33] T. Hua, F.S.-H. Kang, “Optical and physical characteristics of In-doped ZnO nanorods”, *J. Appl. Phys.*, vol.10, pp. 1076–1086, 2010.
- [34] L.X. Yong, S. Yiqing, C.H. Xiao, L. Zhu, Q. Zhou, S. Li, “Synthesis and characterization of indium-doped ZnO nanowires with periodical single–twin structures”. *J. Phys. Chem. B.*, vol.13, pp. 6637–6642, 2006.
- [35] H.J. Lee, S.Y. Jeong, “The Structural and Optical Behaviors of K- doped ZnO/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) films”, *Appl. Phys. Letters*, vol.85, pp. 419-421, 2004.
- [36] J. B. Lee, H. J. Lee, S. H. Seo, J. S. Park,” Characterization of undoped and Cu doped ZnO films for surface acoustic wave applications”, *Thin Solid Films.*, vol. 398, pp. 641-646 2001.
- [37] M. H. Farooq, et al., “Room temperature ferromagnetism of boron doped ZnO nanoparticles prepared by solvothermal method”, *Rare Met.*, Vol.32, pp. 264–268, 2013.

- [38] S.C. Yadav, M.D. Uplane, “Synthesis and properties of Boron doped ZnO thin films by spray CVD technique at low substrate temperature”, *International Journal of Engineering Science and Technology* vol.4, pp. 4893-4898, 2012.
- [39] C. Y Tsayn, W. T Hsu, “Sol–gel derived undoped and boron-doped ZnO semiconductor thin films: Preparation and characterization”, *Ceramics International* vol.39, pp.7425–7432, 2013.
- [40] V. Kumar, R.G. Singh, L.P. Purohit, R.m. Mehra, “Structural, transport and optical properties of boron-doped zinc oxide nanocrystalline”, *J Mater Sci Technol.*, vol.27, pp.481-488, 2011.
- [41] W. Li, Y. Li, G. Du, N. Chen, S. Liu, S. Wang, H. Huang, C. Lu, X. Niu, “Enhanced electrical and optical properties of boron-doped ZnO film grown by low pressure chemical vapor deposition for amorphous silicon solar cell”, *Ceramics International*, vol. 42, pp.1361-1365, 2016.
- [42] B. N. Pawar, et all., “Preparation of transparent and conducting boron-doped ZnO electrode for its application in Dye Sensitized Solar Cells”, *Solar energy Materials & Solar Cells.*, vol.93, pp.524-527, 2009.
- [43] K. Chitra, G. Annadurai, “Antimicrobial activity of wet chemically engineered spherical shaped ZnO nanoparticles on food borne pathogen”, *Inter Food Res. J.*, vol.20, no.1, pp.59–64, 2013.
- [44] S. Jain, T.T. Kudas, M.H. Smith, “Synthesis and characterization of indium-doped ZnO nanowires with periodical single–twin structures”, *J. Phys. Chem. B.*, vol.13, pp.6637–6642, 2006.
- [45] F. Aslan, A. Tumbul, A. Goktas, R. Budakoglu, I.H. Mutlu, “Growth of ZnO nanorod arrays by one-step sol–gel process”, *J Sol-Gel Sci Technol.*, vol.80, pp.389–395, 2016.
- [46] L. Zhang, J. Huang, J. Yang, K.Tang, B. Ren, Y. Hu, L. Wang, L. Wang, “The effects of thickness on properties of B and Ga co-doped ZnO films grown by magnetron sputtering”, *Materials Science in Semiconductor Processing* vol.42, pp.277–282, 2016.
- [47] S. Ilican, Y. Caglar, F. Yakuphanoglu, “Electrical conductivity, Optical and structural properties of indium-doped ZnO nanofiber thin film deposited by spray pyrolysis method”, *J. Phys. E.*, vol.35, pp.131–138, 2006.
- [48] L.B. Feng, A.H. Liu, M. Liu, Y. Ma, J. Wei, B.Y. Man, “Synthesis, characterization and optical properties of flower-like ZnO nanorods by non-catalytic thermal evaporation”. *J. Alloys Compd.*, vol.492, 427–432, 2010.



- [49] Y.P. Liao, J.H. Zhang, S.X. Li, Z.S. Guo, J. Cao, W.Q. Zhu, X.F. Li., “Structural evolution of ZnO films deposited by rf magnetron sputtering on glass substrate”. *J. Appl. Mater. Sci.*, vol.207, pp.1850–1853, 2010.
- [50] S. Ilican, M. Caglar, Y. Caglar, “Sn doping effects on the electrooptical properties of sol gel derived transparent ZnO films”, *J. Appl. Surf. Sci.*, vol.256, pp. 7204–7210, 2010.
- [51] V.K. Jayaraman, A.M. Álvarez, Y.M. Kuwabara, Y. Koudriavstev, M.O. Amador, “Effect of co-doping concentration on structural, morphological, optical and electrical properties of aluminium and indium co-doped ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol.47 pp. 32–36, 2016.
- [52] C. Vargas-Hernandez, F.N. Jimenez-Garcia, J.F. Jurado, V. Henao Granada, “Comparison of ZnO thin films deposited by three different SILAR processes”, *Microelectronics Journal.*, vol.39, pp.1349–1350, 2008.
- [53] S. T. Bayrak., “AllInGaN Tabanlı Yüksek Verimli Mor Ötesi Işık Saçan Diyotlar”, Doktora Tezi, Balıkesir Üni., Balıkesir, (2010).
- [54] H. Morkoç, Ü. Özgür, “Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology”, Virginia Commonwealth University: Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.KGaA, 2008.
- [55] Etimaden Anasayfa [Online] Erişim adresi: <https://www.etimaden.gov.tr/bor-elementi>
- [56] Z. Yao, “ZnO Nanoparticles as a Luminescent Down-Shifting Layer for Solar Cells”, Ph. D. dissertation, University of De Lyon, Villeurbanne, France, 2016.
- [57] B. Segall, G. D. Mahan, “Phonon-Assisted Recombination of Free Excitons in Compound Semiconductors”, *Physical Review*, 171(3), 935–948, (1968).
- [58] E. Gross, S. Permogorov, V. Travnikov, A. Selkin, “Hot excitons and exciton excitation spectra”. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 31(12), pp. 2595–2606. (1970).
- [59] X. B. Zhang, T. Taliercio, S. Kolliakos, “P. Lefebvre, Influence of electron-phonon interaction on the optical properties of III nitride semiconductors”. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(32), pp. 7053–7074. (2001).
- [60] R. L. Weiher, W. C. Tait, “Contribution of Excitons to the Edge Luminescence in Zinc Oxide”. *Physical Review*, 166(3), pp. 791–796, (1968).

- [61] A. E. Cherednichenko, V. A. Kiselev, “Surface aspects of excitons in semiconductors”, *Progress in Surface Science*, 36(3), pp. 179–287, (1991).
- [62] A. Scalabrin, A. S. Chaves, D. S. Shim, S. P. S. Porto, “Temperature dependence of the A<sub>1</sub> and E optical phonons in BaTiO<sub>3</sub>”. *Physica Status Solidi (b)*, 79(2), pp. 731–742. (1977).
- [63] K. Huang, A. “Rhys, Theory of Light Absorption and Non-Radiative Transitions in F-Centres”. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 204(1078), pp. 406–423, (1950).
- [64] G. Pozina, J. P. Bergman, T. Paskova, B. Monemar, “Bound exciton dynamics in GaN grown by hydride vapor-phase epitaxy”. *Applied Physics Letters*, 75(26), pp. 4124–4126. (1999).
- [64] X. B. Zhang, T. Taliercio, S. Kolliakos, P. Lefebvre, “Influence of electron-phonon interaction on the optical properties of III nitride semiconductors”. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(32), pp. 7053–7074. (2001).
- [65] X. B. Zhang, T. Taliercio, S. Kolliakos, P. Lefebvre, “Influence of electron-phonon interaction on the optical properties of III nitride semiconductors”. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(32), pp. 7053–7074. (2001).
- [66] E. Oh, S. K. Lee, S. S. Park, K. Y. Lee, Song, I. J., & Han, J. Y. “Optical properties of GaN grown by hydride vapor-phase epitaxy”. *Applied Physics Letters*, 78(3), 273–275, (2001).
- [67] X. B. Zhang, T. Taliercio, S. Kolliakos, P. Lefebvre, “Influence of electron-phonon interaction on the optical properties of III nitride semiconductors”. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(32), 7053–7074. (2001).
- [68] M. Wojdak, A. Wyszomolek, K. Pakula, J. M. Baranowski, “Emission Due to Exciton Scattering by LO-Phonons in Gallium Nitride”. *Physica Status Solidi (b)*, 216(1), pp. 95–99. (1999).
- [69] D. Kovalev, B. Averboukh, D. Volm, B. K. Meyer, H. Amano, I. Akasaki, “Free exciton emission in GaN”. *Physical Review B*, 54(4), pp. 2518–2522. (1996).
- [70] W. Liu, M. F. Li, S. J. Xu, K. Uchida, K. Matsumoto, “Phonon-assisted photoluminescence in wurtzite GaN epilayer”. *Semiconductor Science and Technology*, 13(7), pp. 769–772. (1998).

- [71] D. Öğrence, “Paraamino Benzoik Asit ve Parahidrazino Benzoik Asit Türevlerinin İnce Film Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniv., Balıkesir, 2016.
- [72] S.H. Mousavi, H. Haratizadeh, M. Hinaee, “The effect of morphology and doping on photoluminescence of ZnO nanostructures”, *Optics Communications*, Vol.284, pp.3556- 3561. (2011).
- [73] D.T.J. Hurle, Handbook of Crystal Growth, North Holland, Amsterdam. 1993.
- [74] K. Park, J. Lee, M. Sung, S. Kim, Structural and optical properties of ZnO nanowires synthesized from ball-milled ZnO powders, *Journal of Applied Physics*, Vol.1, pp.7317, 2002.
- [75] M. Willander, et al., “Luminescence from zinc oxide nanostructures and polymers and their hybrid devices”, *Materials*, Vol.3, pp. 2643-2667, (2010).
- [76] H.J. Egelhaaf, D. Oelkrug, “Luminescence and nonradioactive deactivation of excited-states involving oxygen defect centers in polycrystalline ZnO”, *Journal of crystal growth*, Vol.16, pp.190-194, 1996.
- [77] P. A. Rodnyi, I. V. Khodyuk, “Optical and luminescence properties of zinc oxide (Review)”, *Opt. Spectrosc.*, vol. 111, no. 5, pp. 776-785, Nov. 2011.
- [78] Y. M. Lu, et al., “Study of Ultraviolet Emission Spectra in ZnO Thin Films”, *J. Spectros.*, vol. 2013, pp.1-7, Aug. 2013.
- [79] P. Misra, T. K. Sharma, H. Kissel and L. M., Kukreja “Temperature Dependent Excitonic Photoluminescence from Epitaxial ZnO Thin Films”, *7th International Conference on Optoelectronics, Fiber Optics and Photonics, Berlin, Germany*, pp.1-4, Dec. 2004.
- [80] M. Parlak, “Zn ve O Polar ZnO/GaN İnce Filmlerin Fotolüminesans Özelliklerinin Karşılaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniv., Balıkesir, 2022.

# ÖZGEÇMİŞ

## Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Gamze Duru

Doğum tarihi ve yeri : 21.07.1992 / Balıkesir

e-posta : gamzeduru1001@gmail.com

## Öğrenim Bilgileri

Derece	Okul/Program	Yıl
Y. Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Fizik	2022
Lisans	Balıkesir Üniversitesi/FİZİK	2017
Lise	Muharrem Hasbi Anadolu Lisesi	2010