



**ALD YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN ZnO İNCE FİMLERİNİN
MİKROYAPISAL, ELEKTRİKSEL VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Murat MUT

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
İLERİ TEKNOLOJİLER ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

OCAK 2022

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Murat MUT

10/01/2022

ALD YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN ZnO İNCE FİMLERİNİN MİKROYAPISAL,
ELEKTRİKSEL VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Murat MUT

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2022

ÖZET

Günümüzde; ZnO ince filmleri özellikle optoelektronik devre ve elektronik cihazlarda olmak üzere oldukça yüksek kullanım potansiyeline sahiptir. Bu kullanım potansiyeline sahip ZnO ince filmlerin birçok üretim/büyütme yöntemi bulunmaktadır. Bu çalışmada, ZnO ince filmleri, Atomik Katman Biriktirme (ALD) tekniği ile Corning Gorilla Glass ile Cam alttaşlar üzerine kaplanmıştır. Kaplama işleminden ardından, ZnO ince filmler, 300 °C ile 600 °C sıcaklıklar arasında tavlansmıştır. Tavlama işlemi sonrası, mikroyapı, kalınlık ve yüzeydeki ZnO dağılımını tespit etmek amacı ile SEM ve EDS görüntülemeleri yapılmış, yapısal değişiklik ve kristal yapısını tespit etmek için ise X-ışını kırınımı incelemesi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ince filmlerin optik enerji bant aralıklarının tespiti için UV-Vis ile kalınlıkları, geçirgenlik ve yansıtıcılıkları belirlenmiştir. Tüm ince filmlerin optik enerji bant aralığı değerlerinin 3,24 eV ile 3,28 eV arasında değiştiği tespit edilmiştir. ZnO ince film yoğunluğunun, 500 °C ile 600 °C tavlama sıcaklığında tavlanan numuneler için 300°C’de tavlanan ilk numuneye kıyasla fazla olduğu ve bu durumun ise kristal yönelimlerinin, boyutlarının ve yoğunluklarının değişmesinden kaynaklandığı tespit edilmiştir. Buna ek olarak; 600 °C sıcaklıkta tavlanan ZnO ince filminin yapısal özelliğinin de geliştiği tespit edilmiştir.

Bilim Kodu : 91521
Anahtar Kelimeler : İnce film, ZnO, atomik katman biriktirme, nanoteknoloji
Sayfa Adedi : 72
Danışman : Prof. Dr. Hakan ATEŞ

THE EXAMINATION OF MICROSTRUCTURAL, ELECTRICAL AND OPTICAL
PROPERTIES OF ZnO THIN FILMS COATED BY ALD METHOD

(M. Sc. Thesis)

Murat MUT

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2022

ABSTRACT

Today; ZnO thin films have a very high potential for use, especially in optoelectronic circuits and electronic devices. There are many production methods of ZnO thin films with this potential for use. In this study, ZnO thin films were coated on Corning Gorilla Glass and glass substrates by Atomic Layer Deposition (ALD) technique. After coating, the ZnO thin films were annealed between the temperatures of 300 °C and 600 °C. After annealing, while SEM and EDS imaging were performed to determine the microstructure, thickness and ZnO distribution on the surface, and X-ray diffraction analysis was performed to determine the structural change and crystal structure. In order to determine the optical energy band gaps of the thin films, which were coated, their thickness, transmittance and reflectivity were determined by UV-Vis measurements. It has been determined that the optical energy band gap values of all thin films vary between 3.24 eV and 3.28 eV. It has been determined that the density of ZnO thin film is higher for the samples annealed at 500 °C to 600 °C annealing temperatures compared to the first sample annealed at 300 °C, causing by the change in crystal orientations, sizes and densities. In addition to this; It was determined that the structural feature of ZnO thin film annealed at the temperature of 600 °C also improved.

Science Code : 91521

Key Words : Thin film, ZnO, atomic layer deposition, nanotechnology

Page Number : 72

Supervisor : Prof. Dr. Hakan ATEŞ

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla, bakış açısıyla, engin tecrübesi ve yorumlarıyla, gösterdiği büyük sabırla beni yönlendiren Gazi Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, değerli danışman hocam Prof. Dr. Hakan ATEŞ'e saygılarımla sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Kıymetli tecrübelerinden faydalandığım, yardımını, desteğini ve emeğini hiçbir zaman esirgemeyen Gazi Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü hocam Dr. Öğr. Üyesi Meryem POLAT GÖNÜLLÜ ve Yıldırım Beyazıt Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü değerli hocam Doç. Dr. Ramazan KARSLIOĞLU'na saygılarımla teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında yardımlarıyla beni destekleyen Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezindeki değerli arkadaşım Yüksek Metalurji ve Malzeme Mühendisi Berkcan ERENLER'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca maddi manevi desteklerini esirgemeyen Annem Latife MUT'a, Babam Ali MUT'a, Eşim Nülüfer MUT'a ve Dünya tatlısı kızım Deniz MUT'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR TARAMASI	3
2.1. Yarıiletkenler.....	3
2.1.1. Katkılı yarıiletkenler	4
2.2. İnce Film Üretim Teknikleri	7
2.2.1. Fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemleri	8
2.2.2. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemleri.....	14
2.3. Thornton İnce Film Yapı Modeli	15
2.4. Malzeme ve Cihaz Hakkında Genel Bilgiler ve Özellikleri.....	17
2.4.1. Corning Gorilla Glass®	17
2.4.2. Mikroskop camı	19
2.4.3. Çinko Oksit (ZnO) ince film	20
2.4.4. Atomik Katman Biriktirme (ALD) yöntemi ve çalışma prensibi	24
3. MALZEME VE METOT	27
3.1. Numunelerin Hazırlanması	27
3.2. Deneyin Yapılışı.....	28

	Sayfa
3.3. Numunelerin İncelenmesi	31
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	35
4.1. XRD (X-Işınları Difrakyonu) İncelemesi ve Sonuçları	35
4.2. Taramalı Mikroskop Görüntülemesi (SEM) ve EDS Analizi	41
4.3. ALD ile Büyütülmüş ZnO İnce filminin Elektriksel Özellikleri	56
4.4. Optik Özelliklerin İncelenmesi	57
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	61
KAYNAKLAR	65
ÖZGEÇMİŞ	71

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Hegzagonal ZnO Özellikleri.....	21
Çizelge 2.2. ALD tarafından biriktirilen tipik ince filmlerin kapsamlı olmayan listesi .	25
Çizelge 3.1. ZnO İnce Film İçin En Uygun Reçeteler	30
Çizelge 4.1 ZnO İnce Film Kalınlık ölçüleri	50
Çizelge 4.2 Mikroskop Camı üzeri ZnO İnce Film Kaplama Elementel Bileşim Oranları	53
Çizelge 4.3 Corning Gorilla Glass® üzeri ZnO İnce Film Kaplama Elementel Bileşim Oranları	55
Çizelge 4.4. Mikroskop Camı üzeri Kaplanan ZnO ince filmlerinin tavlama sıcaklığına göre Hall etkisi ölçümü ile belirlenen öz direnç, mobilite ve taşıyıcı yoğunluğu değerleri	57
Çizelge 4.5. Corning Gorilla Glass® üzeri Kaplanan ZnO ince filmlerinin tavlama sıcaklığına göre Hall etkisi ölçümü ile belirlenen öz direnç, mobilite ve taşıyıcı yoğunluğu değerleri.....	57
Çizelge 4.6. Mikroskop Camı Üzeri ZnO ince Film Kaplama (ZMC) Band aralığı	59
Çizelge 4.7 Corning Gorilla Glass® Üzeri ZnO ince Film Kaplama (ZCG) Band aralığı	60

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Saf Si kristalinin a) yapısı ve b) kafes sistemi.....	4
Şekil 2.2. Sb atomunun a) yapısı ve b) kafes sistemi.....	5
Şekil 2.3. B atomunun a) yapısı ve b) kafes sistemi	6
Şekil 2.4. İnce film biriktirme işlemleri.....	9
Şekil 2.5. Termal buharlaştırma işlemi: ES, buharlaşma kaynağı; S, substrat; H, Isıtıcı; EB, elektron ışını kaynağı.....	9
Şekil 2.6. Darbeli lazer biriktirme (PLD), kaynak materyali bir hedeften çıkarmak için bir lazer kullanır. Malzeme, ince filmler şeklinde alt tabakalar (S) üzerinde toplanır	11
Şekil 2.7. Moleküler ışın epitaksi (MBE) sistemi.....	12
Şekil 2.8. Fiziksel püskürtme süreçleri	13
Şekil 2.9. Sputter biriktirme sistemleri	13
Şekil 2.10. CVD Sistemi	15
Şekil 2.11. PACVD Sistemi.....	15
Şekil 2.12. Thornton İnce Film Yapı Modeli.....	16
Şekil 2.13. Würzit Kafes Yapısı	21
Şekil 2.14. Elektromanyetik spektrum.....	24
Şekil 3.1. OKYAY TECH ALD cihazı Şematik gösterimi.	28
Şekil 3.2 ALD ile film üretim/kaplama sürecine ait adımları gösterir şema.	29
Şekil 3.3. Heraeus Box Tipi Temper Fırını.....	31
Şekil 4.1. Mikroskop Camı üzeri ZnO ince filminin 300°C de XRD görüntüsü	35
Şekil 4.2. Mikroskop Camı üzeri ZnO ince filminin 400°C de XRD görüntüsü	36
Şekil 4.3. Mikroskop Camı üzeri ZnO ince filminin 500°C de XRD görüntüsü	37
Şekil 4.4. Mikroskop Camı üzeri ZnO ince filminin 600°C de XRD görüntüsü	37
Şekil 4.5. Corning Gorilla Glass® üzeri ZnO ince filminin 300°C de XRD görüntüsü .	38
Şekil 4.6. Corning Gorilla Glass® üzeri ZnO ince filminin 400°C de XRD görüntüsü .	39

Şekil	Sayfa
Şekil 4.7. Corning Gorilla Glass® üzeri ZnO ince filminin 500°C de XRD görüntüsü.....	39
Şekil 4.8. Corning Gorilla Glass® üzeri ZnO ince filminin 600°C de XRD görüntüsü.....	40
Şekil 4.9. Mikroskop Camı üzeri ZnO ince filminin 300°C de SEM görüntüsü.....	42
Şekil 4.10. Mikroskop Camı üzeri ZnO ince filminin 300°C de SEM görüntüsü.....	42
Şekil 4.11. Mikroskop Camı üzeri ZnO ince filminin 400°C de SEM görüntüsü.....	43
Şekil 4.12. Mikroskop Camı üzeri ZnO ince filminin 400°C de SEM görüntüsü.....	43
Şekil 4.13. Mikroskop Camı üzeri ZnO ince filminin 500°C de SEM görüntüsü.....	44
Şekil 4.14. Mikroskop Camı üzeri ZnO ince filminin 500°C de SEM görüntüsü.....	44
Şekil 4.15. Mikroskop Camı üzeri ZnO ince filminin 600°C de SEM görüntüsü.....	45
Şekil 4.16. Mikroskop Camı üzeri ZnO ince filminin 600°C de SEM görüntüsü.....	45
Şekil 4.17. Corning Gorilla Glass® üzeri ZnO ince filminin 300°C de SEM görüntüsü.....	46
Şekil 4.18. Corning Gorilla Glass® üzeri ZnO ince filminin 300°C de SEM görüntüsü.....	46
Şekil 4.19. Corning Gorilla Glass® üzeri ZnO ince filminin 400°C de SEM görüntüsü.....	47
Şekil 4.20. Corning Gorilla Glass® üzeri ZnO ince filminin 400°C 'de SEM görüntüsü.....	47
Şekil 4.21. Corning Gorilla Glass® üzeri ZnO ince filminin 500°C de SEM görüntüsü.....	48
Şekil 4.22. Corning Gorilla Glass® üzeri ZnO ince filminin 500°C de SEM görüntüsü.....	48
Şekil 4.23. Corning Gorilla Glass® üzeri ZnO ince filminin 600°C de SEM görüntüsü.....	49
Şekil 4.24. Corning Gorilla Glass® üzeri ZnO ince filminin 600°C de SEM görüntüsü.....	49
Şekil 4.25. Mikroskop Camı Üzeri ZnO İnce Filminin 300°C'de Tavlanmış EDS Grafiği	51

Şekil	Sayfa
Şekil 4.26. Mikroskop Camı Üzeri ZnO İnce Filminin 400°C’de Tavlanmış EDS Grafiği	51
Şekil 4.27. Mikroskop Camı Üzeri ZnO İnce Filminin 500°C’de Tavlanmış EDS Grafiği	52
Şekil 4.28. Mikroskop Camı Üzeri ZnO İnce Filminin 600°C’de Tavlanmış EDS Grafiği	52
Şekil 4.29. Corning Gorilla Glass® Üzeri ZnO İnce Filminin 300°C’de Tavlanmış EDS Grafiği.....	53
Şekil 4.30. Corning Gorilla Glass® Üzeri ZnO İnce Filminin 400°C’de Tavlanmış EDS Grafiği.....	54
Şekil 4.31. Corning Gorilla Glass® Üzeri ZnO İnce Filminin 500°C’de Tavlanmış EDS Grafiği.....	54
Şekil 4.32. Corning Gorilla Glass® Üzeri ZnO İnce Filminin 600°C’de Tavlanmış EDS Grafiği.....	55
Şekil 4.33. Mikroskop Camı üzeri ZnO ince film kaplamasının UV-VIS grafiği.....	58
Şekil 4.33. Corning Gorilla Glass® üzeri ZnO ince film kaplamasının UV-VIS grafiği	59

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1 Corning Gorilla Glass ®.....	18
Resim 2.2. Zincite minerali ve sentetik çinko oksit (a) turuncu zincite minerali, (b) sentetik çinko oksit kristali	20
Resim 3.1. HITACHI SU5000 FE-SEM.....	32
Resim 3.2. Leica Ace 200 Kaplama Cihazı	32
Resim 3.3. Shimadzo UV 2600 Spektrometre Cihazı.....	33
Resim 3.4. Bruker marka D8 XRD Cihazı	33

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
Å	Angström
Ar	Argon
As	Arsenik
B	Bor
Cu	Bakır
cm²	Santimetrekare
cm³	santimetreküp
Eg	Yasak enerji bant aralığı
eV	Elektron Volt
Si	Silisyum
GaAs	Galyum arsenik
Ge	Germanyum
I	Akım
K	Kelvin derece
kV	Kilovolt
mbar	milibar
meV	Mili elektron volt
m³	metreküp
nm	Nanometre
O	Oksijen
P	Fosfor
Pa	Paskal
Sb	Antimon
T	Sıcaklık
Zn	Çinko
ZnO	Çinko oksit

Simgeler**Açıklamalar**

α	Soğurma katsayısı
λ	Dalga boyu
μm	Mikrometre
$\Omega\cdot\text{cm}$	Ohm.santimetre
®	Orijinal marka
3D	3boyutlu
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece

Kısaltmalar**Açıklamalar**

ALD	Atomik katman biriktirme
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
DC	Doğru akım
DEZ	Dietil Çinko çözeltisi
ISC	Kısa devre akımı
MBE	Moleküler ışın epitaksisi
PACVD	Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme
PVD	Fiziksel buhar Biriktirme
PLD	Darbeli lazer biriktirme
RF	Radyo frekansı
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
sccm	Sistem konfigrasyon merkezi yöneticisi
UHV	Ultra yüksek Vakum
UV-VIS	Morötesi görünebilirlik
XRD	X-ışınım kırınımı

1. GİRİŞ

Son zamanlarda çok geniş bir kullanım alanına sahip olan ince filmlerden elde edilen özellikler oldukça önemli bir bileşendir. Bunun nedeni elde edilen yeni yapısal özelliğin üretim tekniklerine bağlı olarak doğrudan ilişkili olmasıdır. Üretim teknikleri ve koşullarındaki farklılıklar ince filmlerde hacimli malzemelerde bulunmayan pek çok özelliği ortaya çıkarmakta ve ince film malzemelere hacimli malzemelere göre üstün özellikler kazandırmakta bu yeni çalışmaların, yeni ürünlerin önünü açmaktadır. Teknolojinin gelişmesiyle birlikte ince filmlerin üretilmesinde birbirine alternatif olabilecek yeni üretim teknolojileri ortaya çıkmış ve geliştirilmiştir. Günümüzde teknolojik gelişmelerin temel ve belirleyici unsurlarından birini oluşturan ince film teknolojisi insanlığın kullandığı kişisel bilgisayar ve donanımlardan, haberleşme sistemlerine kadar çoğu elektronik aracın içinde bulunmaktadır [1].

İnce film kaplamaları birçok özelliğin malzemelere kazandırılması maksadıyla belirli alttaşların üzerine fiziksel ve kimyasal yöntemler ile üretim uygulanması esasına dayanır. İnce film kaplamaların alttaşlarının özelliklerini geliştirmede temel bir yapısı olduğu için nano boyutlardan mikro boyutlara istenilen kalınlıklarda ve özelliklerde katmansal yapı bütünlüğü içerisinde geliştirilmesi veya farklı katmanlar ile ince filmin optik, elektriksel fiziksel ve kimyasal özellikler kazandırılması temel esas alınmıştır. İnce film teknolojisi ile birçok teknolojik özelliklerin malzemelere katkısı sağlanmakta ve ileri teknoloji malzemelerin gelişimine katkı sağlamaktadır.

Saydam iletken oksit tabakaların optik, elektriksel ve yüzey özelliklerini iyileştirmek için büyütme sonrası bazı işlemler yapılmaktadır. Bu yapılan işlemlerden ilk sırada olanlar ısıtma işlemi ve yüzey aşındırma işlemleridir.

Önceki yıllarda çinko oksit (ZnO) üzerine yapılan araştırmalar, ZnO'nun en ilginç yarıiletken malzeme olduğunu gösterir. ZnO, geniş direkt yasak enerji bantlı ($E_g = 3.3\text{eV}$), transparan ve genelde hegzagonal wurtzite yapıda kristalleşen bir malzemedir. ZnO üzerine yapılan araştırmalar 1930'larda başlamış, 1970'lerin sonlarında bu araştırmaların sayısı artarak devam etmiş günümüzde ise hala çalışmalar ile geliştirilmektedir. Fakat, ZnO'nun optoelektronik uygulamalar için gerekli olan *n*-tipi ve *p*-tipi katkılanmasının zor olması 1980'li yıllarda bu malzeme üzerine yapılan araştırmaların giderek azalmasına yol açmış

olup başka özellikler kazandırılarak kullanımının geliştirilmesi günümüzde devam etmektedir.

Bu çalışma kapsamında ZnO kaplanan alttaşlar ile birlikte belirli sıcaklıkta temperlenmesi ile elde edilen özelliklerin optik, elektriksel ve mikroyapılarındaki değişimler incelenmiş ve neden sonuç ilişkisi içerisinde bazı sonuçların nedenleri ortaya çıkarılmıştır. Çalışma da ZnO kullanılmasının sebebi, yaygın olarak bulunması ve üretim maliyetleri açısından kullanım kolaylığı sağlamasıdır. ZnO yüksek kimyasal kararlılık yüksek bağlanma enerjisi (60 meV) ve geniş band aralığı (3.37eV) gibi eşsiz fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip maliyetinin düşük olmasından kaynaklı ve yaygın olarak kullanıma uygun bir yarıiletken malzemedir.

ZnO ince film kaplaması laboratuvar ortamında kullanılan ALD (Atomik Katman Biriktirme) cihazında uygulanmış olup laboratuvar ortamında bulunan tavlama fırını içerisinde 300 °C, 400 °C, 500 °C ve 600 °C sıcaklıklarda alttaş olarak mikroskop camı ve Gorilla Corning Glass ® cam ile birlikte tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Tavlama işlemi sonunda değişen veya gelişen mikroyapı, optik ve elektrik özelliklerinin tespiti için gerekli çalışmalar yapılmış ve bir bütün dahilinde incelenmesi tamamlanmıştır. Bu çalışmada referans olarak alınan numune ilk temperleme işleminin yapıldığı (300 °C) sıcaklıktaki numune olarak kabul edilmiştir. Yapısal değişimin 300 °C- 600 °C arası sıcaklıklardaki değişiminin tespiti amacı ile yapılmıştır.

Alttaş olarak kullanılan bu camlar ise piyasada yaygın olarak kullanılan ve bazı özelliklerin ZnO ile kazandırılması kolay olduğu için ZnO ince film kaplama işlemi yapılmıştır. Ayrıca günümüzde kullanılan ve ilk üretimi 1960'lı yıllara dayanan Gorilla Corning Glass ® camı günümüzde cep telefonu, tabletler ile birçok elektronik ünite ve devrede yer alan yarıiletken teknolojisine sahip bir camdır. Bu cama uygulanan işlem ile ZnO ince filminin özelliklerinin değişip değişmediği, yapıya uygulanmasında ne gibi sorunlar ile karşılaşıldığı tespit edilmiş olup aynı özelliklerin mikroskop camına ne tür özellikler kazandırdığı üzerine çalışılmıştır.

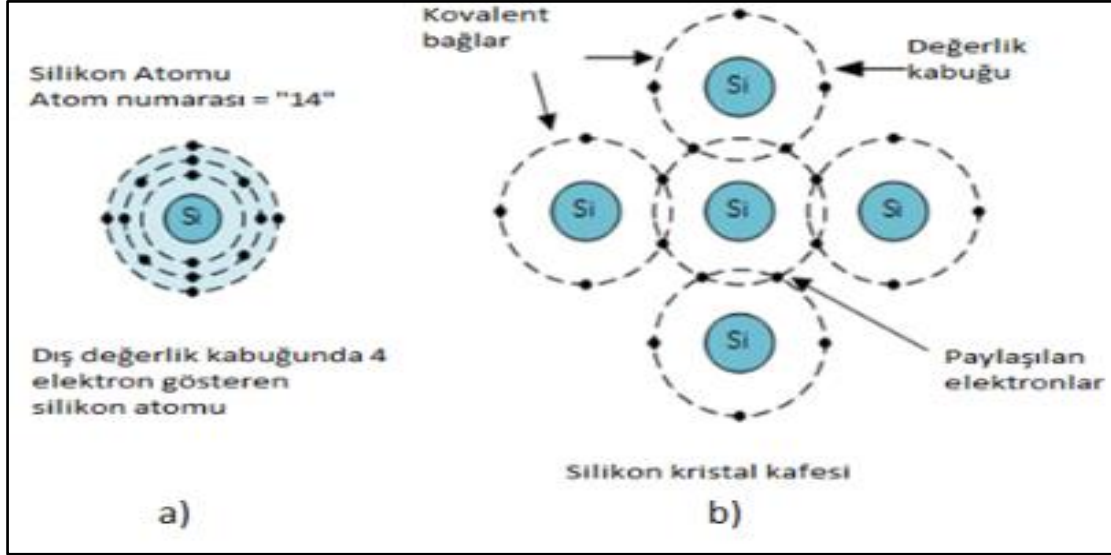
Laboratuvar ortamında yapılan ZnO ince film kaplama ve temperleme işlemlerinden sonra SEM, XRD, UV-VIS ve elektrik iletkenlikleri ölçümleri yapılmıştır. Mikroyapıları, elektriksel özellikleri ve optik özelliklerinin, mikroyapı özellikleri ile karşılaştırılması yapılarak uygulanan ZnO ince filminin yapısı hakkında daha önceki çalışmalar ile karşılaştırmalar yapılarak elde edilen verilen incelenmiş ve irdelenmiştir.

2. LİTERATÜR TARAMASI

2.1. Yarıiletkenler

Silisyum (Si), germanyum (Ge) ve galyum arsenit (GaAs) gibi yarıiletken malzemeler, iletken ile yalıtkan arasında elektriksel özellik gösterirler. Bu malzemeler çok iyi iletken ya da çok iyi yalıtkan değildir, bu nedenle yarıiletkenler olarak sınıflandırılırlar. Kendi başlarına Si ve Ge iç yarıiletkenler olarak sınıflandırılır, yani yarıiletken malzemeden başka bir şey içermeyen kimyasal olarak saf malzemelerdir. Ancak bu içsel yarıiletken malzemeye eklenen safsızlık miktarını kontrol ederek iletkenliğini de kontrol etmek mümkün olmaktadır. Sırasıyla serbest elektron veya boşluklar üretmek için bu içsel malzemeye verici veya alıcı olarak adlandırılan çeşitli elementler katılabilir. Yarıiletkenliklerin şu özellikler önemlidir; Saf bir yarı iletken, iletkenlik sıcaklık ile katlanarak artar (termistör hareketi). Daha düşük sıcaklıklarda ise bu davranışı sağlamak için daha küçük bir safsızlık konsantrasyonu gereklidir. Saf olmayan bir yarı iletken, iletkenlik büyük ölçüde katkı konsantrasyonu bağlıdır. Örneğin, saf halde nikel oksit NiO bir yalıtkandır. Doping ile % 1 lityum oksit, Li_2O_3 ile iletkenlik 10^{13} faktörü ile yükseltilir. Bununla birlikte, katkılı malzemede, iletkenlik sadece biraz değişir. İletkenlik, yüksek enerjili elektronlar veya uygun bir metalden taşıyıcıların enjeksiyonu ile temas ışıkla ısıtılarak değiştirilir. Doping türüne bağlı olarak, yük taşımacılığı şu şekilde gerçekleşir. Elektronlarla veya pozitif boşluklar pozitifin elektriksel davranışı boşluklar pozitronlarıinkiyle aynıdır, ancak aksi türde benzerlik yoktur. O tek bir kristali, bazı kısımlarda homojen olmayan şekilde elektronlar ve aynı zamanda diğerlerinde pozitif boşluklar uyandırmak mümkündür, Yarı iletken diyotlar ve transistörler tek kristalli yapılardır [2]. Yarıiletken atomlara verici veya alıcı atom ekleme işlemine katkılama olarak adlandırılır. Bu Si malzemesini yeterli oranda katkılayarak, bu malzemeleri n-tipi veya p-tipi yarıiletken malzeme elde edebiliriz. Bugüne kadar kullanılan en yaygın yarıiletken malzeme Si'dir. Silisyum, en dış kabuğunda komşu Silisyum atomlarıyla paylaştığı dört değerlik elektronuna sahiptir. İki silisyum atomu arasındaki bağın yapısı, her atomun komşusu ile bağı kararlı hale getiren bir elektronu paylaşacağı şekildedir. Si kristalinin etrafında hareket edebilecek çok az serbest elektron bulunduğundan, saf Si kristalleri iyi yalıtkan özelliği gösterirler. Si atomları, kesin bir simetrik düzende düzenlenmiş ve onları kristalimsi bir katı yapıya getirmiştir. Saf silisyum dioksit genellikle içsel bir kristal olduğu kabul edilir (safsızlığı yoktur) ve bu nedenle serbest elektronları yoktur. Ancak, bir silisyum kristalini bir batarya kaynağına bağlamak, bundan elektrik akımı

almak için yeterli değildir. Bunu yapmak için, silisyum içerisinde “pozitif” ve “negatif” bir kutup yaratılır ve böylece elektronlar ve dolayısıyla elektrik akımı Si’den akar. Şekil 2.1 Saf Si kristalinin yapısını ve kafes sistemini göstermektedir [3,4].



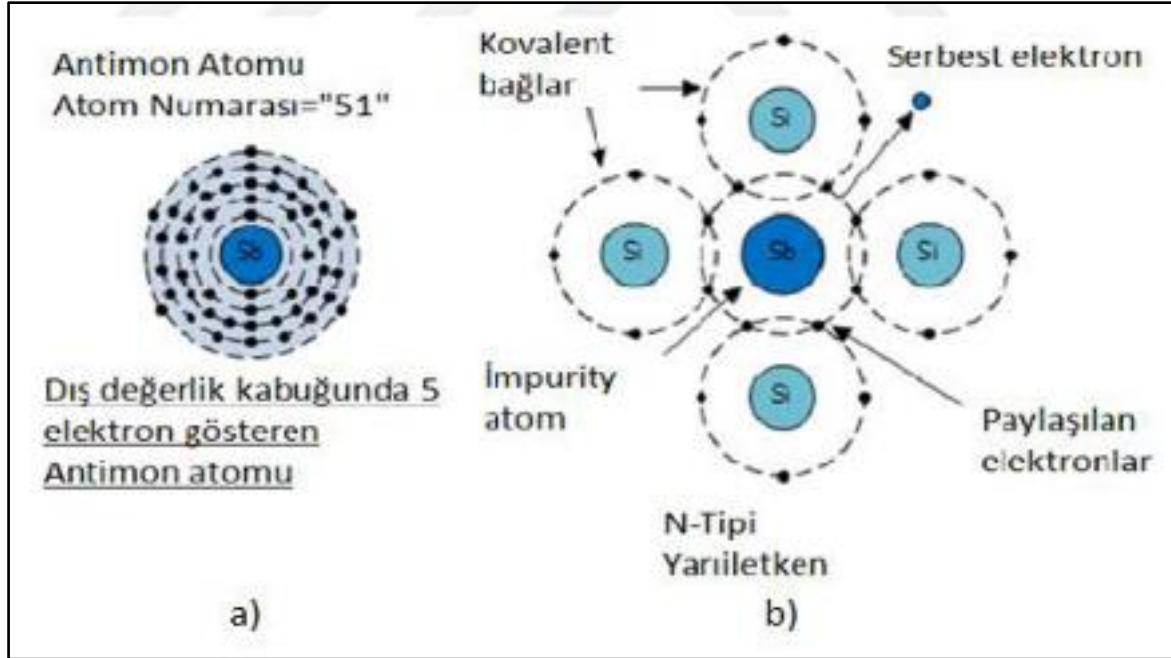
Şekil 2.1. Saf Si kristalinin a) yapısı ve b) kafes sistemi [3].

2.1.1. Katkılı yarıiletkenler

n-tipi yarıiletkenler

Si kristalinin elektriği iletebilmesi için, kristal yapıya arsenik (As), antimon (Sb) veya fosfor (P) gibi bir safsızlık atomu katkılanması gerekir. Bu atomlar, komşu atomlarla paylaşmak için en dış yörüngelerinde beş elektrona sahiptir ve genellikle "pentavalent" safsızlıklar olarak adlandırılır. Bu beş yörünge elektronundan dördü, komşu Si atomları ile bir elektrik voltajı uygulandığında (elektron akışı) harekete geçecek bir serbest elektron bırakarak bağlanmalarını sağlar. Sb ve P, sıklıkla silikona bir safsızlık katkı maddesi olarak kullanılır. Sb, kabuğa yerleştirilmiş 51 elektrona sahip olup en dıştaki orbital beş elektrona sahiptir. Elde edilen yarıiletken malzeme, her biri negatif yüklü olan, aşırı akım taşıyan elektronlara sahiptir ve bu nedenle n-tipi bir malzeme olarak adlandırılır. Harici bir güç kaynağı tarafından uyarıldığında, bu uyarımla Si atomlarından serbest kalan elektronlar, hızlı bir şekilde katkı antimon atomlarından elde edilen serbest elektronlar ile değiştirilir. Bu durum, katkılı kristalin etrafında serbest elektron bırakarak negatif olarak yüklenmesini sağlar. Verici yoğunluğu, alıcı yoğunluğundan daha büyük olduğunda yarıiletken bir

materyal, n-tipi olarak sınıflandırılır. Başka bir deyişle, deliklerden daha fazla elektrona sahiptir ve böylece Şekil 2.2'de gösterildiği gibi negatif bir kutup oluşturur [3]. Örneğin Si, Ge üzerinde yetiştirildiğinde, toplu Si'dan daha büyük bir düzlem içi kafes sabitine sahiptir. Bu olayda Si iletim bandının minimum altı kat dejenerasyonunu böler ve bir iletim bandı kaymasına neden olur [6]. İletkenlik tekniği çoğunluğa taşıyıcı yakalama kesiti ve yüzey potansiyel dalgalanma bilgisi verir ve bu tekniğin iyi bilindiği bilinmektedir. Elektronik cihazlarda diğer arayüz durum yoğunluğunun doğru bir resmini elde etmek için daha doğru ve uygun olabilir. Silikona altın kontaklar, doğrultma nedeniyle optoelektronik cihazlarda sıklıkla kullanılır [7].

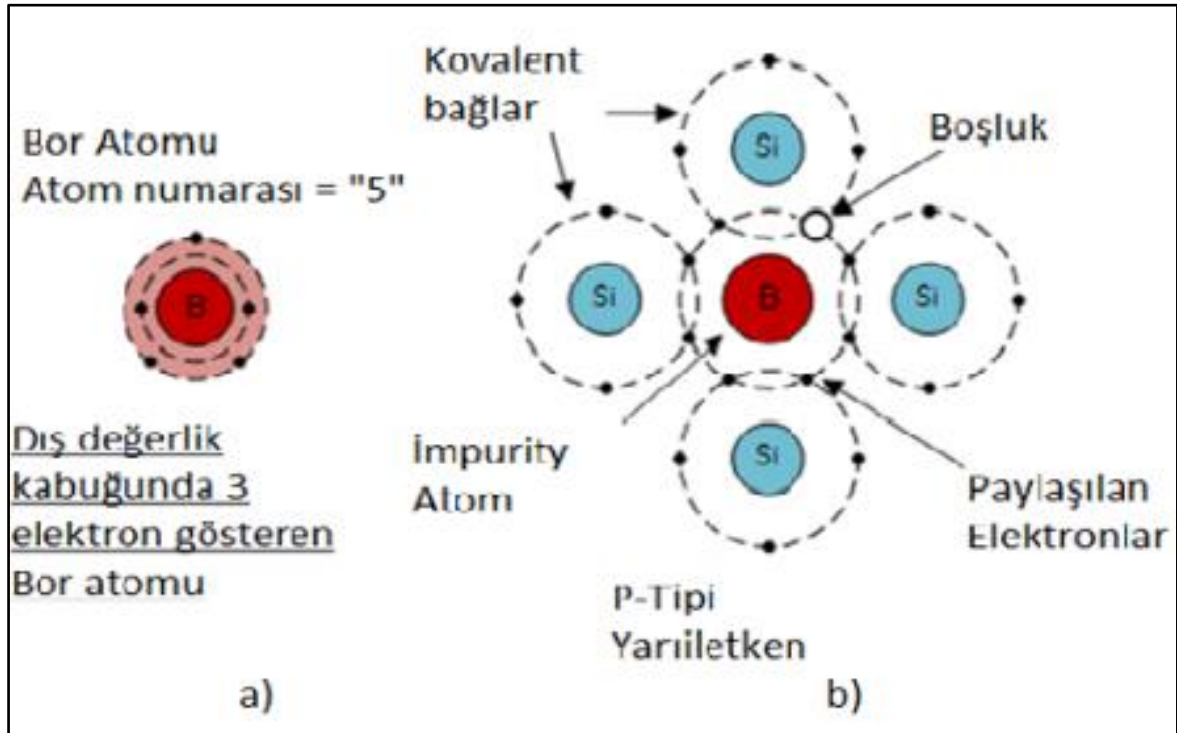


Şekil 2.2. Sb atomunun a) yapısı ve b) kafes sistemi [3].

p-Tipi Yarıiletkenler

p-tipi yarı iletkenler her zaman beklenen yüksek performanslı olan sabit yapılar, kontrol edilebilir bant yapısı ve öngörülebilir özellikleri ile karşılaştırıldığında optoelektronik cihazlar üretmek için kullanılabilir [8]. p-tipi yarı iletkenler dış yörüngelerinde sadece üç değerlik elektronuna sahip olan alüminyum (Al), bor (B) veya indiyum (In) gibi kristal yapıya “Üç Değerli” (3 elektron) safsızlık verirse, dördüncü elektron kapalı bağ oluşturamaz. Yarıiletken malzemeye, elektronların etkili bir şekilde kaybolduğu kristalin yapısında delikler olarak bilinen, pozitif yüklü taşıyıcıların bolluğunu veren tam bir bağlantı

mümkün değildir. Silisyum kristalinde bir delik olduğu için, ona komşu bir elektron çekilir ve onu doldurmak için deliğe gitmeye çalışır. Buna ek olarak, deliği dolduran elektron hareket ettikçe arkasında bir delik daha bırakır. Bu da arkasından başka bir delik oluşturan bir başka elektronu çeker ve böylece deliklerin kristal yapı boyunca pozitif bir yük olarak hareket ettiği görünümü verir. Deliklerin bu hareketi silisyum'da elektron kıtlığına neden olur ve katkılı kristalin tamamını pozitif bir kutba dönüştürür. Her safsızlık atomu bir delik oluşturduğundan, üç değerlikli safsızlıklar genellikle devamlı olarak serbest elektronları kabul ettiği için alıcı olarak bilinir. B, genellikle çekirdeği etrafındaki üç, kabuğa yerleştirilmiş yalnızca beş elektrona sahip olduğu ve en dıştaki orbitalde yalnızca üç elektrona sahip olduğu için üç değerlikli katkılayıcı olarak kullanılır. B atomlarının katkılanması, iletimin temel olarak p-tipi bir malzemeyle sonuçlanan pozitif yük taşıyıcılarından oluşmasına neden olur. Bu sayede pozitif delikler çoğunluk taşıyıcıları olarak adlandırılırken, serbest elektronlar azınlık taşıyıcıları olarak adlandırılır. Yarıiletken bir temel malzeme, alıcı yoğunluğu, verici yoğunluğundan daha büyük olduğunda, p-tipi olarak sınıflandırılır. Bu nedenle, p-tipi bir yarıiletken elektronlardan daha fazla delik içerir. Şekil 2.3'te B atomunun yapısı ve kafes sistemi belirtilmiştir [3].



Şekil 2.3. B atomunun a) yapısı ve b) kafes sistemi [6].

p-tipi yarıiletkenler için en başarılı alıcı katkılar, O bölgesindeki V grubu elementler, N, P ve As; N ikameleri olmuştur, ancak P ve As alıcılarının kesin yapıları henüz belirlenmemiştir. $0,4 \Omega \text{ cm}$ kadar düşük dirençler sahiptir [9].

2.2. İnce Film Üretim Teknikleri

Bütünleşmiş devrelerin üretimi için mevcut teknolojiye giderek artan bir şekilde “yarı iletken teknolojisi” olarak atıfta bulunulması bir yanlış isimdir. Şimdiye kadar silikonun kendisiyle ilgili işleme, toplama göre nispeten az adım, artan sayıda metal ve yalıtkan filmlerin biriktirilmesi ve modellenmesi ile ilgili çeşitli işlemlerin önemi artmıştır. 1960'ların ilk metal oksit transistör devrelerinin tamamlanması, beş kat maskeleme adımıyla gerçekleşirken, tek metal katmanlı ara bağlantılara sahip silikon kapı devreleri bile sadece yedi kat maskeleme ile üretilirken, altı metal katmanına sahip modern devreler yirmiden fazla maskeleme ile üretilir. Bu maskeleme ile üretilen devreler, aynı zamanda bu katmanların bileşimi ile genellikle karmaşık bir yapıda olabilir [10]. Metal iletim katmanları, inter-difüzyonu önlemek veya yapışmayı arttırmak için bariyer filmler gerektirebilir. Yalıtkanlar sadece devre elemanlarını elektriksel olarak izole etmekle kalmaz, iyonların transistörlerin elektriksel özelliklerine zarar vermesini önlemek için kullanılır. Aslında, günümüzde uygulanan bütünleşmiş devre üretimi teknolojisi, işleme adımlarının çoğu için adlandırılıyorsa, teknoloji muhtemelen daha doğru bir şekilde ince film teknolojisi olarak tanımlanabilirdi. Bu değişikliklerle alakalı olarak, filmlerin biriktirilmesi ve modellenmesi için işleme, büyük araştırma ve mühendislik vurgusu aldı ve son birkaç on yılda hızla gelişti. 60'larda, yalıtkanlar için termal oksidasyon veya buhar biriktirme yeterliyken ve alüminyumun buharlaşması veya püskürtülmesi iletken ihtiyaçlarını karşılarken, endüstri ile birlikte çok çeşitli karmaşık biriktirme teknikleri gelişti. Bugün, birkaç atomik katmandan birkaç mikrometreye kadar tek tip ve yeniden üretilebilir filmler elde edilirken hem elektriksel hem de mekanik özellikler kontrol edilebilmektedir. İnce filmlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri giderek daha iyi anlaşılır hale gelmekte, fakat cihaz tasarımcıların ise cihaz üretim taleplerindeki yapısal kararlılıkları daha katı hale gelmektedir. Örneğin, silisyum oksit esaslı yalıtkanların dielektrik sabitinin otuz yıl kadar kullanmak maksadı ile bir tasarım parametresi olarak kabul edildiğinde, ara bağlantılarla ilişkili kapasitans devre performansı üzerinde gerçek bir sınırlama olabilir. Tasarımcılar, SiO_2 ile tüm iyi özelliklere sahip, ancak dielektrik sabiti vakum ile üretilen yalıtkanlara ilişkin mümkün olduğunca yakın olan bir yalıtkan malzeme üretmek istiyorlar. Benzer şekilde, iletkenlerde çok

katmanlı üretim tekniği ile oda sıcaklığında kullanılabilecek süper iletken filmlerin oluşturulması ile süper iletken özelliklerine sahip malzeme geliştirilmesi için uygun gerekli yapılara sahip olduğu düşünülmektedir. Geçmişin basit fırınları ve buharlaştırıcıları, havaya maruz bırakmadan (vakum altında) bir dizi işlemin yapılmasına izin veren çok katmanlı ve özellikli paslanmaz çelik kreasyonları üretilebiliyordu. Endüstri, yapısal olarak küçük fakat performans olarak yüksek kapasitede optik sistemlerin sınırlarını zorlarken, istenen hassas ve ince ölçekli desenleri oluşturmak için kullanılan litografi makinelerinin maliyetleri çok yüksek olmaktadır [10-11]. Süreçlerin geliştirilmesi ve iyileştirilmesine yönelik kümülatif yatırım dünya genelinde şimdiye kadar yüz milyar doları aşmaktadır. Böylesine büyük bir maliyet ve teknik yatırım, bu zamanda geniş anlamda birçok yapı hakkında bilgi sahibi olmayı da sağlamıştır [10].

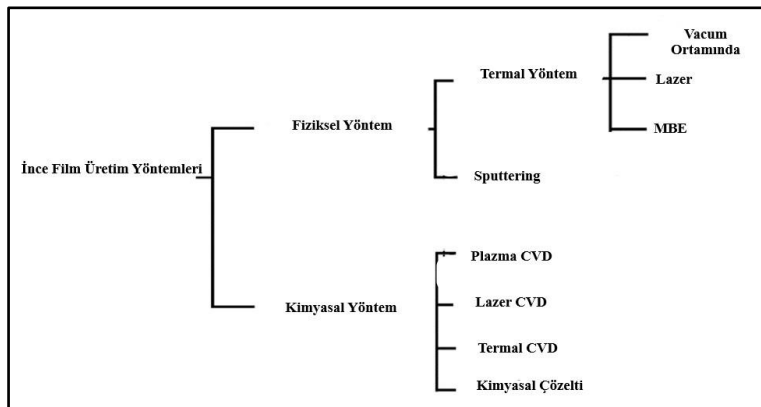
Bu bölümde yüzeyde biriktirme işlemleri hakkında fiziksel ve kimyasal biriktirme süreçleri konusunda bilgi verilmiştir. Fiziksel süreç, fiziksel buhar biriktirme (PVD) işlemlerinden; kimyasal işlemler ise kimyasal buhar biriktirme (CVD) işlemi ve kimyasal çözücü biriktirme işlemini olarak açıklanmaktadır. Bu bölümde, tipik fiziksel ve kimyasal buhar prosesleri anlatılmaktadır [12].

2.2.1. Fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemleri

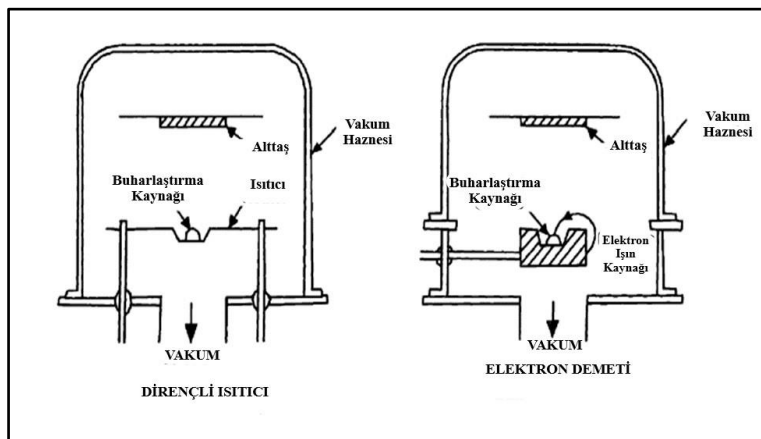
İnce filmlerin özellikleri kritik olarak nasıl yapıldıklarına bağlıdır. Çoğunlukla, ince filmler şunlardır kütle malzemelerin üretiminden çok farklı şekillerde monte edilir. İnce filmler genellikle atomik veya moleküler ölçekli fiziğe dayalı teknikler kullanılarak mevcut, kütle yüzeylerinde biriktirilir Fiziksel buhar birikimi (PVD) ince filmlerin atomların enerjisel yollarla bir katı veya sıvı ve daha sonra bu atomların yakındaki bir atomda birikmesi dayanır. PVD proseslerinin varyasyonları arasında termal buharlaşma, fiziksel püskürtme, lazer ablasyon ve ark bazlı emisyon bulunur. Fiziksel püskürtme birikiminde, biriken filmlerin kimyasal ve / veya yapısal yapısını geliştirmek için değişiklikler yapılmıştır. Bu değişiklikler reaktif püskürtme biriktirme, dengesiz magnetron, kolimasyonlu ve iyonize püskürtme içerir. PVD süreci iki kategoriye ayrılır; bunlar termal buharlaştırma ve püskürtme yöntemleridir [11,13].

Termal buharlaştırma işlemi

Termal buharlaştırma işlemi, 1×10^{-6} torr (1.3×10^{-4} Pa) altında bir vakum odasında kaynak malzemelerin buharlaştırılmasını ve buharlaştırılmış parçacıkların bir substrat üzerinde yoğunlaştırılmasını içerir. Termal buharlaştırma işlemine geleneksel olarak vakum biriktirme denir. Şekil 2.4' de iki tip termal buharlaştırma işlemi gösterilmektedir [12,13].



Şekil 2.4. İnce film biriktirme işlemleri [12].

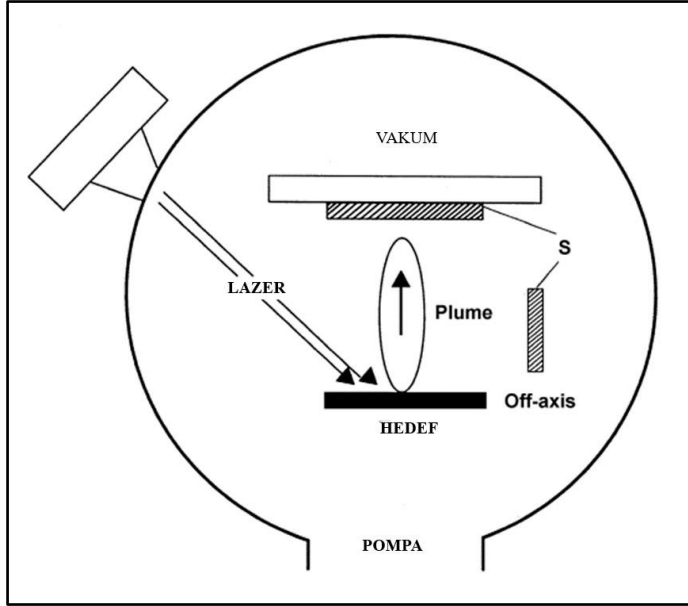


Şekil 2.5. Termal buharlaştırma işlemi: ES, buharlaşma kaynağı; S, substrat; H, Isıtıcı; EB, elektron ışını kaynağı [14].

Dirençli ısıtma en yaygın olarak ince filmlerin biriktirilmesi için kullanılır. Kaynak malzemeler, genellikle seramik kaplamalı veya kaplamasız W, Mo veya Ta gibi refrakter metallerden yapılmış dirençli şekilde ısıtılan bir filament veya tekne ile buharlaştırılır. Kuvars, grafit, alümina, berilya, boron-nitrit veya zirkonya potaları dolaylı ısıtma ile

kullanılır. Basit dirençli ısıtma, yüksek erime noktalı malzemeleri buharlaştıramadığından, refrakter metaller elektron ışını biriktirme yoluyla buharlaştırılır [14].

Darbeli lazer biriktirme (PLD) birçok nedenden dolayı çok yönlü bir tekniktir. Bu yöntemle enerji kaynağı odanın dışına yerleştirildiğinden, ortam gazının yanı sıra “ultra yüksek vakum” (UHV) kullanımı da mümkündür. Hedef ve substrat arasında bir stokiometri transferi ile birleştirildiğinde, bu, yüksek sıcaklıktaki süper iletkenler, oksitler, nitrürler, karbürler, yarı iletkenler, metaller ve hatta polimerler veya fullerenler gibi her türlü farklı malzemenin biriktirilmesine izin verir. Yüksek biriktirme oranları ile yetiştirilebilir. PLD işleminin darbeli doğası, karmaşık polimer-metal bileşiklerinin ve çok tabakaların hazırlanmasına bile izin verir. UHV'de, enerjik parçacıkların birikmesinden kaynaklanan implantasyon ve karışma etkileri, örneğin nanokristalin yüksek oranda aşırı doymuş katı çözeltiler ve amorf alaşımlar gibi metastabil fazların oluşumuna yol açar. İnert gaz atmosferindeki preparat, film özelliklerini (gerilme, doku, yansıtma, manyetik özellikler) ayarlamayı bile mümkün kılar. Biriken parçacıkların kinetik enerjisini değiştirerek. Bütün bunlar PLD'yi yüksek kaliteli ince filmlerin büyümesi için alternatif bir biriktirme tekniği haline getirir. Darbeli lazer biriktirme (PLD), alaşımların ve/veya bileşiklerin kontrollü bir şekilde biriktirilmesi için kullanılan gelişmiş bir termal işlemdir. Kimyasal bileşim. Lazer biriktirmede, KrF excimer lazer gibi yüksek güçlü darbeli bir lazer, bir kuvars pencere aracılığıyla kaynak malzemelerin hedefine ışınlanır. Hedef kaynak üzerindeki lazer gücünün enerji yoğunluğunu artırmak için bir kuvars mercek kullanılır. Yüzeyden kesilen veya buharlaştırılan atomlar, ince filmler oluşturmak için yakındaki numune yüzeylerinde toplanır. Tipik bir PLD sistemi Şekil 2.6'da gösterilmektedir. Hedef malzeme yerel olarak erime noktasına kadar ısıtılır, eritilir ve vakumda buharlaştırılır. Lazer darbesi ayrıca, ışıktan yayılan elektronlar da sağlayabilir. Bir plazma bulutu oluşturma hedefi ve buharlaşma mekanizması, işlem termal işlemi ve plazma işlemini içerdiğinden karmaşık olabilir. PLD, tasarımı basit olma avantajına sahiptir ve hedefin toz, sinterlenmiş pelet ve tek kristal gibi birçok formu vardır. Bununla birlikte, şu anda, işlem sınırlı bir tek tip biriktirme alanına sahiptir ve mikro boyutlu globüller veya parçacıklar hedeften dışarı atılır. Mikro boyutlu püskürtmelerin birikmesini önlemek için, alt tabakalar eksen dışı bir konuma yerleştirilir [15,16].

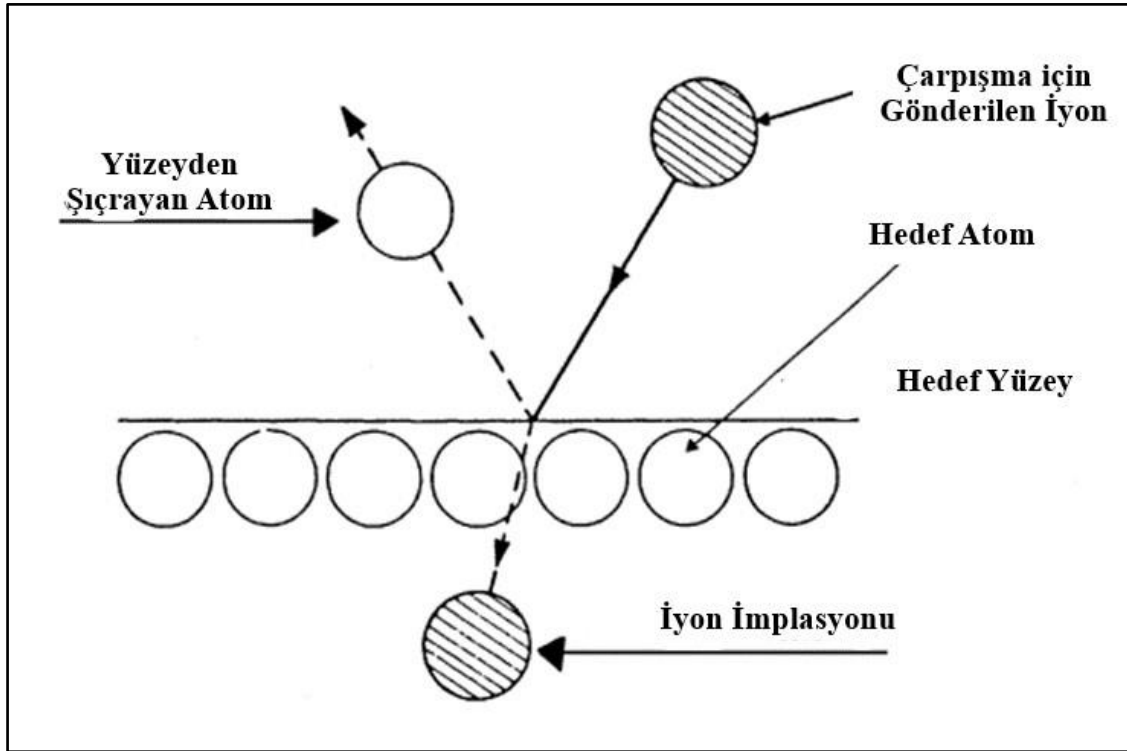


Şekil 2.6. Darbeli lazer biriktirme (PLD), kaynak materyali bir hedeften çıkarmak için bir lazer kullanır. Malzeme, ince filmler şeklinde alt tabakalar (S) üzerinde toplanır [14].

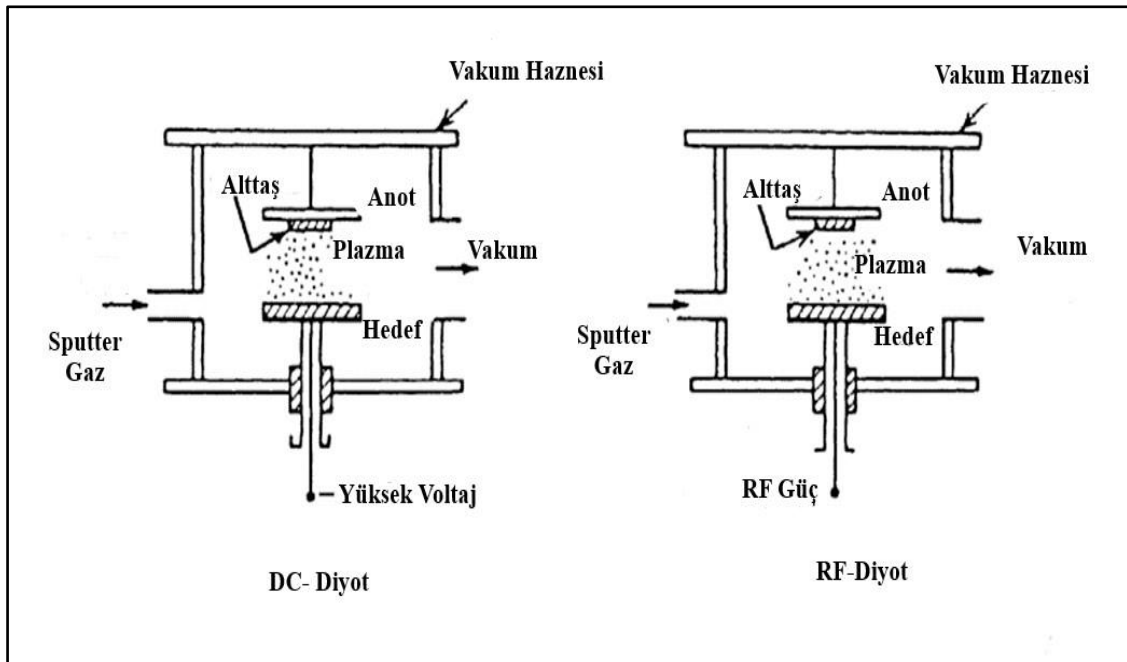
Moleküler Işın Epitaksi (MBE)

Moleküler Işın Epitaksi (MBE) işlemi en güvenilir olanıdır. Termal buharlaşmada biriktirme işlemi Şekil 2.7’de tipik bir MBE sistemini göstermektedir. Sistem, kaynak malzemelerin buharlaşma hızının yerinde bilgisayarlı bir işlemle kontrol edildiği kontrollü bir işlemdir. İnce alternatif GaAs ve GaAlAs katmanlarından oluşan insan yapımı süper örgü yapısı, başarılı bir şekilde biriktirilebilir [17]. Bu tür bir biriktirme işlemi, artık alaşımların ve bileşiklerin kontrollü biriktirilmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Sistem genellikle bir büyüme odası, analiz odası ve bir numune odasından oluşur. Tipik bir güncel MBE sistemi Şekil 2.7’de gösterilmektedir [18]. Şekil 2.7’de gösterilen MBE sistemi için bir buhar kaynağı da mevcuttur ve kaynağı olarak metal-organik bileşikler kullanılmaktadır [19].

gazı ile doldurulur. Işıma deşarjında üretilen Ar^+ iyonları, katot düşüşünde (kılıf) hızlanır ve hedefi püskürtür, bu da ince filmlerin substratlar üzerinde birikmesine neden olur. DC püskürtme sisteminde, ışımada deşarjı (akım akışı) metalik elektrotlar arasında korunur [14,23].



Şekil 2.8. Fiziksel püskürtme süreçleri [14].

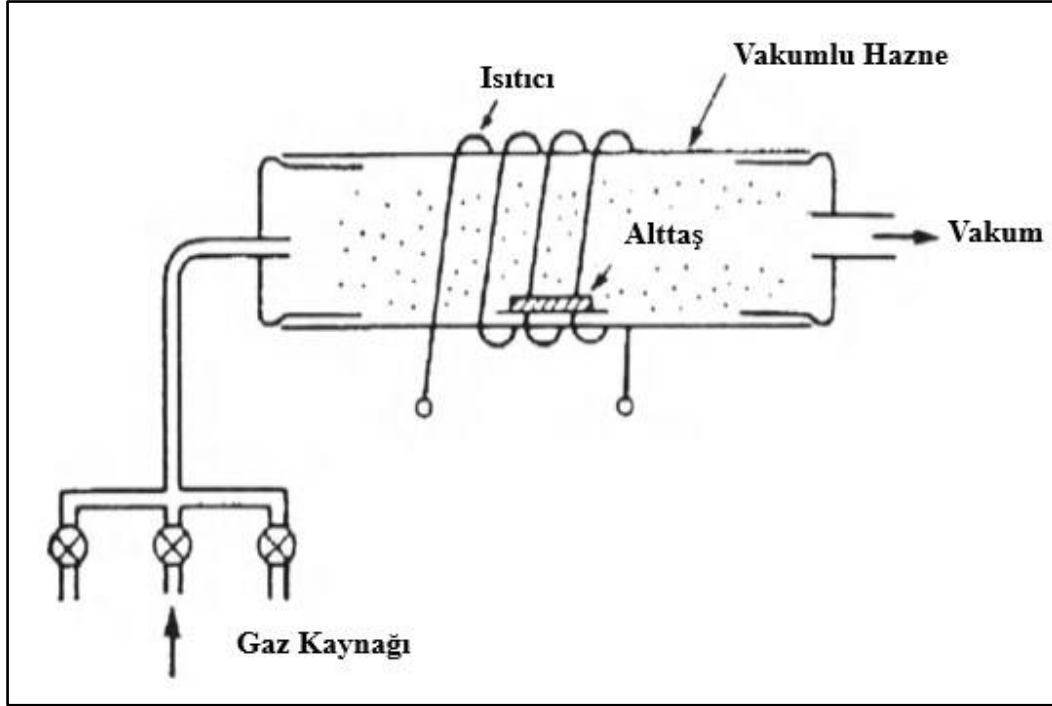


Şekil 2.9. Sputter biriktirme sistemleri [14].

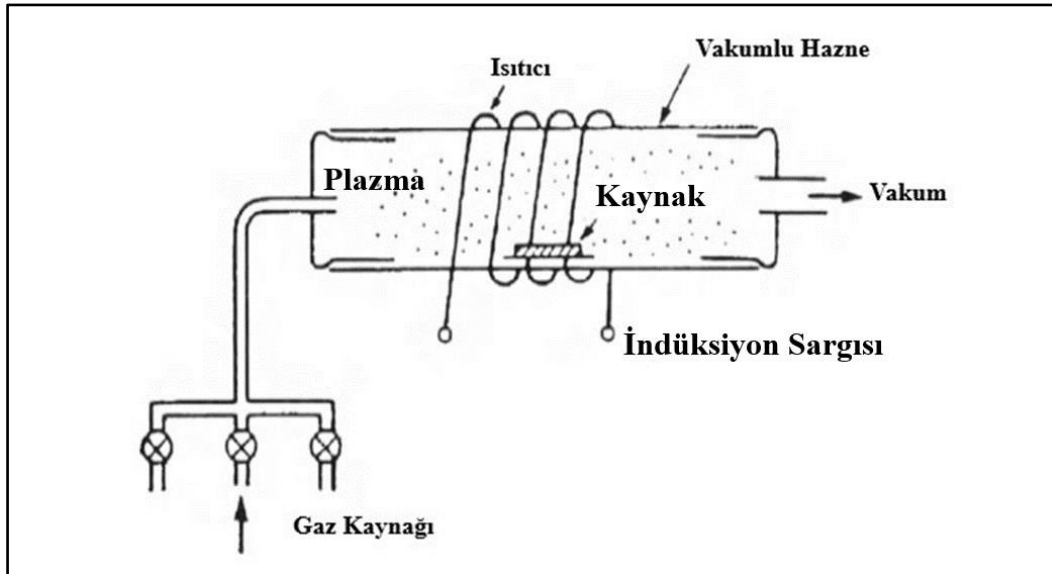
2.2.2. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemleri

Biriktirilecek maddenin uçucu bir bileşiği olduğunda buharlaştırılır ve buhar termal olarak atomlara veya moleküllere ayrıştırılır ve/veya alt tabaka üzerinde uçucu olmayan reaksiyon ürünleri vermek üzere alt tabaka yüzeyinde diğer gazlar, buharlar veya sıvılar ile reaksiyona girer, sürece termal kimyasal buhar biriktirme (CVD) denir. Çoğu CVD prosesi, birkaç torr ıla birkaç tor aralığında çalışır. CVD prosesleri için nispeten yüksek bir sıcaklık (1000°C'ye yakın) gereklidir. Düşük substrat sıcaklıklarında kimyasal reaksiyonun verimliliğini artırmak için birkaç CVD prosesi önerilmiştir [24]. CVD reaksiyonu normal olarak yüksek bir sıcaklıkta gerçekleşir. Bir fırının ısıtılması, genellikle RF indüksiyon veya yüksek yoğunluklu radyasyon ışımaları ile sağlanır. Plazma, mikrodalga, foto, lazer, RF ile CVD süreçleri hepsi ile üretimi geliştirilmiştir [25]. Bir CVD biriktirme sisteminin tipik bir yapısı Şekil 2.10'da gösterilmektedir.

Plazma aracılı büyüme süreçleri, plazma gibi geliştirilmiş kimyasal buhar birikimi (PECVD) kesin bir avantaj ve çok yüksek frekanslı PACVD hidrojen seyreltme ile birlikte cihaz kalitesinde malzemeler sağlayabilir [26]. Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PACVD) bunlardan biridir. Temel yapı Şekil 2.11'de gösterilmiştir [14]. PACVD sisteminde, plazmayı oluşturmak için reaktöre elektrik gücü verilir. Güç, odanın dışından bir endüksiyon bobini tarafından veya doğrudan diyot kızdırma deşarj elektrotları tarafından sağlanır. Genellikle çalışma basıncı 10 ıla 100 Pa aralığındadır. Plazmada, iyonlaşma derecesi tipik olarak sadece 10^{-4} tür, bu nedenle reaktördeki gaz çoğunlukla nötrlerden oluşur. İyonlar ve elektronlar nötrlerden geçer ve plazmadaki elektrik alanından enerji alır. Ortalama elektron enerjisi 2 ıla 8 eV'dir ve bu, 23.000 ıla 92.800 K elektron sıcaklıklarına karşılık gelir. Buna karşılık, ağır, çok daha hareketsiz iyonlar, elektrik alanından yeterli eşleşme enerjisini etkili bir şekilde alamazlar. Plazmadaki iyonlar, oda sıcaklığında nötr gaz moleküllerinden biraz daha yüksek enerji gösterir. Tipik olarak plazmadaki iyonların sıcaklığı 500 K civarındadır. Plazmadaki elektron sıcaklığı çok daha yüksek olduğundan gaz sıcaklığı elektronlar ve nötr gaz molekülleri arasında termal denge sağlanmaz. Bu, ışıma deşarjındaki plazmanın, yüksek sıcaklıktaki elektronları (yani, "sıcak elektronlar") ve oda sıcaklığındaki gaz moleküllerini içeren bir tür "soğuk plazma" olduğunu gösterir. Örneğin, son derece iletken bor katkılı ZnO ince filmleri plazma ile düşük sıcaklıkta (200 °C) biriktirme işlemi katkılama olarak düşük toksisiteli trietilboron (TEB) kullanılarak kimyasal buhar biriktirme (PACVD) yöntemidir [14,27].



Şekil 2.10. CVD Sistemi [14].

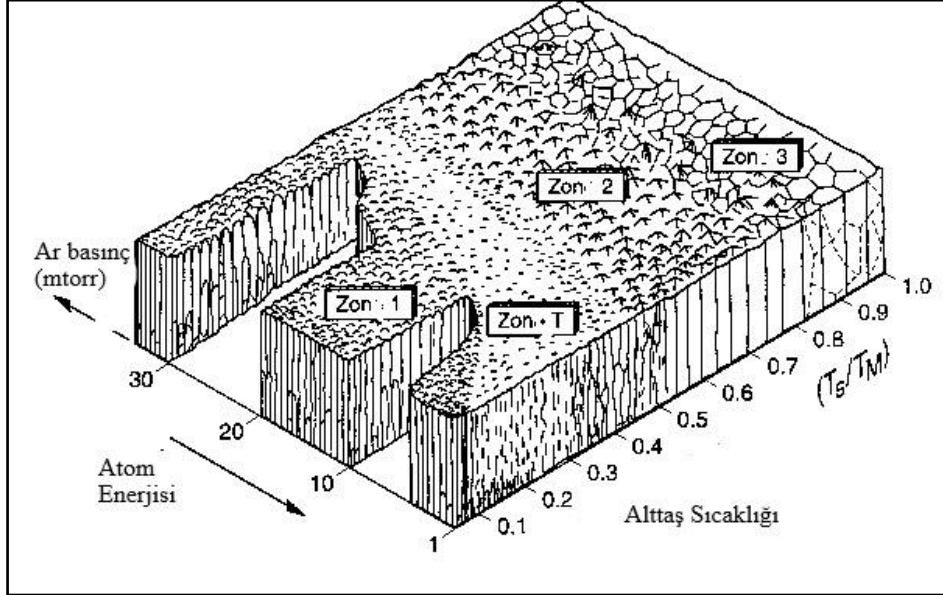


Şekil 2.11. PACVD Sistemi [14].

2.3. Thornton İnce Film Yapı Modeli

Thornton ince film yapı modeli iyonların kinetik enerjisi, alttaş sıcaklığı ve biriktirme hızı arasındaki özellikleri en iyi yorumlamak için kullanılan bir ince film yapı modelidir.

Kaplamanın yapısal düzeni, sıcaklık ve ortam basıncı arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde uygun olarak anlatılmaktadır.



Şekil 2.12. Thornton İnce Film Yapı Modeli [28].

ZON 1 ince film yapısında, ince film alttaş üzerinde büyüme yüzeye dik bir konumda, kesintisiz bir şekilde büyümektedir. Bu yapıda fiber şeklinde gözenekli bir yapı oluşmaktadır [28].

ZON T ince film yapısında yüzey difüzyonunun meydana geldiği sıcaklıklarda ince filmler yapısal olarak büyüme eğilimi olduğundan temel büyüme mekanizması kristal büyümesi olarak meydana gelmektedir.

ZON 2 ince film yapısında, ince film yapının oluşmasında etkili olan ana olay tane büyümesidir. İlk başta oluşan ince taneler, tane sınırı birbirinin üzerinden taşınımı sebebiyle gelişen büyüme kademelerinde adım adım ince film tanelerini parçalayarak birleşirler. Tane sınırının birbiri üzerinden taşınımına neden olan itici güç, birbirine yakın kristal yüzeylerin birbirine yönelme ilişkilerine bağlı olarak ortaya çıkan yüzey enerjileri ile tane sınırı enerjilerindeki farklılıktan kaynaklanmaktadır. Bu sebeple, ince film gelişimi tane büyümesi ile kendi eksenindeki düşük yüzey enerjisiyle bağlantılıdır. İstenilen özelliklere sahip ince filmlerde bu ZON ince filmlerdeki yapısal gelişmeleri gösteren sınır ZON'udur. Bu ince

film büyütme de ZON 2’de alttaş sıcaklığı yükseldikçe, tanelerin yüzey boyutları da genişlemektedir [29].

ZON 3 ince film yapısında yalnızca yabancı atom (emprüte) içeren ince filmlerde görülmektedir ve tane boyutları küresel yapıdan, eş eksenli mikrometre seviyelerinde boyuta sahip bir yapıya dönüşür. Bu ince film yapısında ana yapısal dönüşüm mekanizması, kaplama yönteminin sebep olduğu ince film içerisinde topaklanan yabancı atomlardan (emprütelerden) etkilenmektedir. Yabancı atom (empürite) katmanları, kristallerin büyümelerini yavaşlatıp durdurarak ince film yapısında yeni çekirdeklenmelere sebep olmaktadır. Böylece, düşük ve orta oranlarda yabancı atom (empürite) içeren ince film kaplamalar yüksek sıcaklıklarda kendine has eş eksenli bir yapıya dönüşecektir [28].

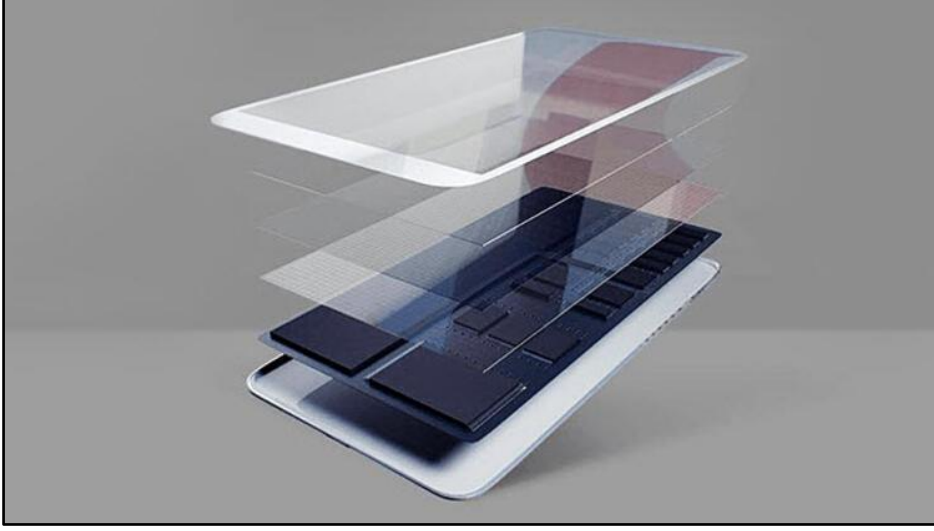
2.4. Malzeme ve Cihaz Hakkında Genel Bilgiler ve Özellikleri

2.4.1. Corning Gorilla Glass®

Düz ekranlı televizyonlar, akıllı telefonlar, bilgisayar ekranları Corning Gorilla Glass ®'ı her yerde kullanılmasının bir nedeni var. Bu ekranların son zamanlarda popülerliğinin artmasının nedeni aşınma ve çizilmeye karşı yüksek direnci, dayanıklılık ve üretiminde çevre dostu bazı özelliklerinin olması tercih edilme sebepleri arasındadır. İnce ve hafif olarak üretilen Corning Gorilla Glass® 'ı elektronik cihazlarda kullanılması onu etkinliğinin bir ticari bir başarı göstergesidir. 1962 Yılında üretilen Corning Gorilla Glass® önceleri uzay teknolojisinde kullanımı olmak üzere üretimi ile yapılmış ve kazanılan özellikleri sonucunda son yıllarda teknolojik olarak 2007 yılı sonrası cep telefonlarında kullanımı ile başlayan süreçte birçok teknolojik cihaz da yaygın kullanımı artmıştır. Corning Gorilla Glass® camı ilk başlarda kullanımı popüler olmasa da altın çağı olarak akıllı telefonlar için ve LCD ekranlar daha yakın zamanlarda gücü ve dayanıklılık nedeniyle kullanılır. Gorilla Glass şu anda gibi 20'den fazla büyük marka tarafından kullanılmaktadır.

Corning Gorilla Glass® birçok çalışma ve deney sonucunda dayanıklılığını artıracak özellikler üzerinde belirli bir sıcaklıkta ($\sim 600^0$ C) yapılan bir ısıtma işlemi sonucunda alkali alümina silikat cam üretimine göre daha esnek, çizilmeye ve darbeye dayanıklı bir cam yapısı elde edildiği ortaya çıkmıştır. Bu camların genel özelliği üretiminde difüzyon çekme yöntemi kullanılmakta ticari marka olduğundan potasyum tuz banyosunda 600°C de

yapılmaktadır. (Ticari bir ürün olan bu camın üretim yöntemi Firma tarafından açıklanmamakta sadece teknik detayların olduğu bilgiler bulunmaktadır)



Resim 2.1 Corning Gorilla Glass ® [30].

Corning Gorilla Glass® üç kat daha güçlü kimyasal olarak güçlendirilmiş versiyonları sıradan soda-kireç camının yarısı kalınlığında üretilebilmektedir. Birçok uygulamada kalınlık olarak ince olması sonucunda Corning Gorilla Glass ® fiziksel olarak mekanik direncinin yüksek olması, hafifliği, rahat kullanım kolaylığı ve daha uygun maliyetli üretilmesi, bununla birlikte nakliyesinin kolay olması ile teknolojik ürünlerde (TV ve telefonlarda) kullanımını yaygınlaştırmaktadır.

Gorilla Glass ile Corning'in füzyon çekme süreci, homojen dağılımlı bir şekilde üretimini sağlamaktadır. Bu cam bozulmamış bir yüzeye sahip ince levhalar ve optimum verim için ölçeklenebilir ve sayfa boyutlarına göre uyarlanabilir. İşlem sırasında Gorilla Glass kimyasal bir üretim sürecinden geçirilerek güçlendirme işlemi yapılmaktadır. Bu üretim yöntemi ile çizilmeye karşı dayanıklı benzersiz özelliği kazanması, istenilen şekil ve yerde kullanımı içinde uygun hale gelmektedir [31].

Gorilla Glass camlarda çizgisel aşındırma yöntemi ile üretimi de vardır; bu üretim yönteminde çizik kalınlıkları 0,5 ila 2 milimetre arasında değişebilmektedir. Fakat bu yöntem fazla tercih edilen bir yöntem değildir. Bazı özelliklerinin değişmesine veya kaybolmasına neden olabilmektedir [31].

2.4.2. Mikroskop camı

Seramik ürünlerin en başında gelen amorf yapısı ile kristal bir düzene sahip olmayan yapısal itibariyle kullanımı oldukça yaygın olan özellikle basma ve çekme kuvvetleri yüksek olan alümina ve silikat bir yapıya sahip olan camın kullanımı oldukça yaygındır.

Camlar ayrıca üstün optik özellikleri sayesinde sayılamayacak kadar pek çok alanda kullanılmaktadır. Ancak, kırılma ve ağır olması gibi olumsuz özellikleri yüzünden belli alan ve çalışmalar dışında kullanımı azalmaktadır.

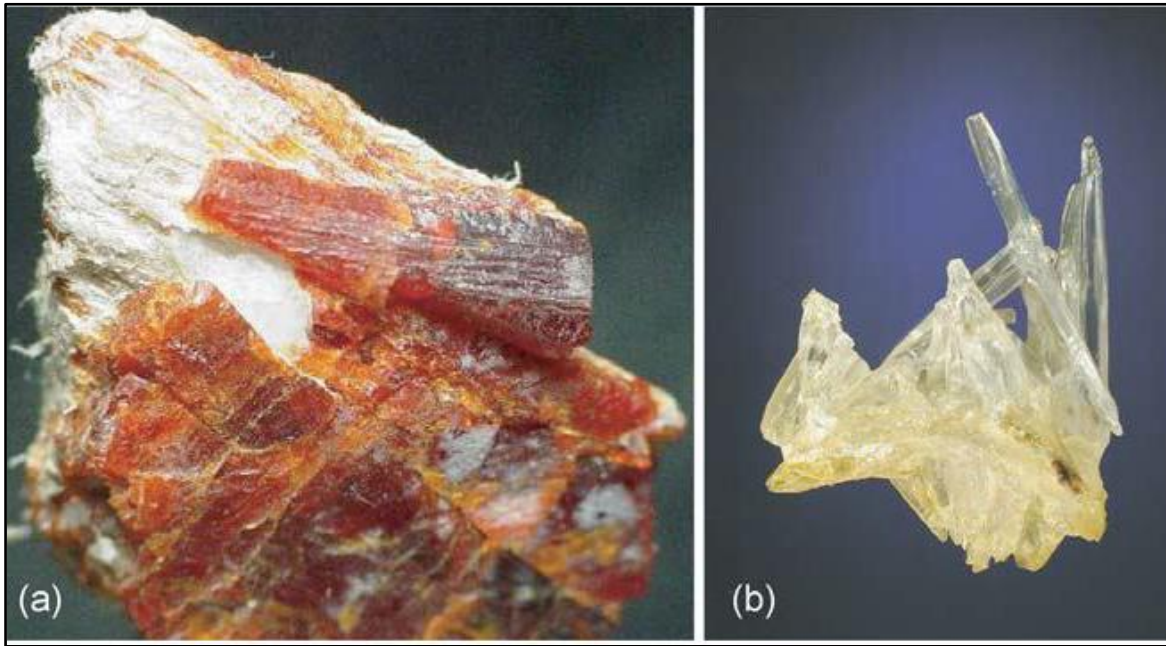
Mikroskop camlarının yüzey kalitesinin artırılması ve kolay işlenebilir özelliği yanında birçok çalışmada uygun alttaş olması sebebi ile tercih edilmektedir. Mikroskop camları özellikle ısı işlem kabiliyeti ile de mukavemet özelliğine sahip olduğundan ve üreticiler açısından ucuz üretim teknikleri ile elde edilmesinden dolayı da tercih edilmektedir. Camların elektrik iletkenlikleri düşük olması optik özelliklerinin yüksek olmasından dolayı birçok elektronik devre ve cihazlarda kullanılmaktadır.

Cam piyasada bulunan en saf ve doğal malzemelerden biridir. Özellikle yüksek sıcaklıkta işleme için potlar ve fırınlar yarı iletkenler; lamba zarfları için, elektrik dönüştürücüler ve yalıtkanlar için ve fiber optik, teleskop aynaları, lensler gibi optik bileşenler ve prizmalar için kullanılır. Bu kullanımlar, yüksek saflık, yüksek sıcaklık özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Düşük termal şok, düşük elektrik iletkenliği ve dielektrik kaybı, yüksek kimyasal dayanıklılık ve çok çeşitli yüksek optik şeffaflık göstermektedir. Camı eritmek için gereken yüksek sıcaklık (yaklaşık 2000°C) ve kullanılan kaplar ve güç cam üretimin maliyetini olumsuz etkilemektedir. Camın yüksek optik şeffaflık, radyasyona karşı direnç ve kolay şekillendirilebilirliği onu bunun için ideal kılmıştır. Ayrıca elektronik cihazlardaki bazı uygulamalarda üzerinde ince bir camsı silika tabakası oluşturmak üzere silisyumun oksidasyonu ile kararlı, yüksek dirençli bir yalıtkanlık sağlar [32].

Mikroskop Camları sıradan katkılı camlar gibi 900°C-1300°C arası değil yüksek SiO₂ yapısı yüzünden yaklaşık 1500°C-2000°C civarında üretilmekte bu da Camlarda yaygın olarak görülen 500 °C civarında yumuşamasından dolayı temperleme işlemini kolaylaştırmaktadır [32].

2.4.3. Çinko Oksit (ZnO) ince film

Çinko oksit, hegzagonal wurtzite yapısına sahip zincite minerali olarak bulunur. Zincite minerali 1810 yılında Bruce tarafından Franklin'de (New Jersey, ABD) keşfedilmiştir. New Jersey'deki zincite minerali ABD'deki en önemli çinko kaynaklarından biridir. Bunun dışında zincite minerali İtalya, Nambia, Polonya, İspanya ve Avusturalya'da bulunmaktadır. Zincite mineralinin rengi genelde manganez empürite sebebiyle kırmızı veya turuncudur [33].

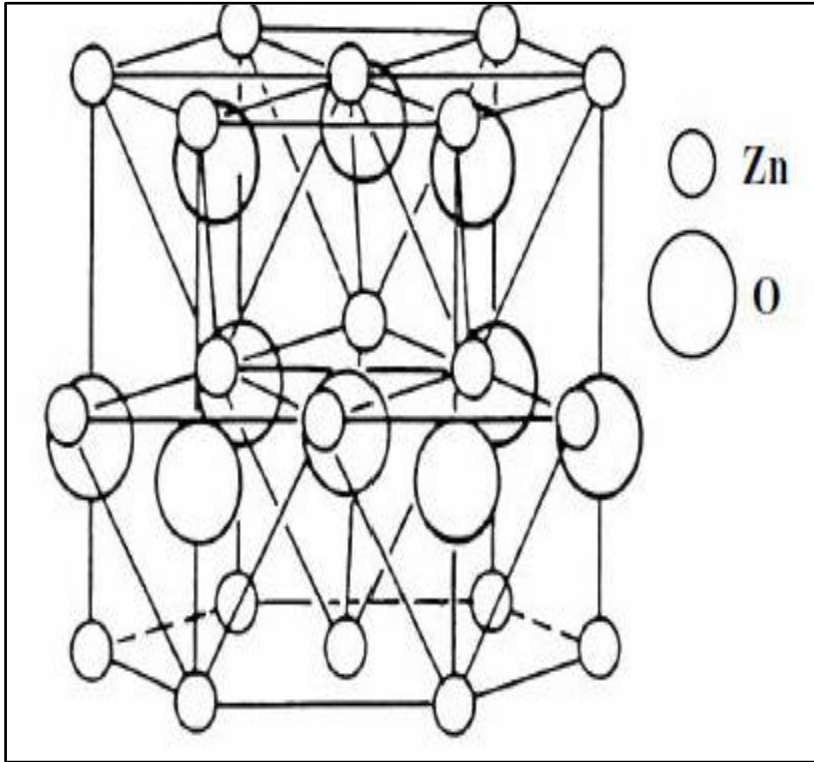


Resim 2.2. Zincite minerali ve sentetik çinko oksit (a) turuncu zincite minerali, (b) sentetik çinko oksit kristali [33].

ZnO, yer kabuğunda mineral olarak bulunan suda çözünmeyen beyaz bir toz halinde görünürlüğe sahip ekonomik olarak ucuz olan birçok seramik malzemenin katkı maddesi olarak kullanılan bir mineraldir. Toz, elektrik sanayinde, plastik, seramik, cam, çimento, kauçuk yağlayıcılar, boyalar, yapıştırıcılar, sızdırmazlık maddeleri ve contaları, pigmentler, gıdalar ve ilaçlar (ZnO besin kaynağı), piller dâhil olmak üzere sayısız malzeme ve ürüne katkı amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, ticari olarak kullanılan çoğu ZnO sentetik olarak üretilmekte piyasaya arz edilmektedir [34].

Çizelge 2.1. Hegzagonal ZnO Özellikleri [35].

Örgü sabitleri a_0, c_0 (T = 300 K)	0,32469 nm, 0,52069 nm
Yoğunluk	5,606 g/cm ³
Ergime noktası	2248 K
Dielektrik sabiti	8,66
Enerji boşluğu	3,37 eV
Taşıyıcı konsantrasyonu	<10 ⁶ cm ⁻³
Uyarım (aktivasyon) enerjisi	60 meV
Etkin elektron kütlesi	0,24
Elektron hareketliliği (T = 300 K)	200 cm ² /V.s
Etkin boşluk kütlesi	0,59
Boşluk hareketliliği (T = 300 K)	5 – 50 cm ² /V.s



Şekil 2.13. Würzit Kafes Yapısı [36].

ZnO'nun yapısı şu şekilde tanımlanabilir: dörtyüzlülerden oluşan alternatif düzlemlerin sayısı koordineli olarak O⁻² ve Zn⁺² atomlarının Şekil 2.13' de gösterildiği gibi c-ekseni sıralanmıştır. Çinko nanometre aralığında parçacık boyutundaki oksitler doğrusal olmayan güneş enerjisi dönüşümü için yaygın olarak kullanılır. Optik, kataliz, varistörler, pigmentler, gaz sensörleri, kozmetik Çinko oksit (ZnO), bir geniş bantlı, n-tipi yarı iletken aralıkta optik şeffaflığa sahip boşluk görünür. O hegzagonal wurtzite yapısında kristalleşir (zincite) $c = 5.205 \text{ Å}$, $a = 3.249 \text{ Å}$ olarak kafes parametreleri ölçülebilmektedir. Bu n-tipi yarı iletken

davranışı iyonlaşmadan kaynaklanır. Arayer pozisyonlarda fazla çinko atomları ve oksijen boşlukları bulunur. Yüzey kusurları metalin oksitler aktif kenar sayısını artırdıkça fotokatalitik aktivitelerinde önemli rol oynamaktadır [37].

ZnO yarıiletkeninin fotoelektrik, piezoelektrik ve termoelektrik özellikleri oldukça iyidir ve bu özelliklerinden dolayı birçok uygulamada kullanılır. Bu uygulamalar; gaz sensörleri, ince film transistörler, fotoelektrik cihazlar, optoelektronik cihazlar, güneş hücreleri, UV dedektörler, piezoelektrik güç çeviriciler, yüzey akustik devreleri, termoelektrik aygıtlar, pH sensörleri, biosensörler gibi uygulamalardır [38].

Elektriksel özellikleri

ZnO ince film yapıların elektriksel özellikleri, gelecek zamanda ince film üretim alanındaki uygulamalar için son derece önemlidir. Elektriksel geçirgenlik özellikleri ZnO'in üretim yöntemindeki fiziksel ürün yapısına bağlı olarak; örneğin, nanotel, nanoçubuk olmasına göre, farklı özellikleri ortaya koymaktadır. Yani ZnO elektriksel anlamda yalıtkanlıktan iletkenliğe kadar birçok farklı özellikler gösterebilen seramik esaslı bir malzemedir [34].

ZnO ince filmlerin iletkenliğini tespit etmek maksadı ile elektriksel özellikler üzerine birçok araştırma yapılmaktadır. Film hazırlamada kullanılan yöntemler, taşıyıcının sıcaklığı ve yapısı, büyütme oranı, film kalınlığı ilk kaplama da ısı işlem sıcaklığı, farklı katkı türü ve konsantrasyonu gibi kaplama parametreleri iletkenliği etkileyen faktörlerdir.

ZnO'in lineer olmayan akım-voltaj (I-V) özelliği ilk kez Matsuoka tarafından 1968 yılında bulunmuştur. Bu özellik değişen voltaj değerleri karşısında oluşan akım değerlerinin, yani ZnO direncinin değişmesi olarak açıklanmıştır. Varistör etkisi olarak isimlendirilen bu özelliğin keşfedilmesi ile günümüzde elektronik devreler, voltaj değişimlerine karşı ZnO içerikli varistörler sayesinde korunmaktadır [39].

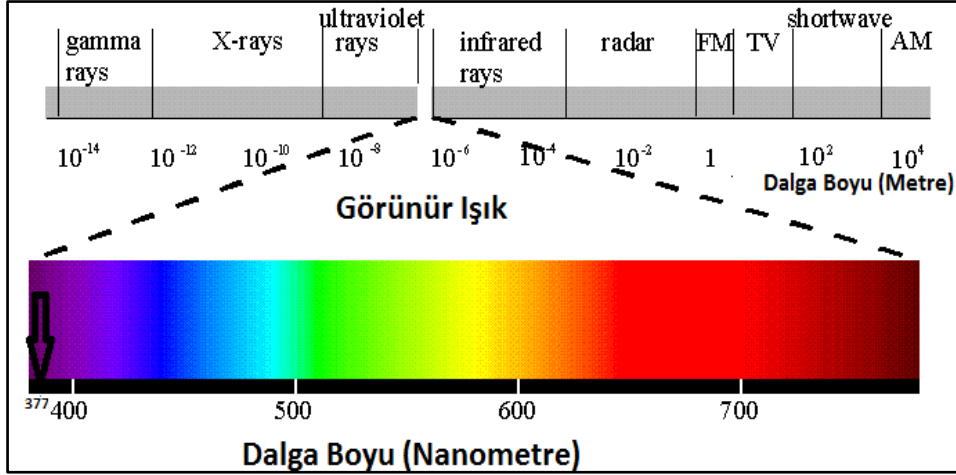
ZnO, geniş bir II–VI bileşik 3,35 eV'lik direkt bant genişliğinde yarı iletkenidir. Yarıiletken özellikleri sayesinde maviden ultraviyole ve yüksek güçlü elektronik cihazlara kadar kısa dalga boyu aralığında çalıştığından, ışık yayan cihazlarda kullanılır [40]. ZnO' in genel itibariyle anizotropik kristal yapısına sahip olması sonucunda yönlere bağlı elektriksel özellikleri de değişim göstermektedir. Kristalin elektriksel direnci iyonik bağlı a-yönünde 3

Ωcm olarak ölçülürken, kovalent bağlı c-yönünde $8.1 \Omega\text{cm}$ olarak ölçülmüştür [41]. ZnO ince filmler silindirik, ince, sütunlu kristal yapılarla güçlü (002) düzlemi tercih edilen yönelimleri görülmektedir, Zn'nin O'ya neredeyse 1: 1 stokiyometrik kimyasal oranı ve n-tipi taşıyıcı konsantrasyonları direnç aralığında olmaktadır [42].

Optik özellikler

Çinko oksit (ZnO), mükemmel optoelektronik özelliklere, geniş bant aralığına (3.36 eV), yüksek dielektrik sabitine, yüksek eksiton bağlanma enerjisine (60 meV) ve yüksek termal stabiliteye sahip n tipi bir yarı iletken ve saydam bir iletken oksittir [43]. İletken şeffaf ince filmlerin optik özellikleri; kaplama yöntemi, mikroyapı, saflık derecesi ve kaplama tekniğine önemli ölçüde bağlıdır. Şeffaf yarı iletken malzemeler genellikle elektriği iletirler. Optik özellik olarak ise seçici geçirgen tabaka olarak davranış gösterirler. Görünür ve ona yakın kızılötesi bölgede geçirgeni kızılötesi bölgede yansıtıcıdır [44]. 1-50 nm aralığında tane büyüklüğüne sahip ZnO kristalleri, absorpsiyon kenarının UV kayması ve kuantum etkisinin nedeni olduğu oda sıcaklığında güçlü fotoluminesans gibi optik özellikler gösterir ve yüksek yüzey alanı nedeniyle fotovoltaiik ve sensör performansı ZnO nanoyapıları nanopartiküller, nanotüpler, nanoteller ve ultra ince filmler olarak elde edilir [45].

ZnO'nin, 3,37 eV'luk bir bant aralığına ve 60 meV gibi GaN (25 meV) ile karşılaştırıldığında çok daha yüksek aktivasyon enerjisine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu sebeple ZnO, daha düşük enerji harcanarak etkili bir emisyon değeri elde edilebilmesi nedeniyle, mavi-morötesi ışık aralığında kullanılan fotonik malzemeler arasında önemli bir konuma sahiptir. Ayrıca bant aralığı nedeniyle güneşten gelen morötesi ışınlarını soğurma da çok uygun malzemelerden biridir. ZnO'nin bir diğer optik özelliği ise yüksek kırınım indisidir ($\sim 2,0$). Elmaştan sonra gelen en yüksek kırınım indisi ($\sim 2,41$) nedeniyle beyazlaştırıcı pigmentler ve kozmetik uygulamalarda, morötesi koruyucular içerisinde etkin bir kullanım alanı bulunmaktadır [46].



Şekil 2.14. Elektromanyetik spektrum [47].

Geniş bant aralığından dolayı elektromanyetik dalga spektrumunun mavi ve morötesi bölgesinde LED yapımı için uygun malzeme olarak kabul edilmektedir [38].

2.4.4. Atomik Katman Biriktirme (ALD) yöntemi ve çalışma prensibi

Atomik Katman Biriktirme üzerine ilk çalışma, 1960'larda Aleskovski ve çalışma arkadaşları tarafından Rusya'da gerçekleştirildi [48]. ALD alanı daha sonra 1970'lerde Suntola ve Fin işbirlikçileri tarafından benzersiz özelliklere sahip polikristal dielektrik ince filmlerin büyümesi için yeni bir teknik olarak daha da geliştirildi [49]. Prosesin özü, iki farklı reaktantın sırasıyla büyüme yüzeyine ayrı ayrı maruz bırakılması ve reaksiyonun, katı bir ince film ürünü oluşturmak üzere birinci bir reaktant tek tabakası ile bir ikinci reaktant arasında gerçekleşmesidir. Atomik Katman Epitaksi (ALE) adı Suntola tarafından seçilmiştir. Aslında bu çalışmanın sadece bir kısmı, öncelikle silikon ve GaAs gibi yarı iletkenler için epitaksiyel filmleri içeriyordu. Bu nedenle, bugün genellikle bu süreci tanımlamak için kullanılan terim Atomik Katman Biriktirme'dir (ALD). Suntola tarafından bildirilen orijinal çalışma, bir işlem patentinde sunuldu ve yüzeyin sırayla iki temel türe maruz bırakılmasıyla bir bileşik film oluşumunu anlattı [50]. Daha sonra, ikinci bir patentte Suntola, ilgilenilen elementleri içeren bileşiklerin kullanılmasını ve sırayla istenen katı ince filmi oluşturmak için ısıtılmış bir yüzeye maruz bırakılmasını önerdi. Katı filmi oluşturmak için kimyasal bir reaksiyon gerektiğinden, yüzey sıcaklığı bir sorun haline geldi ve bir "sıcaklık penceresi" kavramı geliştirildi. Son yıllarda, ALD'de bir araştırma artışı oldu. Son zamanlarda birkaç inceleme makalesi yayınlandı ve konuyla ilgili, özellikle AVS'nin

sponsorluğundaki yıllık ALD konferansları olmak üzere birçok konferans düzenlendi [51-56].

ALD film büyüme oranları, genel olarak, buharlaşma veya püskürtme olan PVD ile biriktirilen filmlerden önemli ölçüde daha düşüktür. Bununla birlikte, morfoloji ve konformalite gibi film özelliklerinin dikkatli kontrolünün istendiği durumlarda, ALD tercih edilen yöntem olabilir [36]. Spesifik olarak yarı iletken gofret kaplama ile ilgili olarak, şu anda tercih edilen püskürtme biriktirme şemaları, mikron altı boyutta yüksek en-boy oranlı yollara sahip gelişmiş cihaz nesilleri için tatmin edici bir aracılığıyla astar kaplama (Ti, TiN) sağlama yeteneklerinin sınırlarına ulaşmıştır. Bu uygulamada, uygunluk, film kalınlığı tekdüzeliği ve 100 Å'den daha az kalınlıkta film ihtiyacı PVD için ciddi sorunlardır. ALD, mikroelektronikte kapı dielektrik katmanlarının uygun bir şekilde biriktirilmesi ve metalizasyon için tohum katmanlarının elde edilmesi için tercih edilen bir yöntemdir. ALD tarafından nanolaminatlar olarak bilinen çok katmanlı ince filmleri büyütmek mümkündür. Yani, sırayla farklı malzemelerin alternatif katmanlarını biriktirerek film özelliklerini özelleştirebiliriz. Başka bir deyişle, “tasarımcı” filmler gerektiği gibi yatırılabilir. ALD tarafından bırakılan bazı ince film malzemelerinin kapsamlı olmayan bir listesi Çizelge 2.2 'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.2. ALD tarafından biriktirilen tipik ince filmlerin kapsamlı olmayan listesi [57].

Oksitler	Nitritler	Sülfidler	Yarı iletkenler	Elementler
Al ₂ O ₃	TiN	SrS	GaAs	Si
In ₂ O ₃	NbN	CaS	Si	Ge
ZrO ₂	TaN	BaS	InAs	Cu
HfO ₂	Ta ₃ N ₅		InP	Mo
Ta ₂ O ₅	MoN		GaP	W
SiO ₂	WN		InGaP	Ta
TiO ₂	BN			Ti
SnO ₂				Pt
Nb ₂ O ₅				Ru
ZnO				Ni

3. MALZEME VE METOT

3.1. Numunelerin Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan cam (mikroskop camı) ve Corning Gorilla Glass® camlar öncelikle 10mmx10mm boyutlarında hassas olarak kesilmiştir. Mikroskop ve Corning Gorilla Glass® alttaş olarak kullanılacak camların soda kireci ve alkali topraktan yapıldığından bileşimine ve sertliğine bağlı olarak Boron-Alüminosilikat içermesinden dolayı genel olarak fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri ile kırılma indeksi, optik geçirgenlik özellikleri farklılık göstermektedir. Corning Gorilla Glass®' ın birçok çeşidi bulunmaktadır; bu çeşitlerden biri olan Boron Alüminasilikat cam türü bu çalışmada kullanılmıştır. Bu özelliklerinde dolayı yapılacak ince film kaplamalarının alttaşlar üzerinde herhangi farklı bir yapıya maruz kalmaması için numuneler özellikle hassas olarak temizleme işlemine tabii tutulmuştur. Temizleme işlemindeki bu hassasiyet ince filmi kaplama işlemi sırasında herhangi bir empüritenin yüzeyde kalması farklı sonuçların elde edilmesini sağlayacağından dolayı bu işlem çok önem arz etmektedir.

Bu camlar, öncelikle “sabunlu saf su ile kaynatıldı” ve daha sonra sırasıyla deiyonize su ve özel olarak hazırlanmış yıkama çözeltisi (asidik olmayan) ile yıkanmıştır. Bu yüzeylerin temizlenmesi ultrasonik olarak ayrı ayrı yapılmıştır. Ardından birkaç kez daha deiyonize su ile yıkama işlemi yapılarak en son olarak da alkolden (Etil alkol) geçirilerek temizlenmiştir. Temizlenen cam alttaşlar daha sonra kullanılmak üzere hava almayacak üzeri toz olmaması maksadı ile uygun şekilde petri kaplarına yerleştirilmiştir.

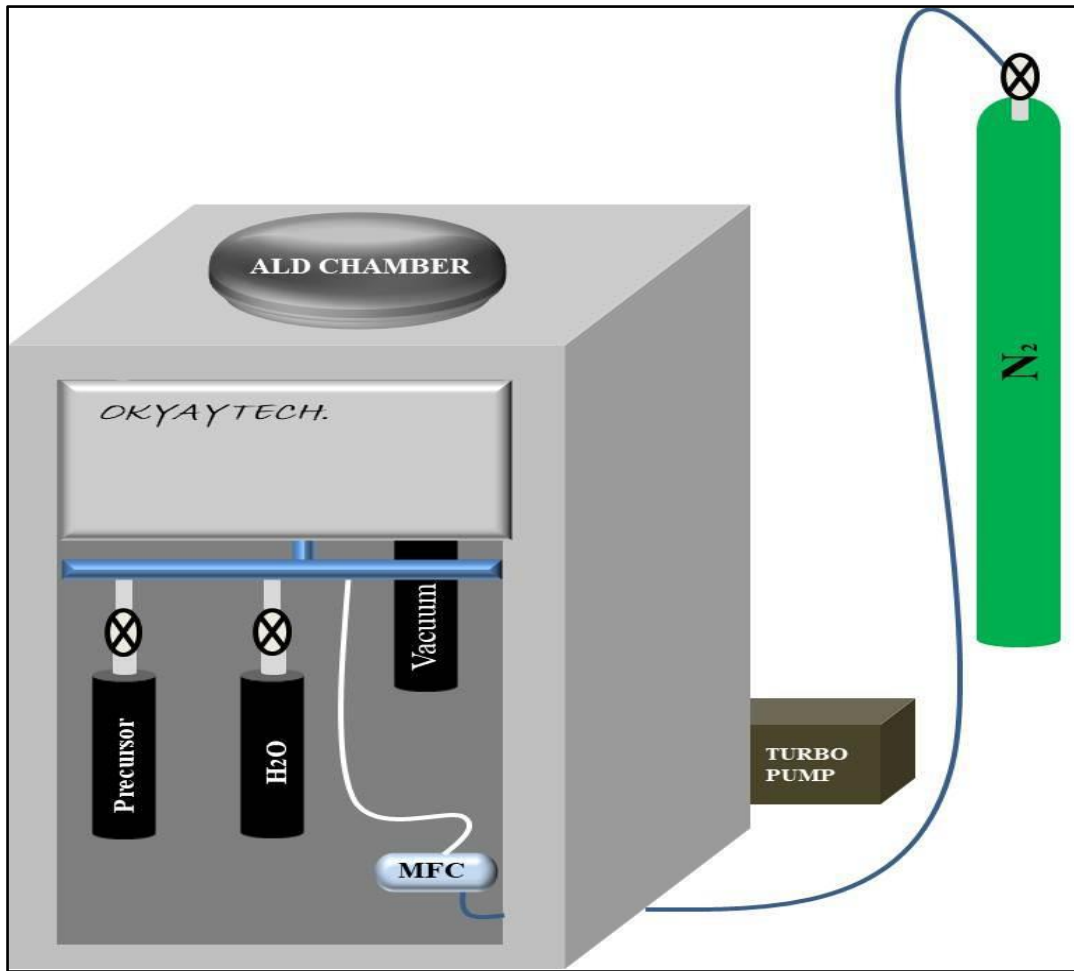
Bu çalışma için laboratuvarında kullanılacak olan ALD (Atomic Layers Deposition) cihazının silisyum zemin tabanı numuneler için hazırlanması maksadı ile yüzeylerinde herhangi bir başka işlemten artık olmaması için etil alkol çözeltisi ile temizlenmiştir ve ALD cihaz içi hava ile temizleme işlemi yapılmıştır.

ZnO ince filmin üretimi için Diethylzinc (DEZ, $Zn(C_2H_5)_2$) çözeltisi saf su (H_2O) kullanılarak hazırlandı. DEZ ile hazırlanmasının maksadı ise çözeltin uçucu gaz ile oluşturduğu bağın ALD cihazında ortamın sıcaklığı ile uzaklaşması sonucunda yüzeyde yoğunlaşmasına bağlı olarak ilk olarak çekirdeklenmelerin başlaması ile ince bir film tabakası oluşturması maksadı ile hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltinin

konsantrasyonunda özellikle çinkonun saf su da bulunan oksijen (O) ile oluşturacağı bağ dolayısıyla ince film kaplama işlemi için uygun basınç ve ortamda önem kazanmaktadır.

3.2. Deneyin Yapılışı

ALD ince yüzey kaplama için OKYAY TECH firmasına ait Şekil 3.1’te ALD cihazı kullanılmıştır. ALD cihazının önceden haznenin temizlenmesi gerektiğinden aseton ve deiyonize su ile cihaz içerisi 200°C (473 K) sıcaklıkta 20 dakika boyunca ısıtılmış ve hazne içerisindeki partikül ve artıkların temizlenmesi maksadı ile hazne içerisine N₂ (%99,999 saflıkta) hava verilerek temizlenmiştir.

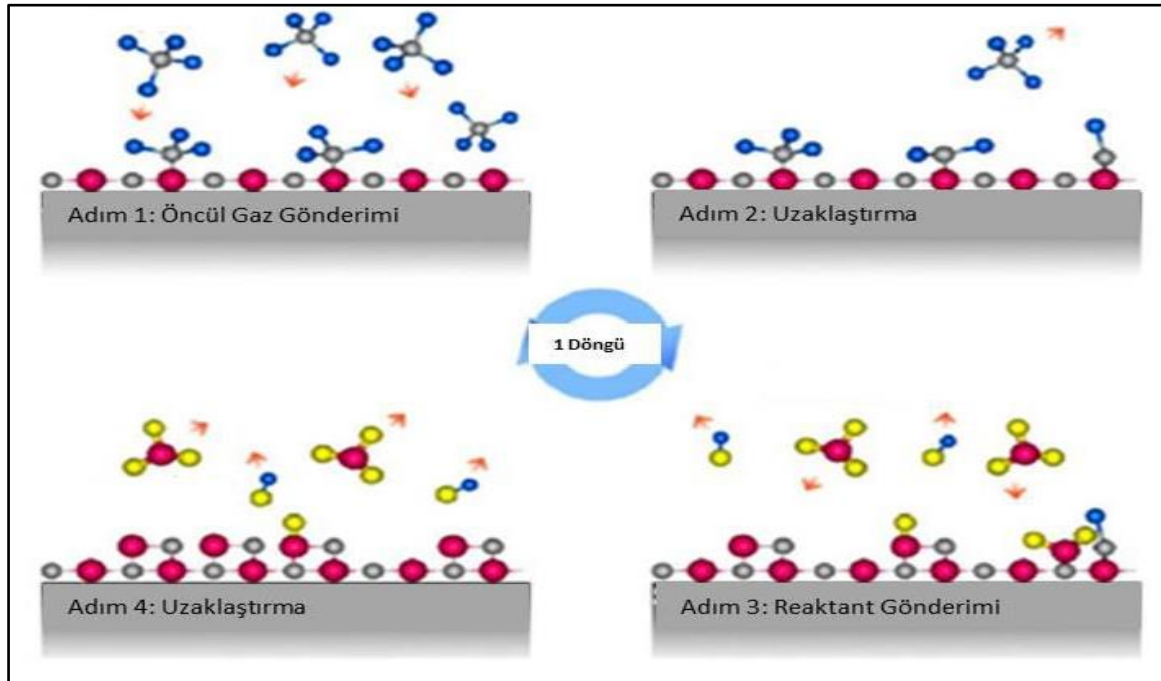


Şekil 3.1. OKYAY TECH ALD cihazı Şematik gösterimi [60].

ALD yönteminde sıralı işlemler Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) yöntemine diğer çalışmalara göre daha kolay bir sıralı yöntem uygulaması bulunmakta ve bu çalışmalar sonucunda belli sıralı bir sistem ile ince film kaplama işlemi yapılmaktadır. Sıralı

gönderimin yapılması ile CVD'den farklı olarak hazırlanan reaktantlar (çözelti, ortamdaki gaz) birbirleri ile etkileşime girmeden uygun sırada ihtiyaç duyulan kaplamayı meydana getirmektedir. Fazla reaktantlar ve diğer metan gibi yan ürünler ise ortama azot gazı gönderilmesi ile hazneden dışarı atılırlar. ALD yöntemi ile ince film üretiminde oksijen kaynağı olarak su (H_2O), ozon (O_3), oksijen ve bazı alkoller kullanılırken buna bağlı olarak azot (N_2) gazı ise taşıyıcı ve ortamdaki uzaklaştırıcı gaz olarak kullanılmaktadır. ALD ile film üretim/kaplama sürecine ait adımlar sırasıyla aşağıda verilmiştir ve Şekil 3.2'de şematik olarak gösterilmiştir [58, 59].

- 1) İlk kimyasal buharının sisteme sevk edilmesi ve yüzey fonksiyonel gruplarıyla reaksiyona girmesi
- 2) Kimyasal reaksiyonlar sonucunda reaksiyona katılmamış reaktifler ve gaz halindeki reaksiyon sonucu ortaya çıkan ürünlerin sistemden uzaklaştırılması
- 3) Reaktantların sisteme sevk edilmesi
- 4) Reaktantların ve yan ürünlerin sistemden ayrıştırılması şeklinde ALD sistemi bu dört (4) temel yapı sonucunda numunelerin üretimi tamamlanmıştır.



Şekil 3.2 ALD ile film üretim/kaplama sürecine ait adımları gösterir şema [39].

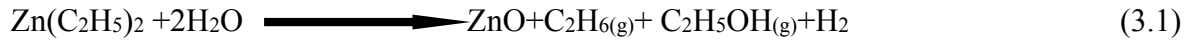
ALD cihazı haznesi içerisine numuneler yerleştirilmiş ve bu numunelerin kaplama işlemi için uygun reçete edilmiş Diethylzinc (DEZ, $Zn(C_2H_5)_2$) çözeltisi saf su (H_2O) kullanılarak

hazırlanmıştır. ALD cihazı yukarıda bahsedildiği gibi 200°C sıcaklıkta ayarlanan döngü hızı ile sisteme göndererek işleme başlanılmıştır. Bu döngülerde, işlem dizisi hem DEZ hem de H₂O için 0.015 s (saniye) ve sonrası olarak ayarlaması yapıldı, aralarda temizleme sırası, temizleme için 30s (saniye) olarak (yani 0.015 s ortama reaktant verilmesi-30 s temizlenmesi – 0.015s reaktant verilmesi -30 s temizlenmesi). İşlem sırasında azot gazı (N₂) akış hızı reaksiyon odasında 20 sccm (System Center Configuration Manager) olarak ayarlandı.

Çizelge 3.1. ZnO İnce Film İçin En Uygun Reçeteler

<i>Numune</i>	<i>Öncül Gönderim (ms)</i>	<i>Temizleme (s)</i>	<i>Reaktant Gönderimi (ms)</i>	<i>Temizleme (s)</i>
ZnO	15	30	15	30

İnce film kaplaması için kullanılan Diethylzinc (DEZ, Zn(C₂H₅)₂) çözeltisi formülü reaksiyona gireceği su içerisindeki oksijen ile ortamda oluşan uçucu gazlar ve hidrojen ortamdan uzaklaştırma işlemi N₂ ile yapılmıştır.



Formüle uygun şekilde hazırlanan reçete ALD cihazında ince film üretimi sırasında Corning Gorilla Glass® ve cam yüzeylere uygulanması sonrasında Laboratuvarında bulunan Box tipi ısıtıl işlem fırınında (max 1400 °C, SFL MFC 1197) mikroskop camı üzeri ince film kaplamalar fırın içi sıcaklığı 200 °C den çıktıktan sonra 300°C ,400°C, 500°C ve 600°C sıcaklıklarda tavlama işlemi 5 dakika boyunca yapılmış ve hızlı soğutma ile ortam sıcaklığında temperlenmiştir; aynı şekilde Corning Gorilla Glass® camlar ise 200 °C ALD cihazından çıkmasından sonra sırasıyla 300°C, 400°C, 500°C ve 600°C sıcaklıklarda 5 dakika tavlama işlemi yapılarak yine ortam sıcaklığında hızlı soğutma uygulanarak temperleme işlemi yapılmıştır.

ALD cihazında yapılan ince film üretim tekniğine uygun olarak 10mmx10mm ölçeğinde olan numunelerin ince film kaplamaları bitmesine müteakip Heraeus Marka (max 1150 °C) Box Tipi ısıtıl işlem fırınında tavlama işlemi ile birlikte temperleme işlemleri bitirilmiştir.



Şekil 3.3. Heraeus Box Tipi Temper Fırını

3.3. Numunelerin İncelenmesi

Numunelerin incelenmesi Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) ve EDS incelemeleri Yıldırım Beyazıt Üniversitesi Merkez Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (AYBÜ MERLAB) bulunan çözünürlüğü 1,20 nm (30kV) - 3,00 nm (1 kV) ,büyütmesi 30X - 1.500.000X gerilimi (Voltajı) 0.5 - 30 kV, İkincil elektron detektörü ile topolojik ve morfolojik bilgi, 3D görüntü ,5 segmentli Backscattered elektron detektörü ile atomik kompozisyon bilgisi ve Z kontrast , Ultra Değişken Basınç Detektörü ile Düşük basınçta, özellikle iletken olmayan numunelerin (polimer, seramik, vb.) görüntülenmesi yapan buna ilave olarak EDS Detektörü (Oxford X-MaxN 80 model, 80mm² detektör alanına sahip EDS detektörü) ile analiz yapabilen HITACHI SU5000 FE-SEM cihazı kullanılmıştır



Resim 3.1. HITACHI SU5000 FE-SEM

Numunelerin yüzey görüntülemeleri ve iletkenlik ölçümü için ve AYBÜ MERLAB'da bu merkezde bulunan LEICA ACE 200 kaplama cihazı ile altın kaplama yapılarak SEM incelemesi yapılmıştır.



Resim 3.2. Leica Ace 200 Kaplama Cihazı

Optik geçirgenlik $T(k)$ spektrumları Gazi Üniversitesi Fotonik Araştırma Merkezi Laboratuvarında bulunan Shimadzu UV-Görünür model 2600 spektrofotometre cihazı ile

400-1100 nm dalga boyu aralığında ince film numuneleri optik bant aralığı enerji değerleri ZnO filmleri için hesaplanmıştır.



Resim 3.3. Shimadzu UV 2600 Spektrometre Cihazı

ZnO filmlerinin kristal yapıları Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvarında bulunan BRUKER marka cihaz kullanılarak XRD (X Işını Difraktometresi) ile $\text{CuK}\alpha$ ($1.5418 \text{ \AA}$) radyasyonlu ölçüm koşulları 40 kV ve 40 mA, tarama açısı 2θ ile 20° den 70° 'e karakterize edildi. ZnO ince filmin kristalografik yapı hakkında kristalit boyutu (D), kayma yoğunluğu (d) ve ZnO filmlerinin mikro gerilim değerleri ($\langle\epsilon\rangle$) matematiksel hesaplamalar ile elde edildi.

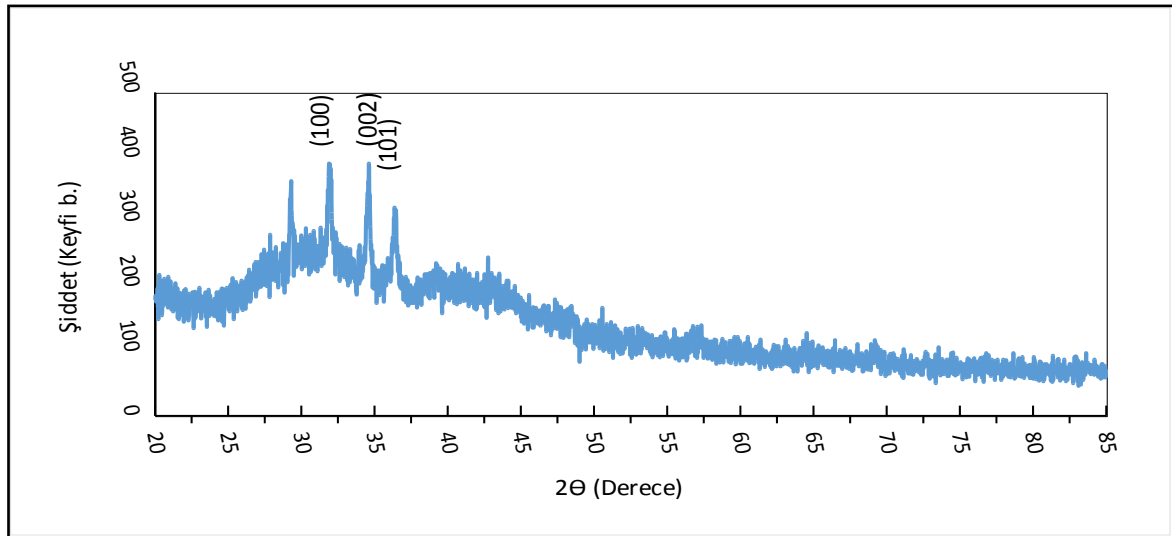


Resim 3.4. Bruker marka D8 XRD Cihazı

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. XRD (X-Işınları Difrakyonu) İncelemesi ve Sonuçları

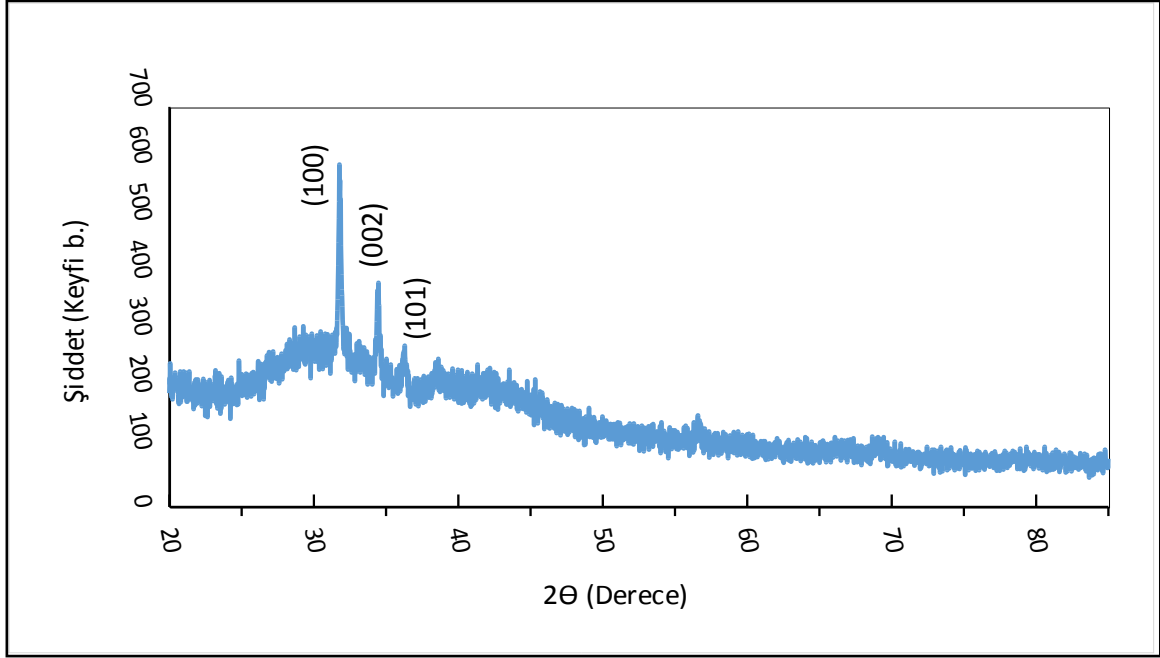
XRD incelemesi ile temperlenen alttaş türüne ve ZnO filmlerine göre yapısal değişiklikleri, (cam ve Corning Gorilla Glass®) bir fonksiyonu olarak yapıldı. Cam ve Corning Glass alttaşlarında büyütülen ZnO filmleri bunların örnek grafiklerini ve XRD modellerini göstermektedir. Tüm yapıların ZnO filmlerin polikristal yapısı farklı çeşitli düzlemler ve yoğunluklar boyunca yönelimleri ile bu düzlemlerin (100), (002), (101), (110) ve (201) olduğunu gösterir. ZnO polikristalin yapıları ve wurtzite yapısı (Zincite, ICDD: 36-1451). XRD cam alttaş (Corning Gorilla Glass® ve mikroskop camı) yüzeylerde büyütülen ZnO filmlerinin desenleri şekillerde de görüleceği üzere keskin bir kırınım zirvesine ulaştığı ve kristalin yapısı hakkında bilgi verdiği görülecektir. Özellikle kırınım zirvesinin tavlama ile birlikte yapısal bir düzen içerisine girdiği ve (002) düzleminin tavlama ile (100) düzleminde daha aşağıda ve yatay seyre döndüğü görülecektir.



Şekil 4.1. Mikroskop Camı üzeri ZnO ince filminin 300°C de XRD görüntüsü

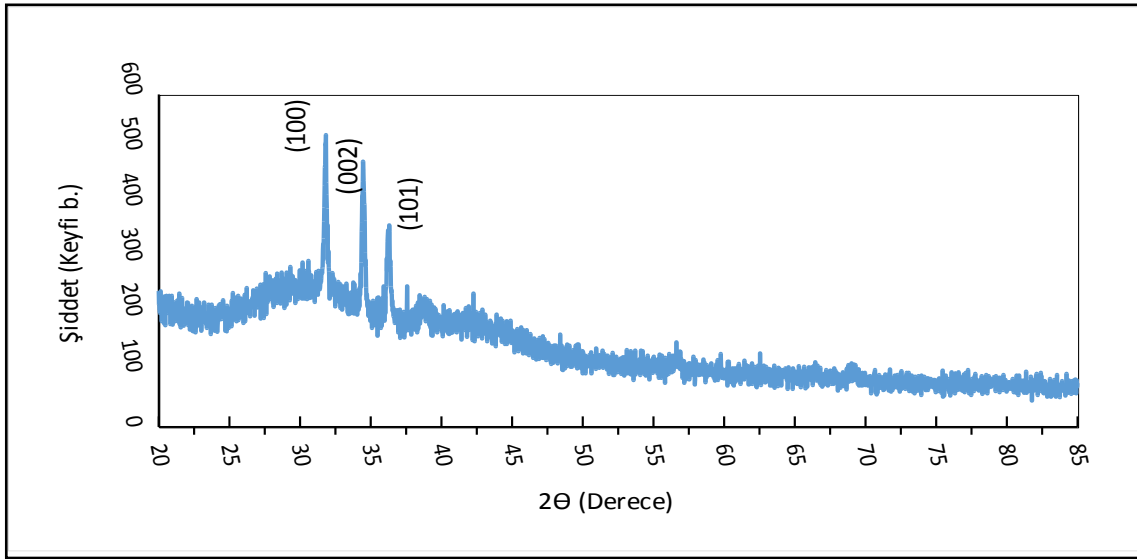
Mikroskop Cam alttaş üzerindeki ZnO ince filminin 300°C de temperlenmesi sonucu elde edilen XRD grafiğinde keskin şekilde düzlem kayması ile (100) düzleminde bir keskin kırınım elde edildiği diğer (002) ile (101) düzlemlerinin ise (100) düzlemine yakın ve hemen hemen eşitlenmeye çalıştığı olduğu görülecektir. (002) düzlemindeki yansıma yapıdaki etkisini önemli ölçüde kaybederken (100) düzleminin ise yüksek kırınım elde edilmesi, ALD

işlemden sonra bu tavlama işlemine alınmadan önce (002) yüksek bir kırınıma sahip olduğu tespit edilmiş bu yeni ana zirve artışının başlangıcı ve yoğunluğu artan tavlama sıcaklığı yoluyla; ZnO ince filminde yapısal değişikliğin olduğunu göstermektedir.



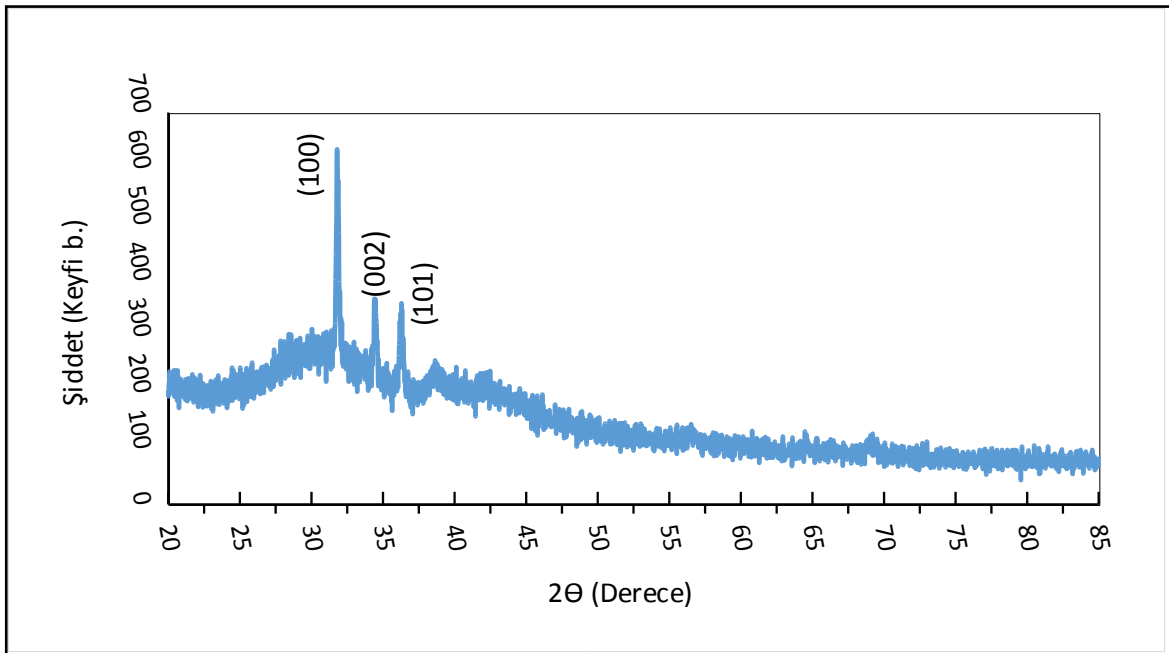
Şekil 4.2. Mikroskop Camı üzeri ZnO ince filminin 400°C de XRD görüntüsü

Mikroskop Cam alttaş üzerindeki ZnO ince filminin 400°C de temperlenmesi sonucu elde edilen XRD grafiğinde ise tavlama sıcaklığı 400°C ince film düzlemlerinde ise sıcaklık ve soğutma ile meydana gelen keskinleşmenin başladığı ve (100) düzleminin yapısal olarak değişikliğinin daha belirginleştiği ve yapının düzlemlerindeki kırınımın da değiştiği net olarak görülecektir.



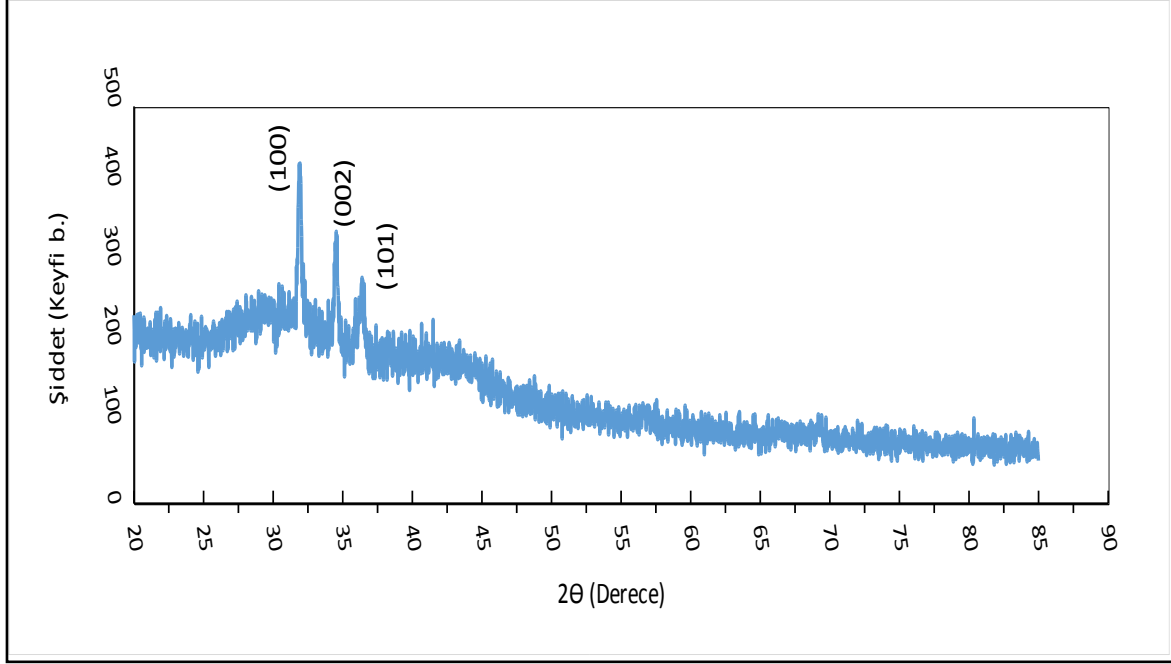
Şekil 4.3. Mikroskop Camı üzeri ZnO ince filminin 500°C de XRD görüntüsü

Mikroskop Cam alttaş üzerindeki ZnO ince filminin 500°C de temperlenmesi sonucu elde edilen XRD grafiği görüntüsünde yer alan 34,30 °A açısı ile ölçümünde (100) düzleminin pikinin aynı kaldığı yapısal değişimin 400°C'den farklı olarak (002) düzleminin (100) düzlemine yaklaştığı ve bu durumun ZnO ince filminin 300°C 'deki yapısal haline dönemeye çalıştığı olarak yorumlanabilir.



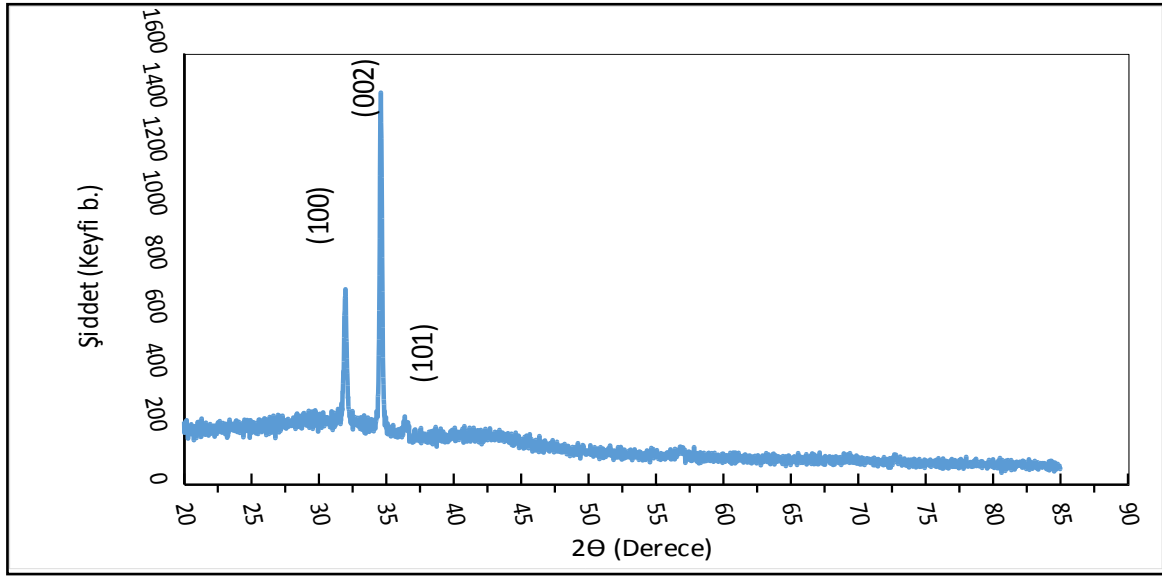
Şekil 4.4. Mikroskop Camı üzeri ZnO ince filminin 600°C de XRD görüntüsü

Mikroskop Camı üzerine ZnO ince filminin 600°C'de tavlanması sonucunda 33,20 °A açı ile gelen ışınların ölçümü ile (100) düzleminin çok yüksek bir kırınım yaparak diğer düzlemlerden tamamen ayrıldığı ve bu numune de aynı 400°C 'deki gibi yapısal dönüşümün olduğunu göstermekte ve diğer düzlemlerin ise gerilediği görülmektedir.



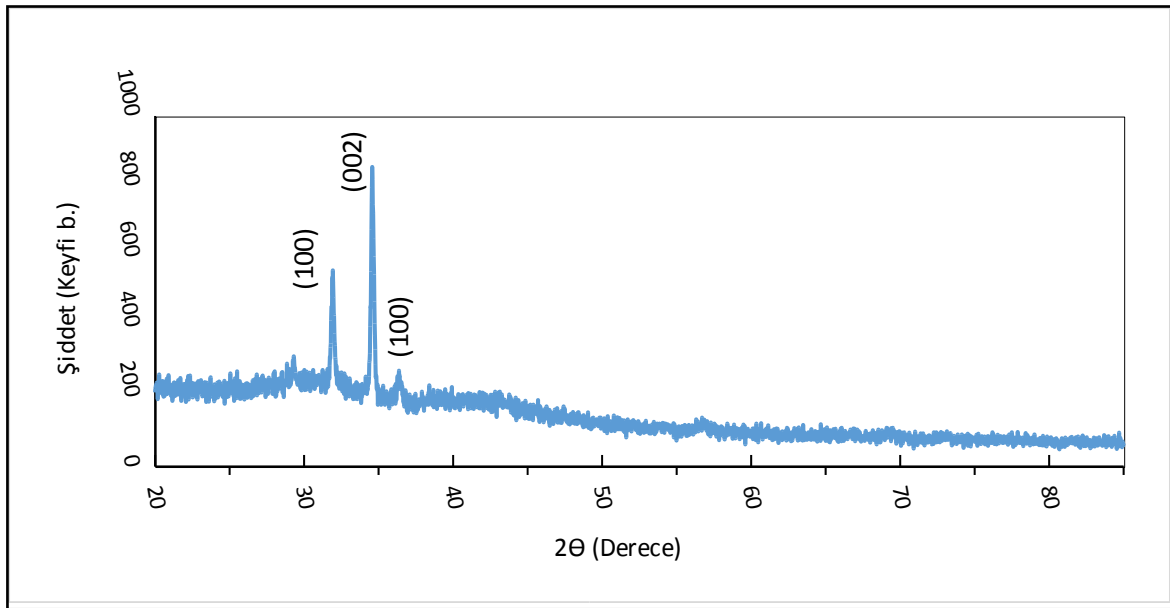
Şekil 4.5. Corning Gorilla Glass® üzeri ZnO ince filminin 300°C de XRD görüntüsü

Corning Gorilla Glass® üzeri ZnO ince film kaplamasının ALD yöntemi ile kaplama işlemi sonrası XRD ölçümünde (100) düzleminin yapısal olarak yüksek kırınım elde edildiği bu düzlemin 300°C de ise devam ettiği ve yapısal bir dönüşüme uğramadığı (002) düzleminin ise (100) düzlemine doğru yaklaştığı görülmektedir.



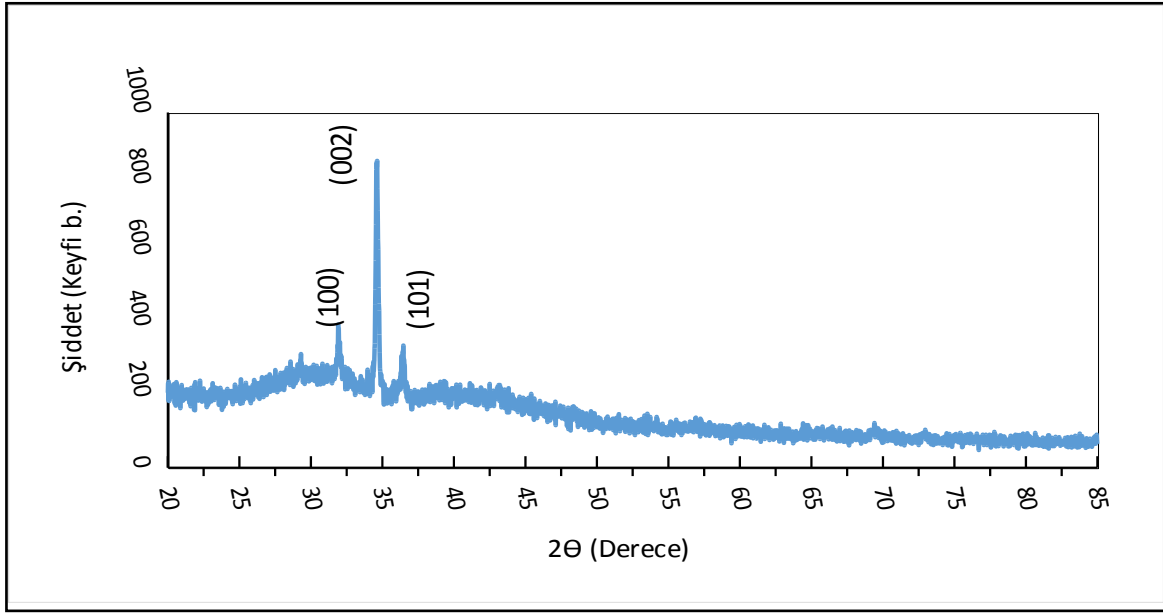
Şekil 4.6. Corning Gorilla Glass® üzeri ZnO ince filminin 400°C de XRD görüntüsü

Corning Gorilla Glass® üzeri ZnO ince filminin 400°C de XRD görüntüsünde şaşırtıcı bir şekilde, ZnO filminin tavlama sıcaklıklarında önemli ana (100) kırınım sinyallerinin düşmesi (100) kırınım düzlemleri, 400°C 'de (002) sinyalleri ile değiştiği Şekil 4.6'da görüldüğü gibi, dar tam genişlikte yarı maksimum gibi parametreler (FWHM) değerleri ve daha yoğun kırınım (002) düzleminde tavlama sıcaklığının yapısal değişimleri (iyileştirmeleri) ile sonuçlandığı görülmüştür.



Şekil 4.7. Corning Gorilla Glass® üzeri ZnO ince filminin 500°C de XRD görüntüsü

Corning Gorilla Glass® üzeri ZnO ince filminin 500°C de XRD görüntüsünde ise 400°Cden sonraki değişimin devam ettiği ZnO filmleri, artan kristallik seviyesi ve azalan dislokasyonlar 500°C yapılan temperleme işlemi ile bir artış meydana getirdiği ve ZnO ince filmdeki yönelimin değişmesiyle ilgili olarak (100)'den (002)'ye kırınım düzlemi ve artan bu düzlemin kristalleşme seviyesi artmaktadır. Ayrıca azalan dislokasyon değerleri bu durumu kanıtlamaktadır.



Şekil 4.8. Corning Gorilla Glass® üzeri ZnO ince filminin 600°C de XRD görüntüsü

Corning Gorilla Glass® üzeri ZnO ince filminin 600°C ye kadar büyüme yönelimini tavlamanın etkisiyle değişmekte, mikrogerilme değeri bu sıcaklıktaki temperleme işlemine kadar artan bir eğim gösterirken ZnO ince filmi bu sıcaklıkta yapılan temperleme işleminden sonra (002) düzleminde azalma başladığı kristallik halinin ZnO filmlerinin makro gerilim değerleri Corning cam yüzeylerde büyütülen en düşük kristalleşmenin gerçekleştiği (100) ve (002) düzlemleri için değerleri daha iyi çıkmıştır. Ek olarak, sıkıştırılmış veya kristalleşmeye bağlı olarak genişletilmiş kafes düzlemleri seviye ve tercih edilen kristal oryantasyonu tavlamanın etkisi mikro gerilimler negatif ve/veya pozitif değerlerini göstermektedir.

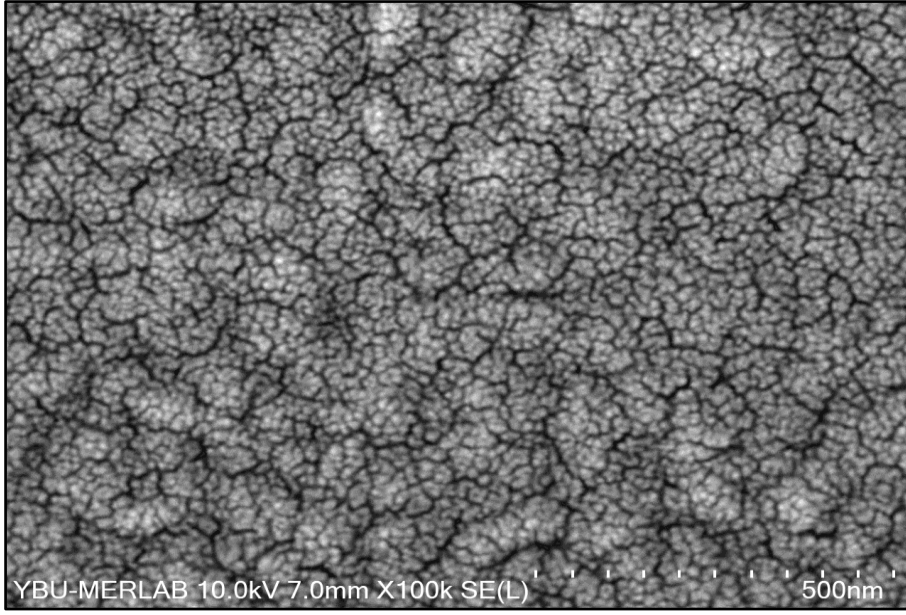
İki farklı alttaş üzerinde büyütülen ZnO ince filmlerinin kristal kafes ve düzlem yapıları alttaşlar ile birlikte temperleme işlemi uygulanmış olan ZnO ince film yapılarında sıcaklıklara bağlı olarak farklı düzlemsel özellikler kazandırdığı fakat Alttaş olarak

mikroskop camı kullanılan ZnO ince filminin elde edilen XRD grafiklerinde ilk başta (002) düzlemi ile (100) düzlemi aynı yatayda iken 400°C, 500°C, 600°C temperleme sıcaklıkları ile (100) düzleminde yüksek bir kırınım noktası elde edilmiş bu sıcaklıklarda yapılan işlemde (100) düzlemini koruduğu da gözlenmiştir. Corning Gorilla Glass® alttaş kullanımında ise 300°C'de (100) ve (002) düzlemleri birbirine yakın yatay doğrultuda iken 400°C, 500°C temperleme sıcaklıklarında ise kristal yapı oluşumu (002) düzleminde yüksek kırınım ile elde edildiği görülmüştür fakat aynı durum 600°C temperleme sıcaklığı için geçerli olmadığı (100) düzleminin kırınım piki tekrar yükselmeye başladığı bunda kristal yapının dislokasyon oluşumunun gerçekleştiği şekilde gözlenmiştir. Bu sıcaklıkta (002) düzleminin ise durumunu da muhafaza etmeye yönelik bir direnç gösterdiği de tespit edilmiştir.

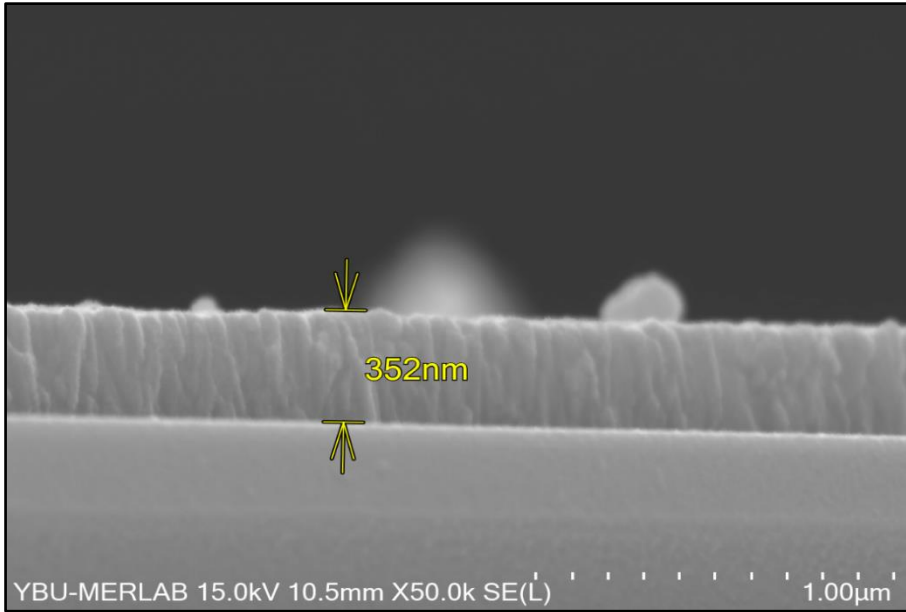
Sonuç olarak daha önceki yapılan çalışmalar ile karşılaştırılmış ve çalışmaların sonucuna bağlı olarak yapılar incelenmiştir. Bu çalışma üzerine yapılan çalışmalar ile karşılaştırıldığında aynı şekilde temel referans numunesi olan 300 °C tavlanan numunelerdeki ilk pikler camın amorf yapısından geldiği bulunmuştur [62]. Bu çalışma ve diğer çalışmalar ile beraber yapılan çalışmaların temelinde olan yaklaşımın ZnO ince filmlerinin XRD grafikleri incelendiğinde temel bir yaklaşımla ilgili olarak bu pozitif mikro gerinim değerlerinin ince film yapısında gerilimleri ve dolayısıyla kristaldeki iyileşmeyi tepe konumlarının kayması da gevşemeyi göstermekte olduğu değerlendirilmiştir [63]. Numuneler önceki çalışmalarda da görüldüğü gibi (100) pikinin baskın olduğu anlaşılmıştır [61-64].

4.2. Taramalı Mikroskop Görüntülemesi (SEM) ve EDS Analizi

Numunelerin hazırlanması ve inceleme işleminin ilk adımı olan Taramalı Mikroskop Görüntüleme işlemi sonucunda yapılan kaplamanın kalınlıkların ölçümü kaplamadaki homojenliğin ve dağılımı HITACHI SU5000 FE-SEM cihazı (çözünürlüğü 1,20 nm (30kV)-3,00 nm (1 kV), büyütmesi 30X- 1.500.000X gerilimi (Voltajı) 0.5- 30 kV) ile yapılmıştır. SEM görüntüleme işlemi Thornton ince film yapı modeli ele alınarak incelenmiştir. Bu yöntemde iyonların kinetik enerjisi, alttaşların sıcaklığı ve biriktirme hızı en uygun olarak değerlendirilmiştir.



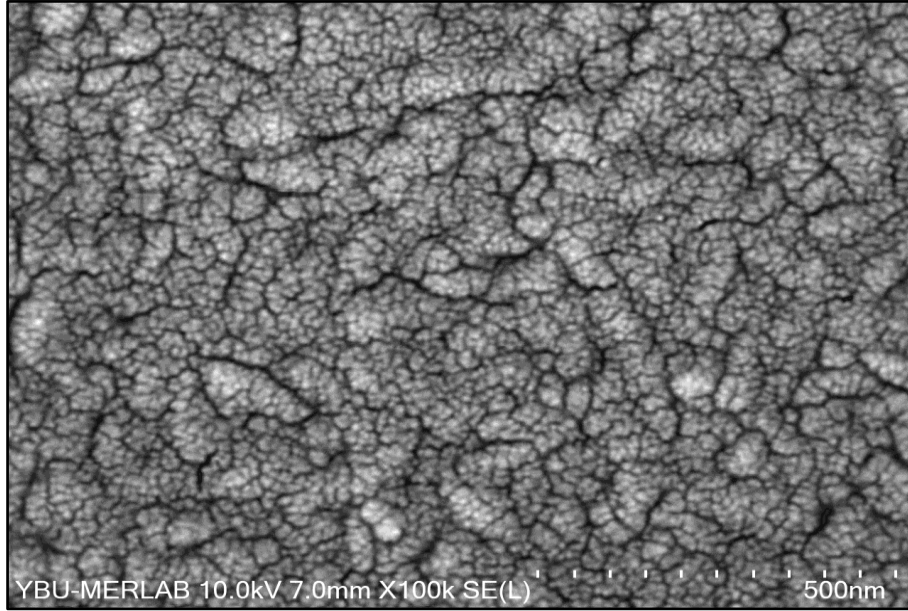
Şekil 4.9. Mikroskop Camı üzeri ZnO ince filminin 300°C de SEM görüntüsü



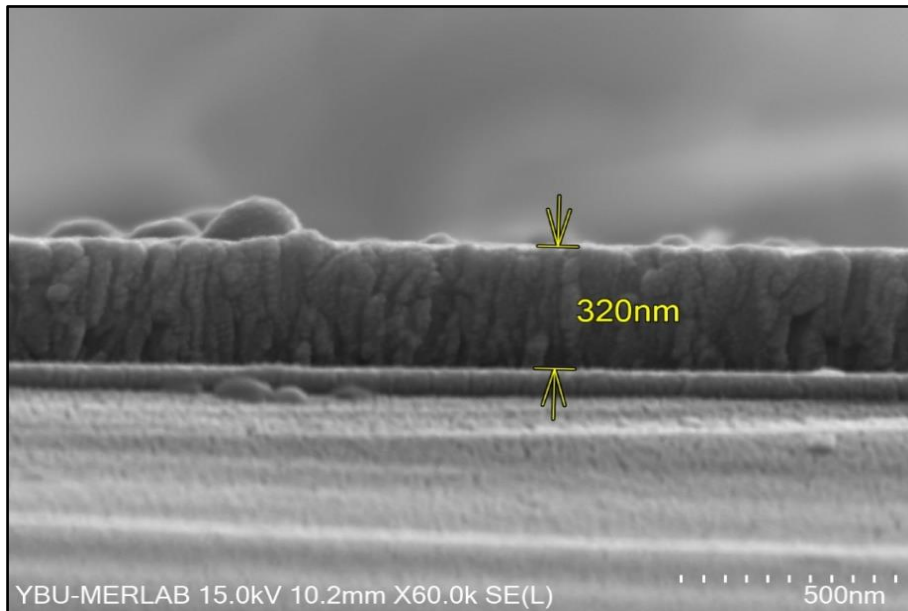
Şekil 4.10. Mikroskop Camı üzeri ZnO ince filminin 300°C de SEM Görüntüsü

300°C sıcaklıkta temperlenmiş olan mikroskop camı üzeri ZnO ince film kaplamasının incelenen yapısal görüntüsünde yapının daha sık ve düzenli olduğu görülmektedir. XRD grafiklerinin incelenmesi ile ZnO yapısının yüzeyde kristal bir yapıda olduğu (Şekil 4.9) tespit edilmiştir. ZnO İnce filmin kalınlığı ise incelendiğin de ortalama olarak 352 nm olarak ölçülmüş ve ALD işleminin başarılı olduğu gösteren boyuna uzamanın homojen olduğu düzlemlerin arasında herhangi bir porozitenin veya empüritenin olmadığı da

gözlemlenmiştir. Thornton yapı modeline göre ZON T yoğun paketlenmiş fiber içeren geçiş yapısı oluşumu olduğu görülmüştür. ZON T yüzey difüzyonu olduğu sıcaklıklarda yapısal büyüme olduğunu göstermektedir.



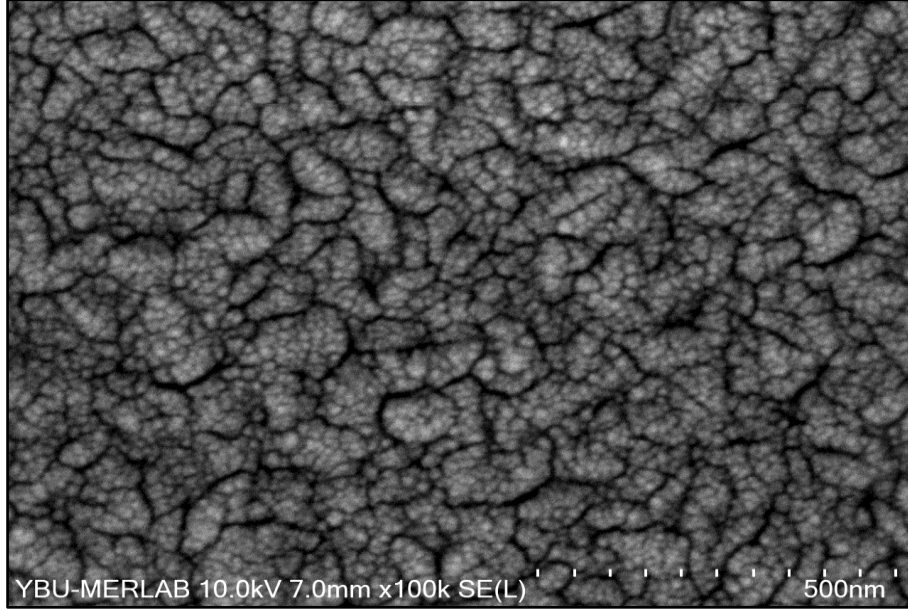
Şekil 4.11. Mikroskop Camı üzeri ZnO ince filminin 400°C de SEM görüntüsü



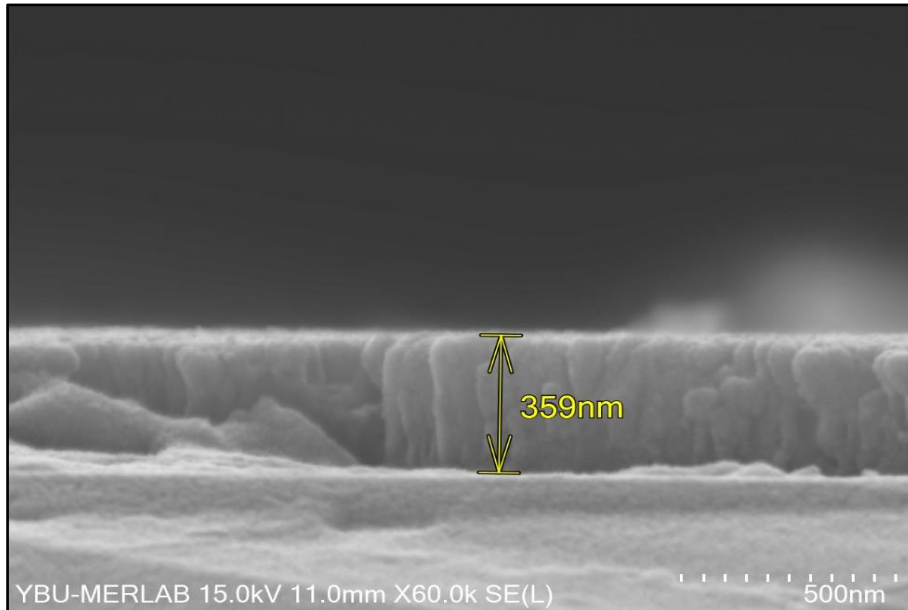
Şekil 4.12. Mikroskop Camı üzeri ZnO ince filminin 400°C de SEM görüntüsü

Zno ince filminin 400°C temperlenmiş mikroskop camı üzeri yapısı incelendiğinde daha sık bir yapıya kavuştuğu fakat bu sık yapı içerisinde belli noktalar da yapının birbirini kestiği

görülmektedir tane yapıları arası sınırın morfolojik olarak dağınıklığı daha net gözlemlenmiştir; aynı şekilde yandan görüntüsünde kalınlık oranı ZnO ince filminin alttaş yapı üzerinde homojen olarak dağıldığı ve yapının boyuna uzamasında uygunluk olduğu görülmüştür. Thornton yapı modelinde bu yapı yine ZON T modelini oluşturduğu; ince fiber yapıları içeren geçiş yapısı olduğu görülmüştür.

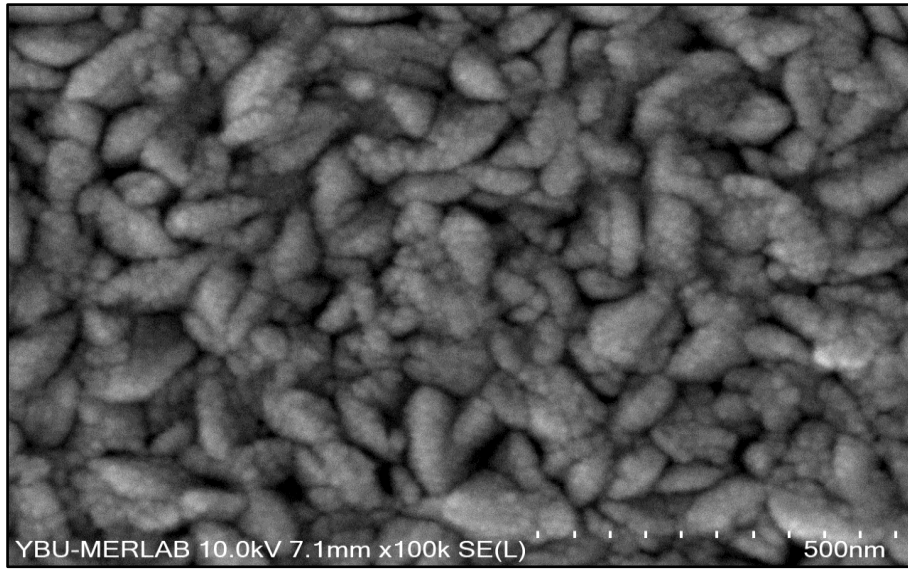


Şekil 4.13. Mikroskop Camı üzeri ZnO ince filminin 500°C de SEM görüntüsü

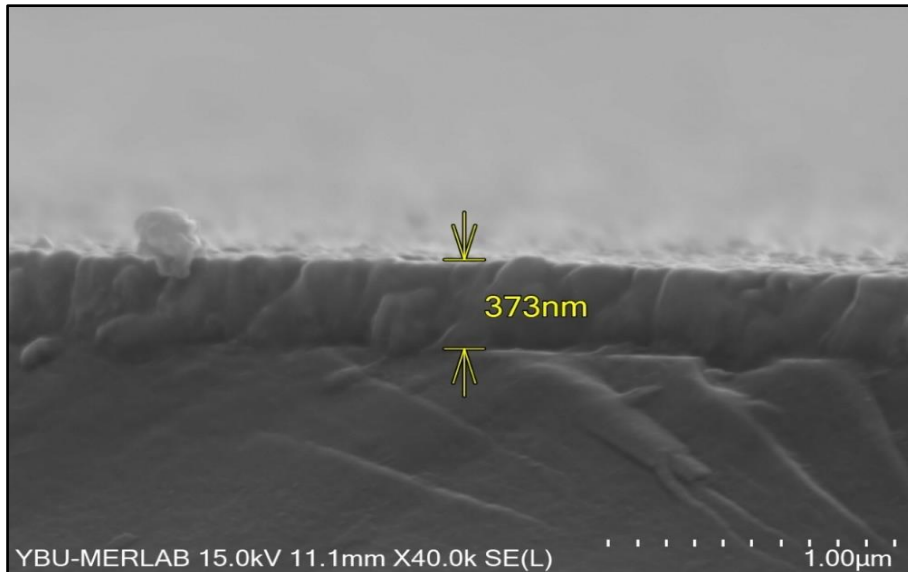


Şekil 4.14. Mikroskop Camı üzeri ZnO ince filminin 500°C de SEM görüntüsü

Mikroskop camı üzeri ZnO ince filminin 500°C sıcaklıkta temperlenmesi sonrası elde edilen mikroyapı görüntülerinde yapının 400°C ile aynı olduğu tane sınırları ve dağılımının daha homojen olduğu görülmüştür. Bu görüntünün (Şekil 4.13) XRD ile elde edilen görüntüler ile de paralellik gösterdiğinin de sağlamasını yapmaktadır. Bu yapının (Şekil 4.14) kalınlık ölçümünde yapının daha sıklaştığı arada porozite ve empürite oluşmaması dışında daha homojen bir yapı ile büyüme yönünde düzgün bir yapı oluştuğu bununla beraber üst kısmında topaklanmama olmadığı da tespit edilmiştir. Thornton yapı modeline göre kolonsal taneler oluşu yani ZON 2 olduğu görülmüştür.

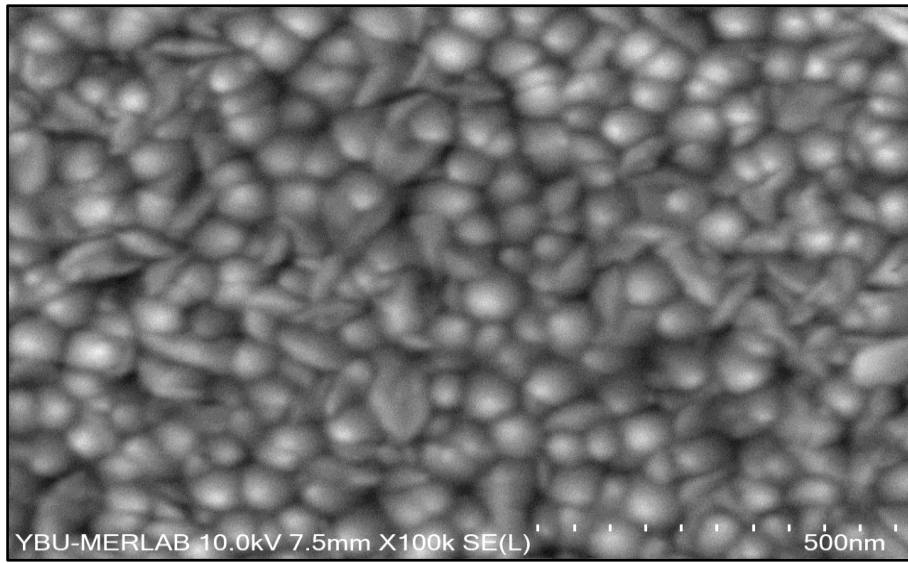


Şekil 4.15. Mikroskop Camı üzeri ZnO ince filminin 600°C de SEM görüntüsü

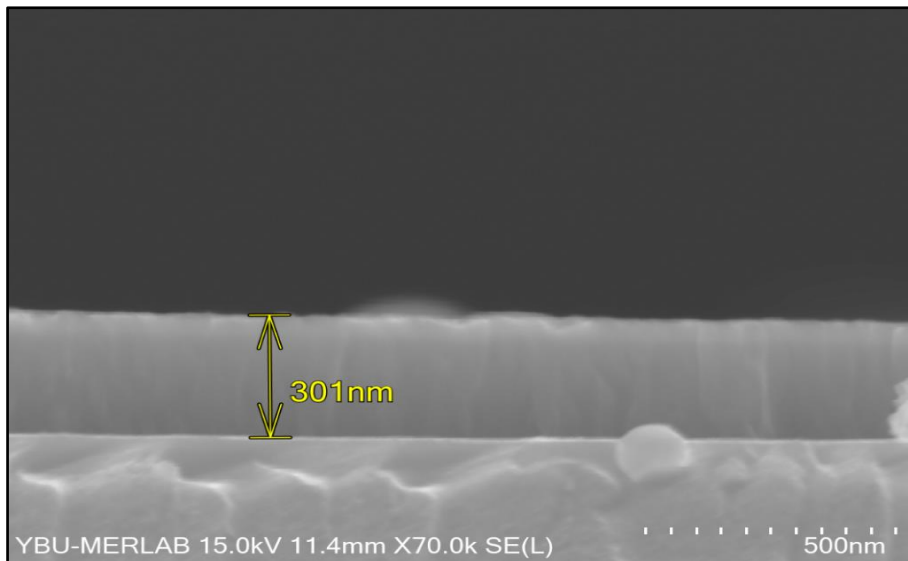


Şekil 4.16. Mikroskop Camı üzeri ZnO ince filminin 600°C de SEM görüntüsü

Mikroskop Camı üzeri ZnO ince filminin 600°C de SEM görüntüsün incelenmesinde 400°C ve 500°C görüntülerinden daha farklı olarak kristalleşmeye yakın ve daha fazla tane ile sınırının olduğu bir görüntü ortaya çıkmıştır. Bu görüntüdeki (Şekil4.15) yapıların XRD de elde edilen görüntüler bağlamında yapının aynı olduğunun görülmektedir. Bunun sebebi ZnO ince film yapısının 600°C sıcaklıkta kristalleşme yapısı ile daha kararlı hale geldiğinin bir tane sınırlarının birbirini kesmesi ile oluşan dislokasyonların olduğu da görülmektedir. Thornton yapı modeline göre ZON 2 kolonsal yapısından ZON 3 yapısına dönüştüğü yani yeniden kristalleşen kristal yapısına sahip olduğu tespit edilmiştir.

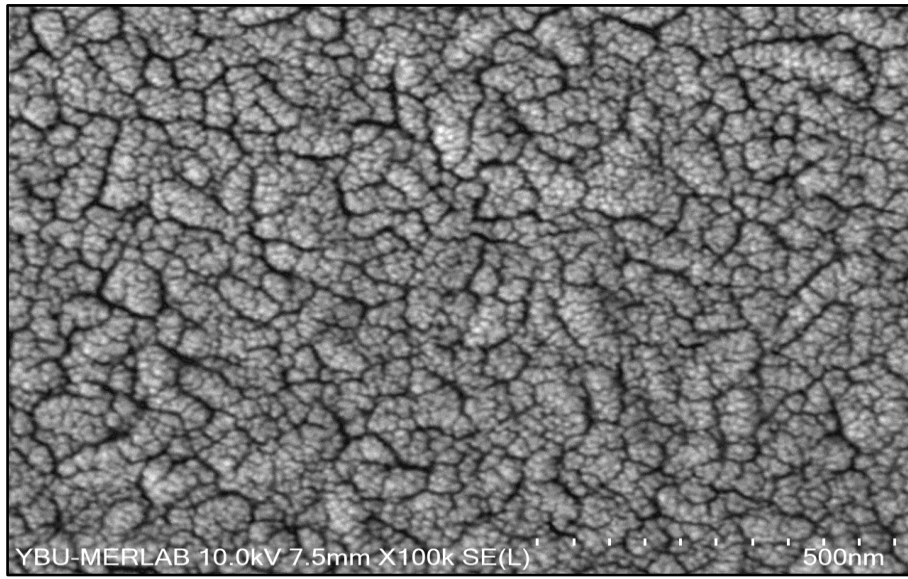


Şekil 4.17. Corning Gorilla Glass® üzeri ZnO ince filminin 300°C de SEM görüntüsü

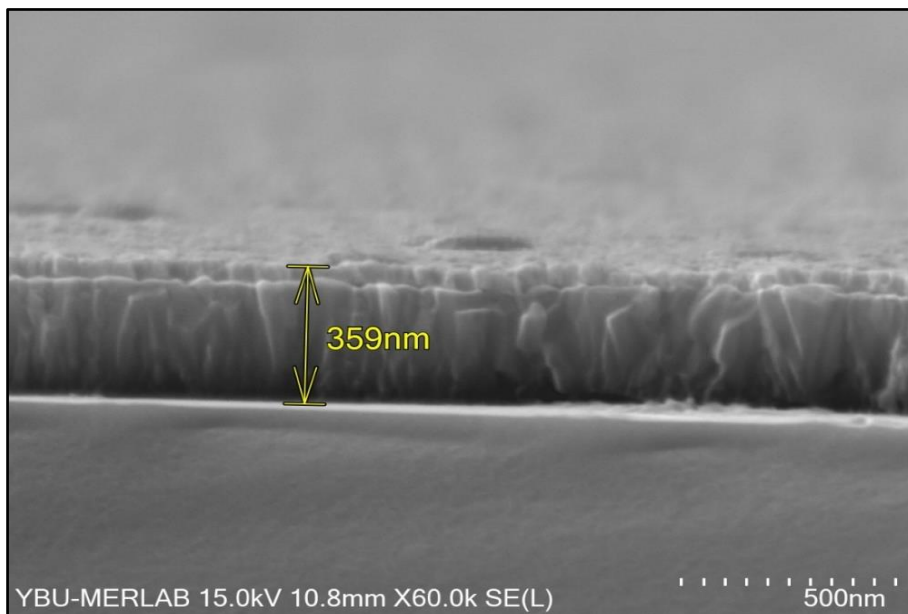


Şekil 4.18. Corning Gorilla Glass® üzeri ZnO ince filminin 300°C de SEM görüntüsü

Corning Gorilla Glass® üzeri ZnO ince filminin 300°C de SEM görüntüsü daha fazla yapının ve yapı arası sınırların olduğu görülmektedir. Bu yapı tamamen alttaş ile uyumlu olarak geliştiği ve 300°C de temperleme ile daha düzenli hale geldiği net olarak görülmüştür (Şekil 4.17) boşluk ve kalınlık ölçümü ise 500nm boyunda yapıldığında cam yüzeye göre Corning Gorilla Glass® homojen ve daha düzgün bir sıra dahilinde dağılım sergilemektedir. Thornton yapı modeline göre çekirdeklenme olmadığı için yüzeyde biriken katmanların yapısı ZON 2 olarak yani kolonsal tane yapısına sahip olduğu görülmüştür.

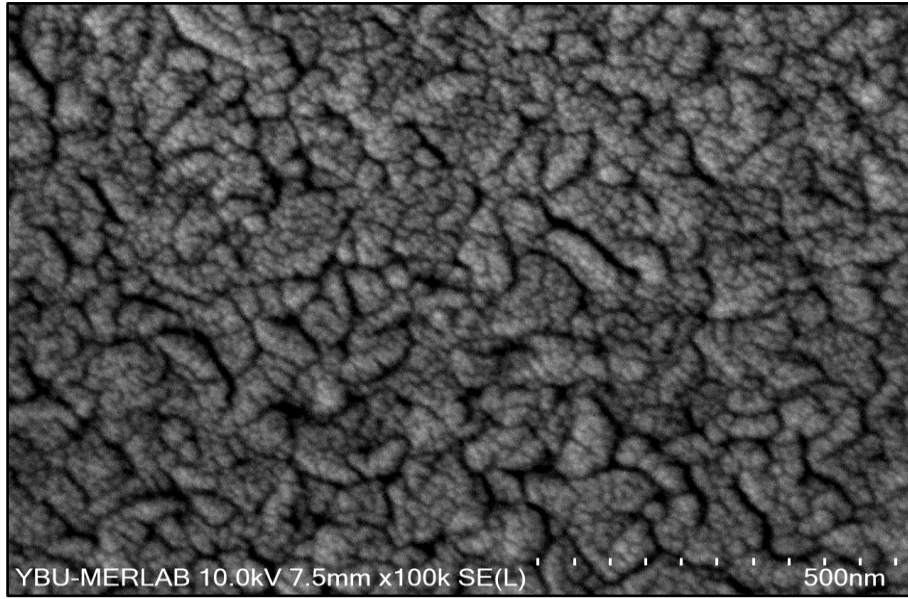


Şekil 4.19. Corning Gorilla Glass® üzeri ZnO ince filminin 400°C de SEM görüntüsü

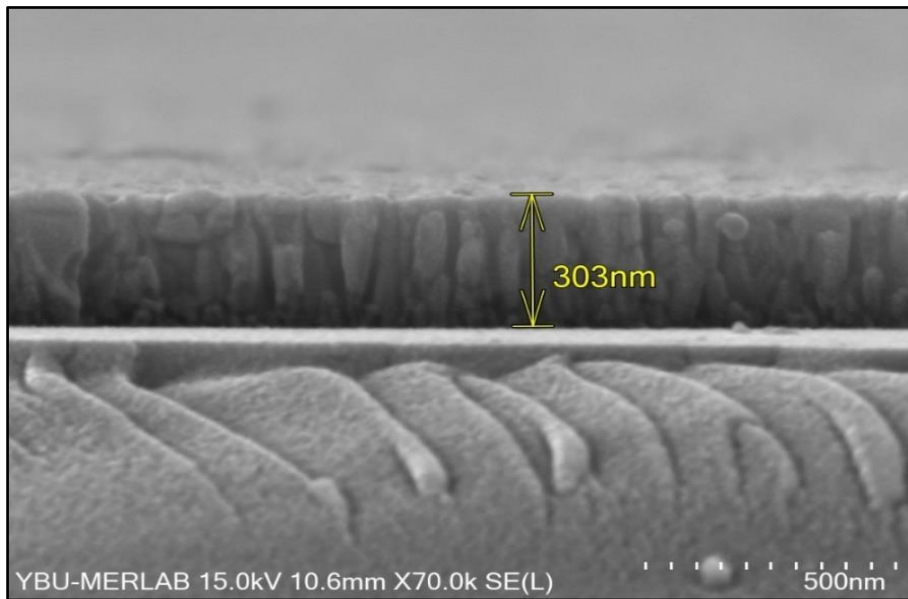


Şekil 4.20. Corning Gorilla Glass® üzeri ZnO ince filminin 400°C 'de SEM görüntüsü

Corning Gorilla Glass® üzeri ZnO ince filminin 400°C'de SEM görüntüsü yapının bu sıcaklıkta tavanma sonucu daha sık ve daha ince bir tane yapısının (Şekil 4.19) yüzeyde oluşumu görülmüş 300°C temperleme sıcaklığına göre yüzey dağılımı ve boyut dağılımı homojen olduğu XRD grafiklerinden de anlaşılacağı üzere (002) düzleminde kristal yapı oluşumu daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Thornton yapı modeline göre ZON 2 kolonsal tanelerden ZON 3'e dönüşüme geçtiğini yani yeniden kristalleşen kristal yapısına sahip olduğu görülmüştür.

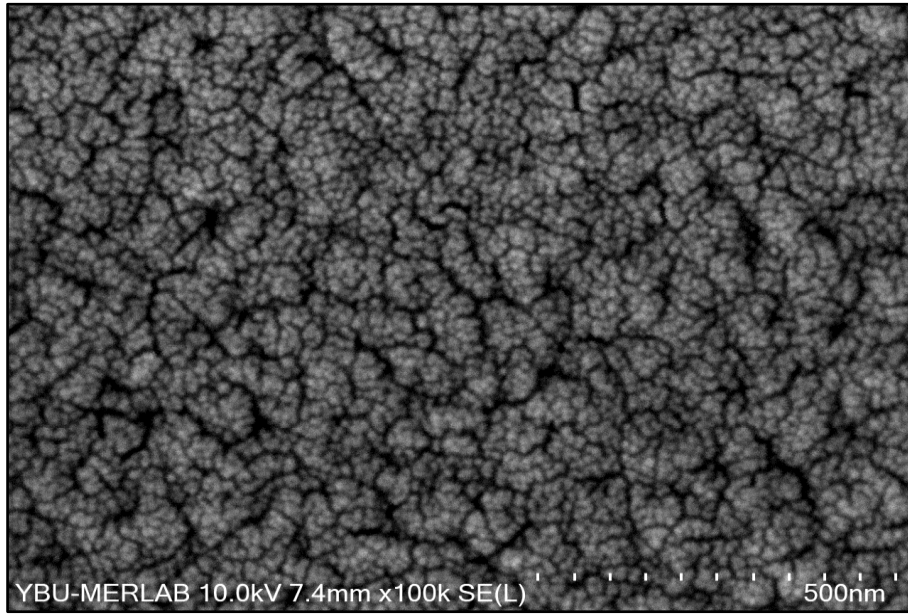


Şekil 4.21. Corning Gorilla Glass® üzeri ZnO ince filminin 500°C de SEM görüntüsü

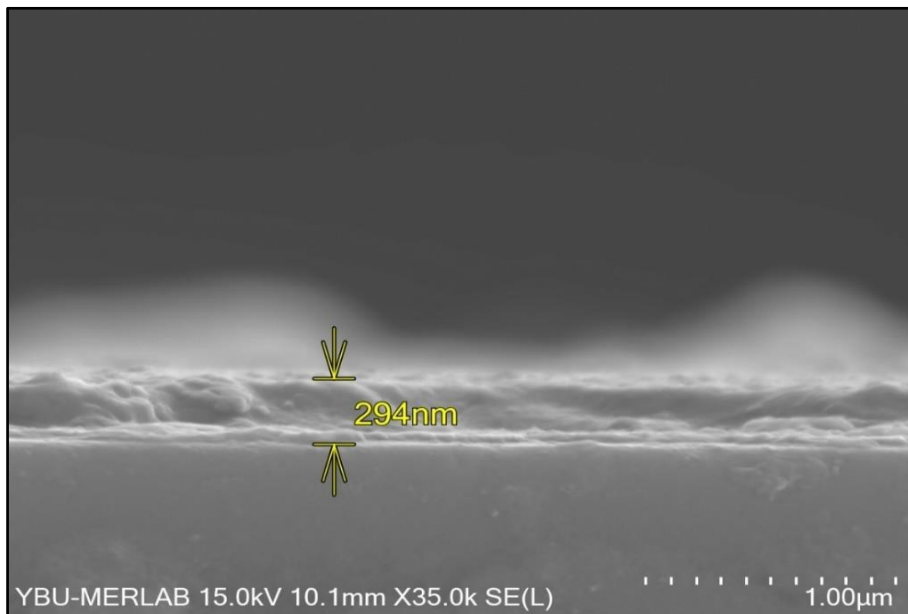


Şekil 4.22. Corning Gorilla Glass® üzeri ZnO ince filminin 500°C de SEM görüntüsü

Corning Gorilla Glass® üzeri ZnO ince filminin 500°C 'de temperlenmesi sonucu elde edilen yapıda 400°C'ye göre daha büyük ve tane sınırları ortadan kalkarak yapısal olarak birbiri ile birleşen yapıların varlığı ortaya çıkmıştır. Kalınlık ölçümünde ise bu durumun alttaşa bağlı olduğu kısımların ince, yüzey kısmına doğru yapıların birleşerek büyümeye başladığı görülmüştür. Thornton yapı modeline göre ZON 2 kolonsal taneler yapısı oluşumu olduğu görülmüştür.



Şekil 4.23. Corning Gorilla Glass® üzeri ZnO ince filminin 600°C de SEM görüntüsü



Şekil 4.24. Corning Gorilla Glass® üzeri ZnO ince filminin 600°C de SEM görüntüsü

Corning Gorilla Glass® üzeri ZnO ince filminin 600°C de temperlenmiş numunenin SEM görüntüsünde 400°C'de ortaya çıkan görüntü gibi tanelerin yüzeyde daha çok ve küçük olduğu 500°C'deki görüntüye göre daha homojen büyüklüklerde ve sık olduğu gözlenmiştir. Bu görüntünün XRD ile birlikte incelenmesi sonucu (100) düzleminin yavaş yavaş (002) düzlemine geçiş yaptığından kaynaklandığı kristal düzlem yapının aynı 400°C'deki gibi yapısal olarak (002) düzlemine dönüştüğü görülmüştür. Kalınlık ölçümünde ise yapının ortalamaya yakın bir kalınlık elde edildiği fakat görüntünün 1µm (mikrometre) olarak çekilmesi yapının diğer numuneler gibi üst üste gelen bir yapısı olduğu görülmüştür. Thornton yapı modeline göre ZON 2 kolonsal taneler yapısı olduğu görülmüştür.

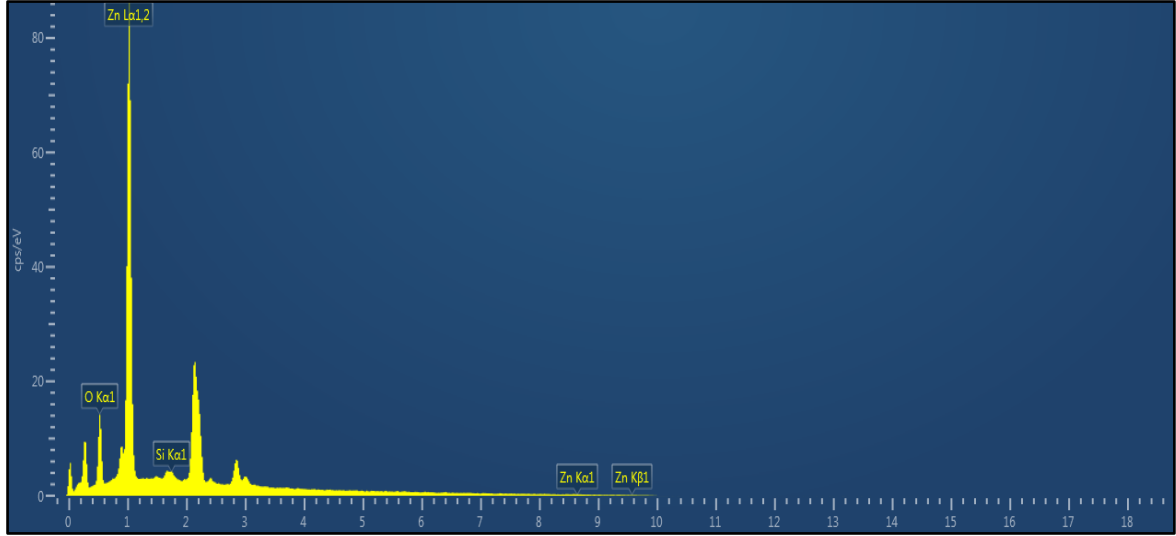
Numunelerin kalınlıkları incelendiğinde sıcaklığa göre kalınlık değişimi yaşamadığı ve tanelere uygun olarak ZnO ince film kalınlıklarında ortalamanın üzerinde büyük bir farkla kalınlık değişimi olmadığı tespit edilmiştir. Bu değişimin fazla olmamasının nedeni üretim sırasında uygulanan formül ve reçetenin homojen bir dağılım gösterdiği anlaşılmıştır. (Çizelge 4. 1)

Çizelge 4.1 ZnO İnce Film Kalınlık ölçüleri

ZnO İnce Film Kaplı Altaşlar ve Kalınlıkları		
Sıcaklık	Mikroskop Camı	Corning Gorilla Glass®
300°C	352 nm	301 nm
400°C	320 nm	359 nm
500°C	359 nm	303 nm
600°C	373 nm	294 nm

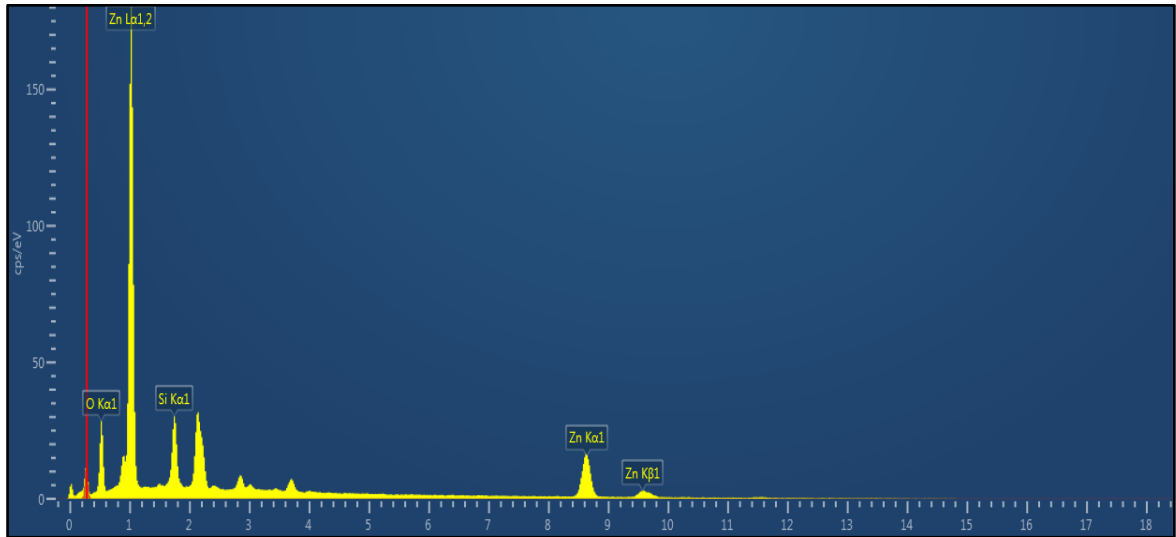
ZnO ince film kaplı altaşların oranları Mikroskop Camı üzeri kaplamada ortalama 351 nm, Corning Gorilla Glass® Cam üzeri kaplamada ise ortalama 314 nm olduğu tespit edilmiştir.

Numunelerin EDS incelemeleri çözünürlüğü 1,20 nm (30kV)- 3,00 nm (1 kV), büyütmesi 30X- 1.500.000X gerilimi EDS Detektörü (Oxford X-MaxN 80 model, 80mm² detektör alanına sahip EDS detektörü) ile analiz yapabilen HITACHI SU5000 FE-SEM cihazı kullanılmıştır. Çalışma İncelenen numunelerin EDS incelemeleri sırası ile önce mikroskop camı üzeri ZnO ince film kaplamaların dağılımları sonra ise Corning Gorilla Glass® cam üzeri ZnO ince film kaplamaları tavlama sıcaklıkları değerlerine göre değerlendirilmiş; değerlendirme sonucunda ortaya çıkan grafiklerde ağırlıkça ortalama değerleri bulunmuştur.



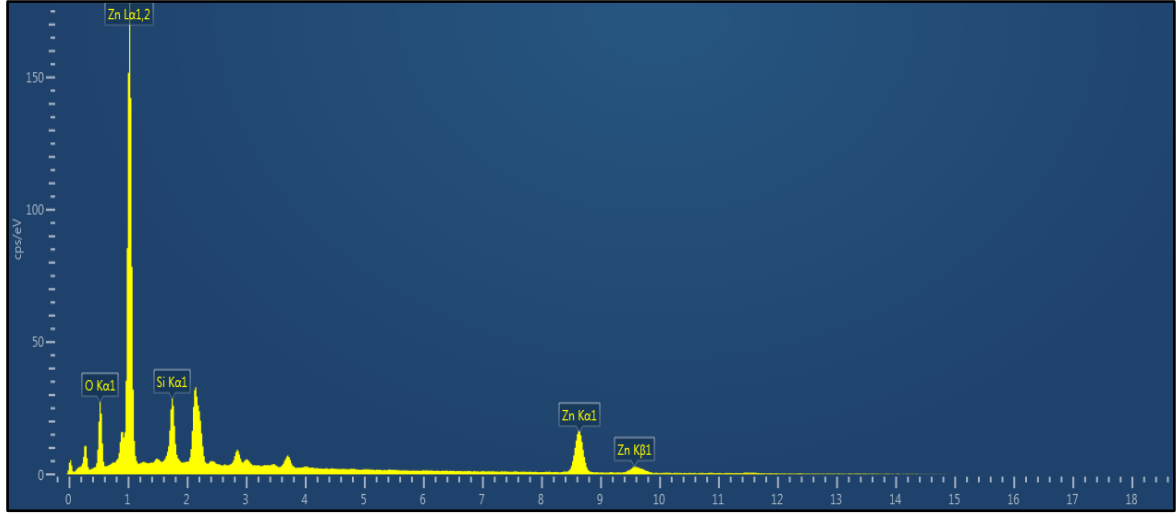
Şekil 4.25. Mikroskop Camı Üzeri ZnO İnce Filminin 300°C’de Tavlanmış EDS Grafiği

Mikroskop Camı Üzeri ZnO İnce Filminin 300°C’de Tavlanmış EDS grafiğini incelendiğinde ağırlıkça %88,2 oranında Zn ve %11,3 oranında O olduğu tespit edilmiştir.



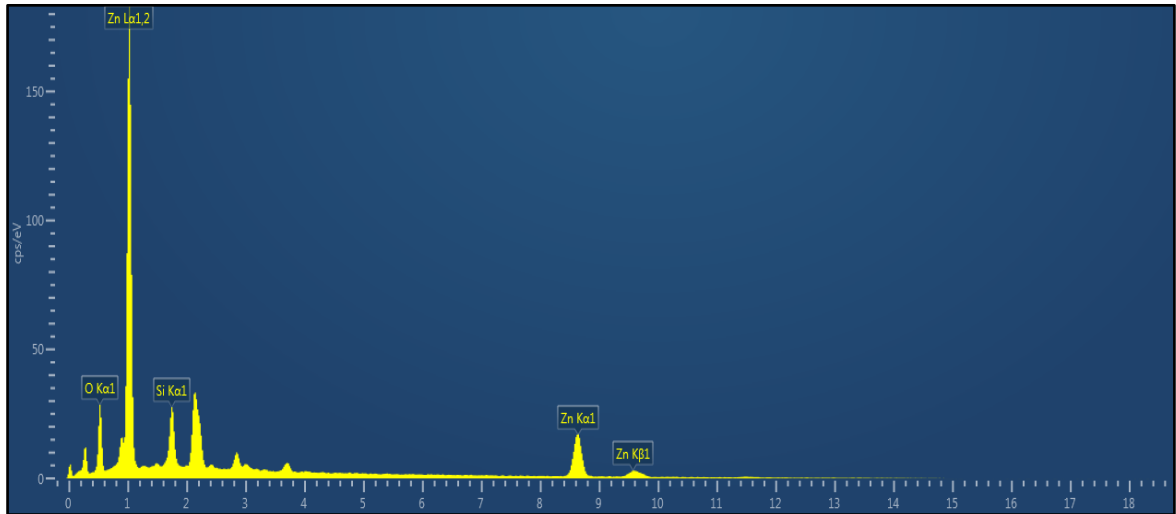
Şekil 4.26. Mikroskop Camı Üzeri ZnO İnce Filminin 400°C’de Tavlanmış EDS Grafiği

Mikroskop Camı Üzeri ZnO İnce Filminin 400°C’de Tavlanmış EDS grafiğini incelendiğinde ağırlıkça %86,0 oranında Zn ve %13,4 oranında O olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.27. Mikroskop Camı Üzeri ZnO İnce Filminin 500°C’de Tavlanmış EDS Grafiği

Mikroskop Camı Üzeri ZnO İnce Filminin 500°C’de Tavlanmış EDS grafiğini incelendiğinde ağırlıkça %86,9 oranında Zn ve %12,2 oranında O olduğu tespit edilmiştir.



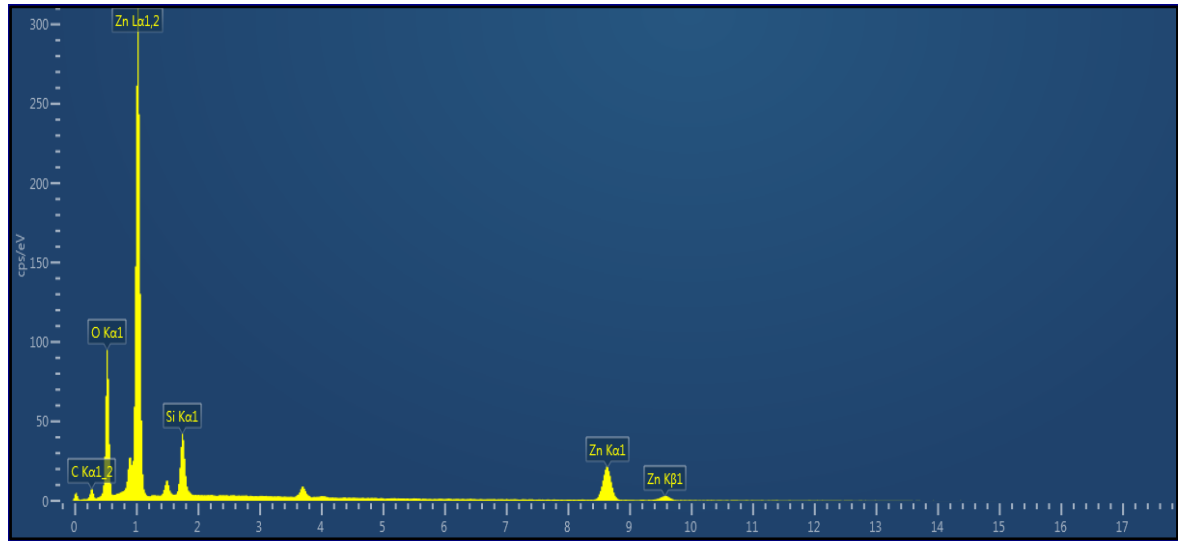
Şekil 4.28. Mikroskop Camı Üzeri ZnO İnce Filminin 600°C’de Tavlanmış EDS Grafiği

Mikroskop Camı Üzeri ZnO İnce Filminin 600°C’de Tavlanmış EDS grafiğini incelendiğinde ağırlıkça %87,3 oranında Zn ve %12,1 oranında O olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.2 Mikroskop Camı üzeri ZnO İnce Film Kaplama Elementel Bileşim Oranları (%)

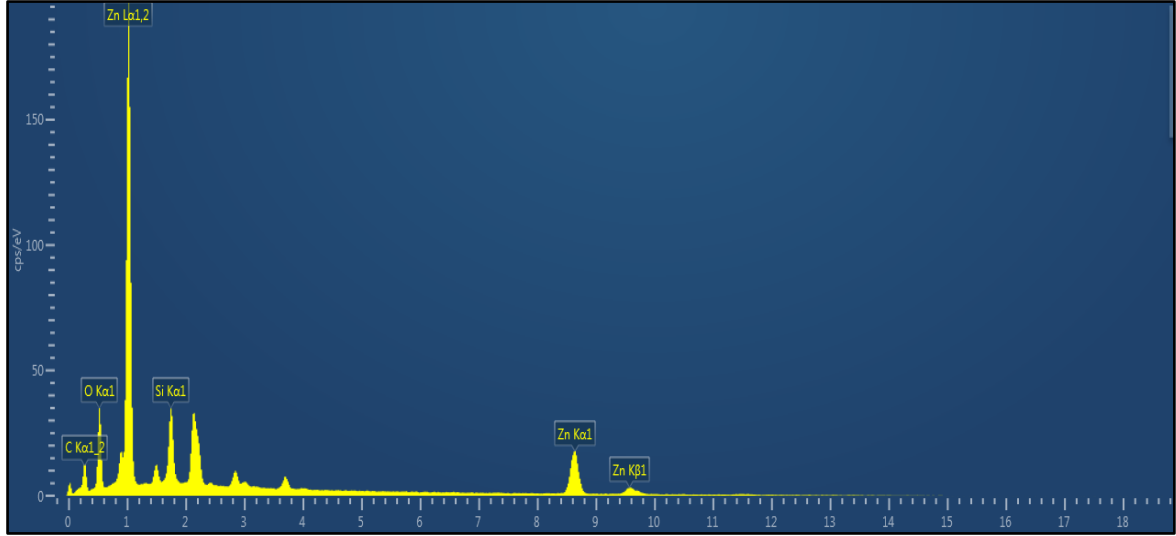
Mikroskop Camı Tavlama Sıcaklığı	ELEMENT (% Ağırlık)	
	Zn	O
300°C	88,2	11,3
400°C	86,0	13,4
500°C	86,9	12,2
600°C	87,3	12,1

Mikroskop camı alttaş üzeri ZnO ince filmin tavlama işlemi sonrası ortalama ağırlık olarak %87,1 oranında Zn ve %12,25 oranında O olduğu tespit edilmiş geri kalan miktarın ise öncü gaz ve hazırlanan formül içerisindeki diğer bileşimler olduğu tespit edilmiştir.



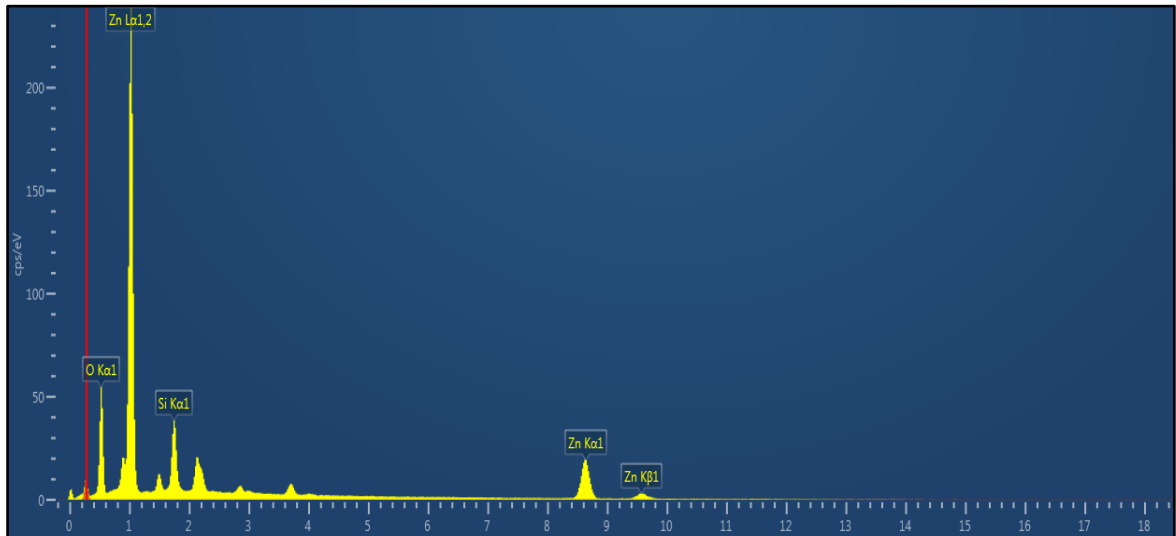
Şekil 4.29. Corning Gorilla Glass® Üzeri ZnO İnce Filminin 300°C’de Tavlama EDS Grafiği

Corning Gorilla Glass® Üzeri ZnO İnce Filminin 300°C’de Tavlama EDS grafiği incelendiğinde ağırlıkça %82,9 oranında Zn ve %16,7 oranında O olduğu tespit edilmiştir.



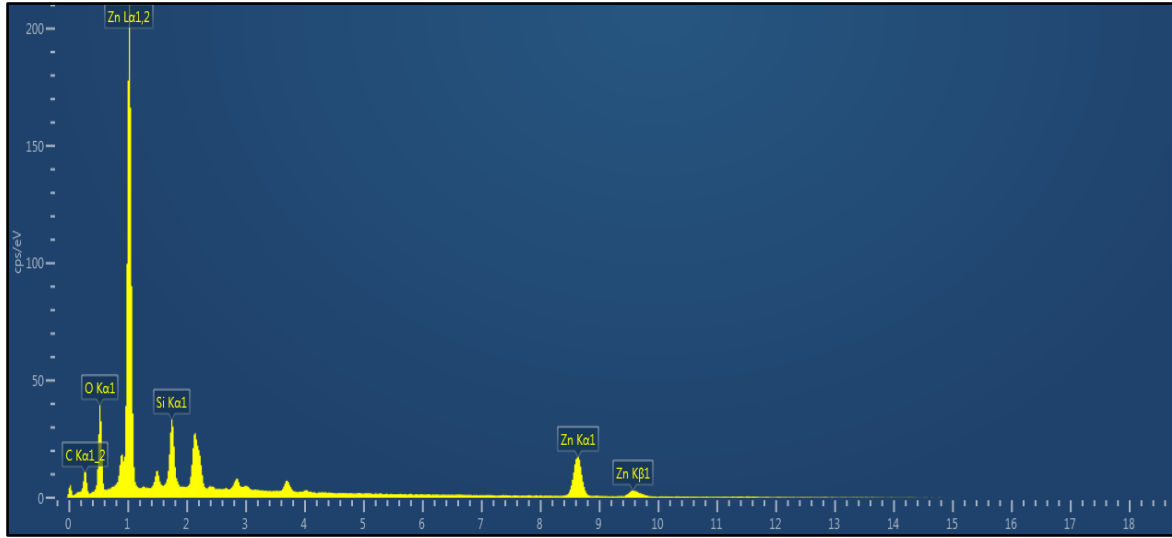
Şekil 4.30. Corning Gorilla Glass® Üzeri ZnO İnce Filminin 400°C’de Tavlamış EDS Grafiği

Corning Gorilla Glass® Üzeri ZnO İnce Filminin 400°C’de Tavlamış EDS grafiği incelendiğinde ağırlıkça %82,1 oranında Zn ve %15,7 oranında O olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.31. Corning Gorilla Glass® Üzeri ZnO İnce Filminin 500°C’de Tavlamış EDS Grafiği

Corning Gorilla Glass® Üzeri ZnO İnce Filminin 500°C’de Tavlamış EDS grafiği incelendiğinde ağırlıkça %82,4 oranında Zn ve %16,8 oranında O olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.32. Corning Gorilla Glass® Üzeri ZnO İnce Filminin 600°C’de Tavlamış EDS Grafiği

Corning Gorilla Glass® Üzeri ZnO İnce Filminin 600°C’de Tavlamış EDS grafiği incelendiğinde ağırlıkça %81,9 oranında Zn ve %16,2 oranında O olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.3 Corning Gorilla Glass® üzeri ZnO İnce Film Kaplama Elementel Bileşim Oranları (%)

Corning Gorilla Glass® Tavlama Sıcaklığı	ELEMENT (% Ağırlık)	
	Zn	O
300°C	82,9	16,7
400°C	82,1	15,7
500°C	82,4	16,8
600°C	81,9	16,2

Corning Gorilla Glass® üzeri ZnO ince film kaplaması tavlama işlemi ortalama ağırlık olarak %82,325 oranında Zn ve %16,35 oranında O olduğu geri kalan miktarın öncü gaz ve formüldeki bileşimler olduğu tespit edilmiştir.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yapılan görüntü incelemelerinde daha önceki yapılmış çalışmalar ile beraber Thorton İnce Film Model Yapısı ile bağlantılı olarak karşılaştırılmasında aynı büyüme yapılarının tavlama ile birlikte kristal yapı özelliklerinin aynı olduğu görülmüştür. Yapılan çalışmanın deney sonuçlarında diğer yapılan çalışmalar ile aynı değerlere sahip bir yapısal parçacıkların altıgen şeklinin yani hegzagonal yapının

varlığını ortaya koyar ve diğer çalışmaların EDX (Enerji Dağılımlı X-ışını spektroskopisi) ölçümleri, tavlama işleminin karşılaştırılmasının bir sonucu olarak safsızlıkların giderildiğini de görülmüştür [28,65]. Zn'nin O'ya atomik oranını belirlemek için SEM incelemesiyle ilişkili olarak EDX ölçümü yapılmıştır. Görüldüğü gibi filmler daha yüksek sıcaklarda tavlendiğinde, Zn'nin ağırlık yüzdelik değeri, biriktirilen filmlere göre daha küçük olduğu tespit edilmiştir. Tavlanan filmlerin kompozisyonel oranları da literatür çalışmaları ile karşılaştırıldığında hemen hemen aynı sonuçlarıyla birlikte uyumlu olduğu görülmüştür [66, 67].

4.3. ALD ile Büyütülmüş ZnO İnce filminin Elektriksel Özellikleri

ZnO gibi yarı iletken oksit filmler n-tipi iletkenliğe sahiptir, bu filmlerin yüksek iletkenliğe sahip olmaları başlıca ölçümsel farklılıktan kaynaklanmaktadır. Bu filmlerdeki iletkenlik elektronların, oksijen boşluklarıyla metal iyonları ile birlikte verici atom (donör) seviyelerinden sağlanır. Bu seviyeler kimyasal indirgenmeyi sağlayan reaksiyonlar ile kolayca sağlanır. ZnO gibi yarı iletken ince filmlere yapılan katkı elementleri elektriksel iletkenliğinin daha da artmasına sağlamaktadır.

ZnO yarı iletken ince filminin bant aralığı oda sıcaklığında $E_g = 3.2 \text{ eV}-3.3 \text{ eV}$ arasındadır. Serbest yük taşıyıcıları, oksijen boşlukları ve kristal örgüde bulunan boşluklarda yer alan Zn ile birlikte derinliği fazla olmayan verici atom (donör) seviyelerinden kaynaklanır. Kaplama yöntemlerini ayırmaksızın bütün katkısız ZnO filmler genel olarak kararlı olmayan elektriksel özelliklere sahiptir.

Mikroskop camı (ZM) ve Corning Gorilla Glass® (ZG) üzeri kaplı ZnO ince filmlerinin alttaşlarına özelliğine göre ve tavlama sıcaklığına bağlı olarak altlık üzerine büyütülen filmlerinin, diğer yapılan çalışmalar ile karşılaştırıldığında ALD yöntemi ile üretilmiş ZnO ince filmlerinin tavlama ile elektriksel özelliklerinin iyileştiği ve hemen hemen aynı sonuçların elde edildiği görülmüştür [68]. Hall etkisi ölçümü ile belirlenen öz direnç, mobilite ve taşıyıcı yoğunluğu değerleri, Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5.'te verildi. Yapılan diğer İnce film yapılarındaki öz direnç değerlerindeki artış, taşıyıcıların saçılmasının meydana geldiği ve taşıyıcının azalmasına neden olabilen tane sınırları, mobilite ve dolayısıyla direncin artmasına sebep olur [68,69].

Çizelge 4.4. Mikroskop Camı üzeri Kaplanan ZnO ince filmlerinin tavlama sıcaklığına göre Hall etkisi ölçümü ile belirlenen özdirenç, mobilite ve taşıyıcı yoğunluğu değerleri

Numune	Özdirenç ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Mobilite ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	Taşıyıcı yoğunluğu ($1/\text{cm}^3$)	İletkenlik tipi
300°C	2,12E+02	4,26E+01	9,2E+14	n
400°C	3,68E+02	6,32E+00	5,8E+13	n
500°C	3,85E+02	4,46E+00	7,9E+14	n
600°C	4,56E+02	4,75E+00	6,5E+14	n

Çizelge 4.5. Corning Gorilla Glass® üzeri Kaplanan ZnO ince filmlerinin tavlama sıcaklığına göre Hall etkisi ölçümü ile belirlenen özdirenç, mobilite ve taşıyıcı yoğunluğu değerleri

Numune	Özdirenç ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Mobilite ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	Taşıyıcı yoğunluğu ($1/\text{cm}^3$)	İletkenlik tipi
300°C	2,35E+02	4,26E+01	9,2E+14	n
400°C	4,02E+02	6,32E+00	5,8E+13	n
500°C	4,44E+02	4,46E+00	7,9E+14	n
600°C	4,72E+02	4,75E+00	6,5E+14	n

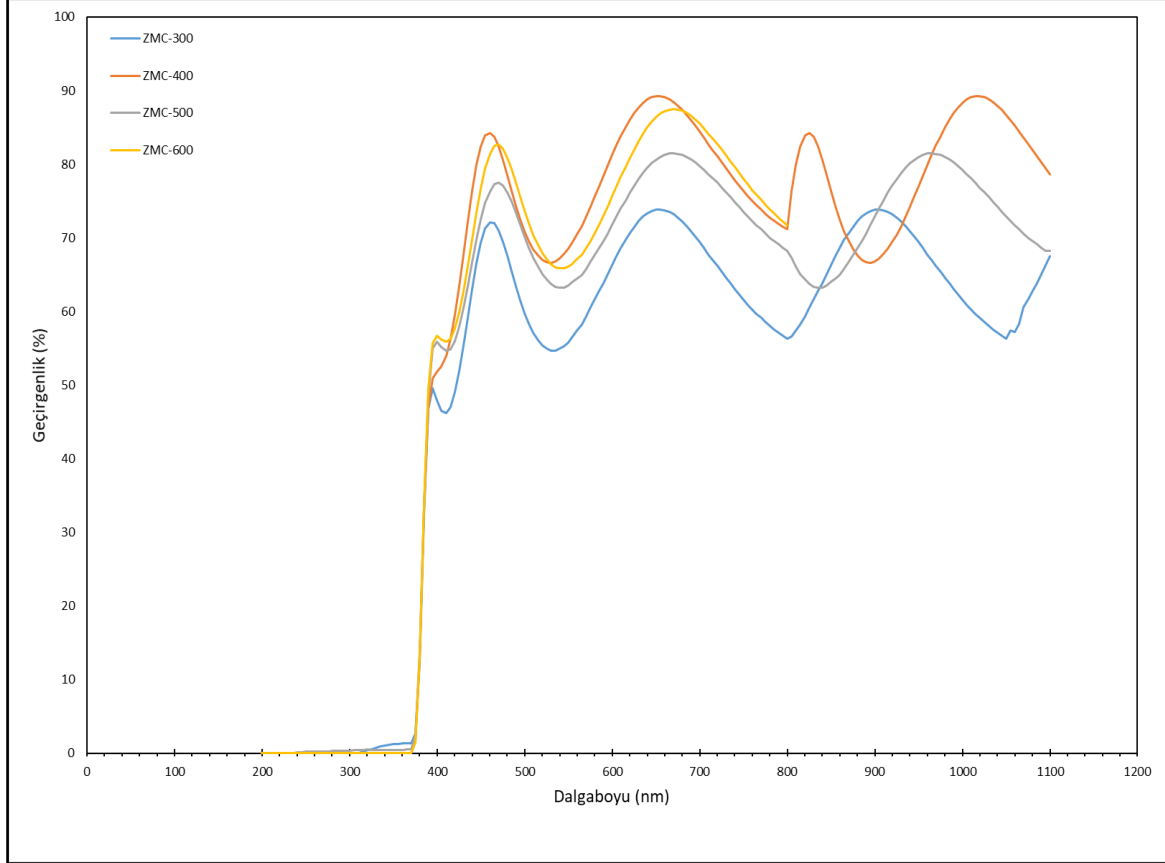
4.4. Optik Özelliklerin İncelenmesi

Optik geçirgenlik $T(k)$ spektrumları Gazi Üniversitesi Fotonik Araştırma Merkezi Laboratuvarında bulunan Shimadzu UV-Görünür model 2600 spektrofotometre cihazı ile 400-1100 nm dalga boyu aralığında. İnce film numuneleri optik bant aralığı enerji değerleri ZnO filmleri için hesaplanmıştır. Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopinin temel amacı bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten veya bir örnek yüzeyinden yansıtıldıktan sonraki azalmasının ölçülmesidir. Işığın şiddetinin azalması absorplamanın (emilimin) arttığını gösterir.

Filmlerin optik bant aralığını hesaplamak için Kubelka-Munk (K-M ya da F(R)) metodu kullanılmıştır. Kubelka-Munk metodu aşağıdaki formülde gösterilmiştir [70].

$$F(R)=(1-R)^2/2R \quad (4.1)$$

Burada, R yansıma, h Planck sabiti ve ν foton frekansdır. Modifiye edilmiş Kubelka-Munk fonksiyonu, $F(R)$ fonksiyonu ve enerji ($h\nu$) çarpımı ile sonuç elde edilir. Bu denklemin, enerjinin ($h\nu$) bir fonksiyonu olarak çizilmesi ve eğrinin lineer bölgesine teğet doğrunun yatay eksenini kestiği nokta bant aralığı olarak tespit edilmiştir.

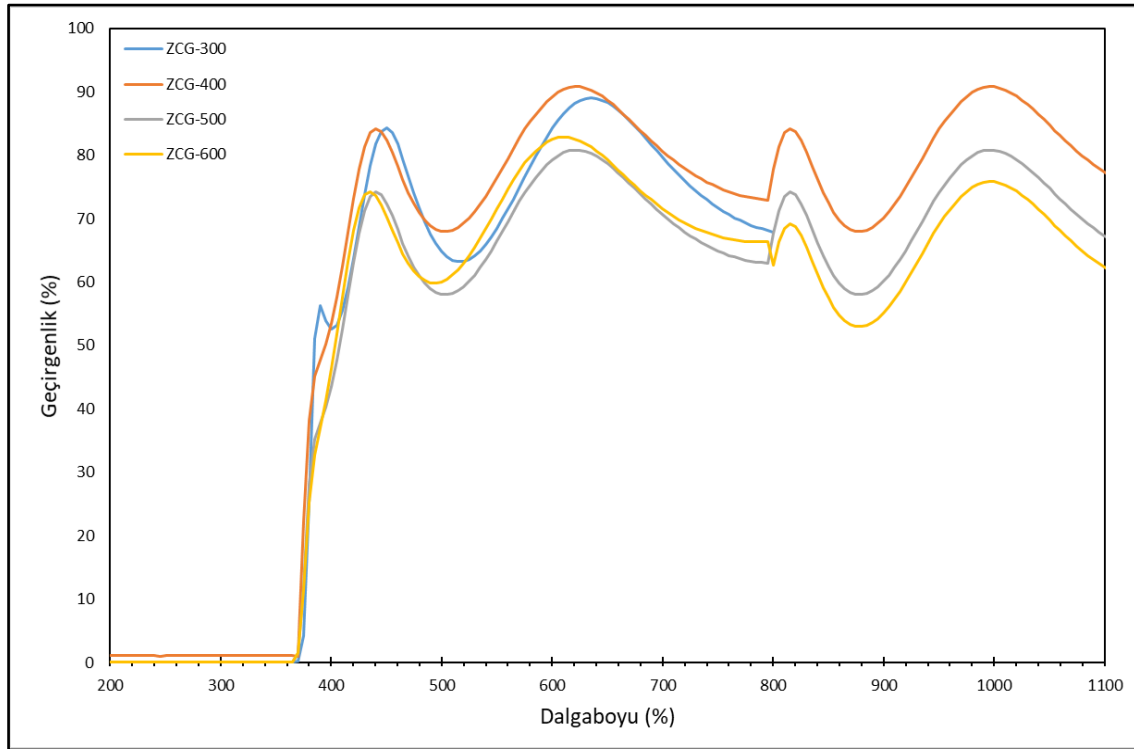


Şekil 4.33. Mikroskop Camı üzeri ZnO ince film kaplamasının UV-VIS grafiği

Mikroskop camı üzeri ZnO ince film kaplamasının 300°C-400°C-500°C ve 600°C tavlama sıcaklıklarında sonra yapılan UV-VIS görüntülerinde ışığın absorplanması 360- 380nm iken ikinci en yüksek piki ise 690-730nm arası göstermiş olduğu kaplama kalınlığının homojen olduğu ve bütün ince film kaplama kalınlıklarında çok fazla ve çok büyük bir kayıp olmadığı da SEM görüntüleri ile karşılaştırıldığında görülecektir. Aynı şekilde numunelerin alttaş üzeri kaplama sonrası ortaya çıkan band genişliği 3,25-3,28 eV aralığında tespit edilmiştir (Çizelge 4.6)

Çizelge 4.6. Mikroskop Camı Üzeri ZnO ince Film Kaplama (ZMC) Band aralığı

NUMUNELER	CAM ALTTAŞ ÜZERİ KAPLAMA
	Band Aralığı (eV)
ZMC3	3,26
ZMC4	3,28
ZMC5	3,25
ZMC6	3,25



Şekil 4.33. Corning Gorilla Glass® üzeri ZnO ince film kaplamasının UV-VIS grafiği

Corning Gorilla Glass® camı üzeri ZnO ince film kaplamasının 300°C-400°C-500°C ve 600°C tavlama sıcaklıklarında sonra yapılan UV-VIS görüntülerinde ışığın absorplanması 360- 390nm iken ikinci en yüksek piki ise 680-720nm arası göstermiş olduğu kaplama kalınlığının homojen olduğu ve bütün ince film kaplama kalınlıklarında çok fazla ve çok büyük bir kayıp olmadığı da SEM görüntüleri ile karşılaştırıldığında görülecektir. Bununla birlikte, safsızlıklar ve/veya kusurlar, ince filmlerin optik özelliklerinde değişikliklere neden olabilir [71]. Daha önceki raporlarda, çeşitli ZnO yapılarının alt optik bant aralığı değerleri, mevcut çalışmada olduğu gibi ZnO'te (3.4 eV) göre belirlenmiştir [72,73]. Numunelerin alttaş üzeri kaplama sonrası ortaya çıkan band genişliği 3,24-3,27 eV aralığında tespit edilmiştir (Çizelge 4.7).

Çizelge 4.7 Corning Gorilla Glass® Üzeri ZnO ince Film Kaplama (ZCG) Band aralığı

NUMUNELER	CAM ALTTAŞ ÜZERİ KAPLAMA
	Band Aralığı (eV)
ZCG3	3,27
ZCG4	3,25
ZCG5	3,24
ZCG6	3,24

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Günümüzde giderek yaygınlaşan kullanımı ile optoelektronik ve elektronik devreler ile cihazların öncüsü olan gelişmeler paralelinde kullanımı yaygınlaşan yarıiletkenlerin özelliklerinin her geçen gün geliştirilmesi ile teknolojiye katkıları çok büyük olduğu azımsanmayacak şekilde ortaya koymaktadır. İnce film teknolojileri ise birçok devre ve cihazlarda (tablet, bilgisayar, otomobil teknolojisi, cep telefonu v.b.) kullanımı gittikçe yaygınlaşmakta maliyeti düşüren yaklaşımlar ile ortaya konan teknolojik araçların geliştirilmesi de sağlamaktadır.

Bu çalışma kapsamında ZnO ince film kaplamalarının iki farklı alttaşlar üzerine kaplanmasına yönelik olarak bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada Mikroskop Camı ve ticari marka olan formülü ile kimyasal bileşimi bilinmeyen ticari marka olan Corning Gorilla Glass® cam alttaşlar üzerine ALD yöntemi ile uygun reçete hazırlanarak 200°C de ZnO ince film kaplaması yapılmış, yapılan kaplama sonrası her bir numune 300°C, 400°C, 500°C ve 600°C sıcaklıklarında tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemlere müteakip esas yapılacak çalışmaya uygun olması için 300°C tavlanan numune diğer sıcaklıklarda tavlanan ZnO ince film numunelere göre ne gibi değişimler geçirdiğini tespit etmek maksadı ile esas (referans) alınmış ve karşılaştırmaları yapılmıştır. Bu çalışmada ince filmleri incelemede XRD, EDS, SEM, UV-VİS ile Hall Etkisi Ölçümleri yapılmıştır.

Çalışma da mikroskop camı alttaş üzeri yapılan ZnO ince film kaplamasında X-Işını Kırınım (XRD) incelenmesinde 300°C de tavllanmış referans numunesi üzerinde yapılan incelemede ilk başta (100),(002),(101) düzlemlerinin birbirine yakın olduğu kristal yapının würtzit olduğu fakat tavlama işlemi ile birbirine yakın olan bu düzlem indislerinin tavlama işlemi sonrasında kırınımın (100) düzleminde yükseliminin olduğu bu da kristal kafes yapısının değiştiğinin ve sıcaklık ile yapısal değişikliğin olduğu ortaya çıkmıştır. Diğer sıcaklıklarda yapılan kırınım ölçümlerinde ise (100) düzlemini koruduğu tespit edilmiştir. Bu da kristal yapısının cam alttaş üzeri ZnO ince filminin yüksek tavlama sıcaklıklarında daha kararlı kristal düzlemine sahip olduğunu tespit edilmiştir. Corning Gorilla Glass® alttaş üzeri kaplı olan ZnO ince filminin X-Işını Kırınım (XRD) incelenmesinde ise yapının referans alınan 300°C sıcaklık numunedeki düzlemlerde (100), (002), (101) birbirine yakın fakat (100) düzleminin kırınım desenin yüksek olduğu görülmektedir. Aynı şekilde diğer sıcaklıklarda

tavlanan numunelerde yapılan incelemede (100) düzleminin kırınımının düştüğü (002) düzleminin pikinin yüksek olduğu 400 °C, 500 °C, 600 °C de yapılan incelemede kararlı olarak (002) düzlemini koruduğunu ve kafes kristal yapısını muhafaza ettiği mikroskop camı üzeri kaplanan ZnO ince film kaplamasından farklı olarak (002) düzleminde kristal kafes yapısının daha kararlı koruğu tespit edilmiştir.

Çalışmada mikroyapı ve kalınlık ölçümleri Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) yapılmıştır. Thornton ince film yapı modeli esas alınarak iyonların kinetik enerjisi, alttaş sıcaklığı ve biriktirme hızı arasındaki ilişki için uygulanan bir modeldir. Mikroskop cam alttaş üzeri kaplanan ZnO ince film kaplamanın yapılan mikroyapı görüntülenmesinde dağılımın genel itibari ile başlangıç 300 °C tavlanan numune ile 600 °C ye kadar homojen bir dağılım sergilediği ve tane yapıları ile tane sınırlarının dağılımın uygun olduğu arayer atomu birikmesi ve empürite olmadığı tespit edilmiş X-ışını kırınımı ile uyumlu olduğu sıcaklığın artmasına bağlı olarak tane boyut dağılımının arttığı yani küçüldüğü dislokasyon oluşumun arttığı da tespit edilmiştir. Corning Gorilla Glass® alttaş üzeri kaplı olan ZnO ince filminin Mikro yapısının incelenmesinde ise homojen bir dağılımın sergilendiği tane ve tane sınırlarının sıcaklığa bağlı olarak belli oranlarda homojen dağılım sergilediği tane aralarında arayer atom birikmesi ve empürite olmadığı görülmüştür; yalnızca 400 °C de büyük taneler olduğu sonraki sıcaklıklar da ise tane boyutlarının küçüldüğü ve yine homojen olarak dağıldığı tespit edilmiştir. İnce filmin kaplasının X -ışınımı kırınımı ile uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca kalınlık ölçümlerinde oranları Mikroskop Camı üzeri kaplamada ortalama 351 nm, Corning Gorilla Glass® Cam üzeri kaplamada ise ortalama 314 nm olduğu tespit edilmiş; homojen bir yüz elde edildiği yandan görüntülemesi yapılmıştır.

Mikroskop Cam ve Corning Gorilla Glass® alttaş üzeri ZnO ince film kaplamalarının Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS) analizinde yapılan ölçümde her iki numunede dağılımları incelendiğinde ZnO oranlarında herhangi bir kaybın olmadığı farklı bir empürite atomunun bulunmadığı ve analizinde ortalama değerlerin tavlama sıcaklığına bağlı olarak çok büyük farklarda kayba uğramadığı Mikroskop camı alttaş üzeri ZnO ince filmin tavlama işlemi sonrası ortalama ağırlık olarak %87,1 oranında Zn ve %12,25 oranında O olduğu tespit edilmiş aynı şekilde Corning Gorilla Glass® üzeri ZnO ince film kaplaması tavlama işlemi ortalama ağırlık olarak %82,325 oranında Zn ve %16,35 oranında O olduğu geri kalan miktarların ise öncü gaz ve formüldeki bileşimler (C,H,O) olduğu tespit edilmiştir.

Mikroskop Cam ve Corning Gorilla Glass® alttaşı üzeri ZnO ince film kaplamalarının elektriksel özellikleri ise incelendiğinde Hall etkisi ile ölçümü yapılmış tavlama sıcaklıkları ile doğru orantılı olarak kristal ve tane boyutunun kararlılık göstermesine bağlı olarak öz direnç değerlerinin değiştiği gözlemlenmiştir.

Mikroskop Cam ve Corning Gorilla Glass® alttaşı üzeri ZnO ince film kaplamalarının UV-VIS incelemelerinde soğurma bölgelerinin Mikroskop camı üzeri ZnO ince film kaplamasının 300°C-400°C-500°C ve 600°C tavlama sıcaklıklarında sonra yapılan UV-VIS görüntülerinde ışığın absorplanması 360- 380nm iken ikinci en yüksek piki ise 690-730nm arası göstermiş olduğu kaplama kalınlığının homojen olduğu SEM görüntüsündeki kalınlık ile aynı olduğu tespit edilmiştir. Tavlama sıcaklıklarına bağlı olarak herhangi bir yüksek farkta bir değişim olmadığı tespit edilmiştir. Corning Gorilla Glass® camı üzeri ZnO ince film kaplamasının 300 °C, 400 °C, 500 °C ve 600°C tavlama sıcaklıklarında sonra yapılan UV-VIS görüntülerinde ışığın absorplanması 360- 390nm iken ikinci en yüksek piki ise 680-720nm arası göstermiş olduğu kaplama kalınlığının uygun olduğu ve SEM görüntülemesindeki kalınlık ile aynı olduğu tespit edilmiştir. Band aralıklarının ise her iki alttaşlar için 3,24eV-3,28eV olduğu tespit edilmiştir

Bu çalışma ışığında doğada bol miktarda bulunan ve maliyet açısından uygun olan ZnO'lerin kullanım alanlarında yenilik getireceği farklı sıcaklık uygulamaların da kendi özelliğini kaybetmediği gibi bulunduğu alttaşların özelliğini geliştireceği ortaya çıkmaktadır. ZnO ince filmlerin cam esaslı alttaş uygulamalarında tavlama yapılmasının yapısal özellikleri yanında optik ve elektrik özelliklerini geliştirdiği de tespit edilmiş ve gelecekte ince film teknolojilerinin de ALD yöntemi ile üretiminin önemli bir rol alacağı kesindir.

Bu çalışma ALD yöntemi ile üretilen ZnO İnce Filmlerin Elektriksel, Mikroyapısal ve Optik Özelliklerin araştırılması yapılmıştır, bu çalışmada 300 °C, 400 °C, 500°C ve 600 °C sıcaklıklarında tavlama işlemi yapılmış tavlama sıcaklıklarına bağlı olarak yapısal özelliklerinde yapısal gelişmeler görülmüştür. Bundan sonraki çalışmalar için özellikle elektriksel, optik ve mikroyapısal olarak değişikliklerin ZnO ince film uygulamaları için bu özelliklerde 600 °C sıcaklıktan yüksek sıcaklıklar da tavlama işleminin yapılmasının ne gibi sonuçlar ortaya koyacağı hususunda bu çalışmanın referans olarak alınması ve bundan sonraki çalışmalar için bir kaynak olacağı değerlendirilmektedir.

KAYNAKLAR

1. Gültekin, D., Kayış, F., ve Akbulut, H. (2016). ZnO ince film kaplamaların kıvrımlı ağ morfolojisinin incelenmesi. *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 3(1), 25-28.
2. Seeger, K. (2013). *Semiconductor physics*. Berlin: Springer Science and Business Media, 2-8.
3. Şener, E. (2019). *Tavlama Sıcaklığının ve Katkılamasının ZnO İnce Filmlerin Yapısal ve Optik Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 3-8.
4. Massey, J. G., and Lee, M. (1995). Direct observation of the coulomb correlation gap in a nonmetallic semiconductor Si: B. *Physical review letters*, 75(23), 4266.
5. Polat, E.G., (2009). *Sol-Jel Yöntemi ile Bakır ve Kalay Katkılı ZnO İnce Filmlerin Üretilmesi, Optik ve Mikroyapısal Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 6-9.
6. Welser, J., Hoyt, J. L., and Gibbons, J. F. (1994). Electron mobility enhancement in strained-Si n-type metal-oxide-semiconductor field-effect transistors. *IEEE Electron Device Letters*, 15(3), 100-102.
7. Yakuphanoglu, F. (2008). Analysis of interface states of metal insulator semiconductor photodiode with n-type silicon by conductance technique. *Sensors and Actuators A: Physical*, 147(1), 104-109.
8. Teng, F., Hu, K., Ouyang, W., and Fang, X. (2018). Photoelectric detectors based on inorganic p-type semiconductor materials, *Advanced Materials*, 30(35), 1706262.
9. Look, D. C. (2005). Electrical and optical properties of p-type ZnO. *Semiconductor Science and Technology*, 20(4), S55.
10. Sönmezoğlu, S., Koç, M., ve Akın, S. (2012). İnce film üretim teknikleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 28(5), 389-404.
11. Rossmagel, S. M. (2003). Thin film deposition with physical vapor deposition and related technologies. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 21(5), S74-S87.
12. Wasa, K. (1995). Materials engineering for a better global environment. *Bulletin of Materials Science*, 18(8), 937-953.
13. Seshan, K., and Schepis, D. (Eds.). (2018). *Handbook of thin film deposition*. New York: William Andrew.195-304.
14. Seshan, K. (2002). *Handbook of Thin Film Deposition Techniques Principles, Methods, Equipment and Applications*. (Second Editon). CRC Press, 9(1),1-43.

15. Krebs, H. U., Weisheit, M., Faupel, J., Süske, E., Scharf, T., Fuhse, C., Störmer, M., Sturm, K., Seibt, M., Kijewski, H., Nelke, D., Panchenko, E., and Buback, M. (2003). *Pulsed laser deposition (PLD) a versatile thin film technique Advances in Solid State Physics*. Springer, Berlin, Heidelberg, 505-518.
16. De Keijser, M., De Leeuw, D. M., Van Veldhoven, P. J., De Veirman, A. E. M., Neerincx, D. G., and Dormans, G. J. M. (1995). The structure of heteroepitaxial lead titanate layers grown by organometallic chemical vapour deposition. *Thin Solid Films*, 266(2), 157-167.
17. Schubring, N. W., Mantese, J. V., Micheli, A. L., Catalan, A. B., and Lopez, R. J. (1992). Charge pumping and pseudopyroelectric effect in active ferroelectric relaxor-type films. *Physical review letters*, 68(11), 1778.
18. Toxen, A. M. (1961). Size effects in thin superconducting indium films. *Physical Review*, 123(2), 442.
19. Sato, H., Naito, M. (1997). Increase in the superconducting transition temperature by anisotropic strain effect in (001) La_{1.85}Sr_{0.15}CuO₄ thin films on LaSrAlO₄ substrates. *Physica C: Superconductivity*, 274(3-4), 221-226.
20. Koinuma, H., Kanda, N., Nishino, J., Ohtomo, A., Kubota, H., Kawasaki, M., and Yoshimoto, M. (1997). Laser MBE of ceramic thin films for future electronics. *Applied surface science*, 109, 514-519.
21. Ting, S. Y., Chen, P. J., Wang, H. C., Liao, C. H., Chang, W. M., Hsieh, Y. P., and Yang, C. C. (2012). Crystallinity improvement of ZnO thin film on different buffer layers grown by MBE. *Journal of Nanomaterials*, 2012.
22. Wasa, K., Kitabatake, M., and Adachi, H. (2004). *Thin film materials technology: sputtering of control compound materials*. New York: Springer Science and Business Media (435) 30-67.
23. Odagawa, A., Sakai, M., Adachi, H., and Setsune, K. (1998). Characteristics of intrinsic Josephson junctions in a thin stack on Bi-2223 thin films. *Japanese journal of applied physics*, 37(2R), 486.
24. Vossen, J. L., Kern, W., and Kern, W. (Eds.). (1991). *Thin film processes II (Vol. 2)*. Gulf Professional Publishing. 283-353.
25. Hunt, A. T., Carter, W. B., and Cochran Jr, J. K. (1993). Combustion chemical vapor deposition: A novel thin-film deposition technique. *Applied Physics Letters*, 63(2), 266-268.
26. Rath, J. K., Brinza, M., Liu, Y., Borreman, A., and Schropp, R. E. I. (2010). Fabrication of thin film silicon solar cells on plastic substrate by very high frequency PECVD. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(9), 1534-1541.
27. Sun, J., Mourey, D. A., Zhao, D., and Jackson, T. N. (2008). ZnO thin film, device, and circuit fabrication using low-temperature PECVD processes. *Journal of electronic materials*, 37(5), 755-759.

28. Rossi, F. (1998, September). *Fundamentals in ion assisted deposition of thin films*. Workshop microtechnology and thermal problems in electronics, Zakopane, Poland, 15-24.
29. Eryılmaz, O. L., (2001). *Ark fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle nanokompozit Mo-N-Cu kaplamaların üretimi ve karakterizasyonu*. Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 34-39.
30. İnternet: Corning Gorilla Glass. Web: <https://www.corning.com/gorillaglass> Erişim Tarihi: 01 Aralık 2021.
31. Corning Gorilla Glass brings King Kong glass strength to high-tech toys (2010). *Journal of American Ceramic Society*, 89(8), 41-42.
32. Bansal, N. P., and Doremus, R. H. (2013). *Handbook of glass properties*. New York: Elsevier, 7-31.
33. Ellmer, K., Andreas, K. and Rech, B., (2007). *Transparent conductive zinc oxide: basics and applications in thin film solar cells*. Berlin: Springer-Verlag, 2-10.
34. Özöğüt, U. C. (2015). *Tasarlanmış şekle sahip çinko oksit (ZnO) partiküllerinin üretimi ve in vitro toksisitesinin değerlendirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Entitüsü, Eskişehir, 3-6.
35. Steiner, T., (2004). *Nanostructures for Optoelectronic Applications*. Artech House Inc., London, 187-189.
36. Sorar, İ., (2008). *Katkılı ve Katkısız Çinko Oksit (ZnO) İnce Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu*. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 11.
37. Jurablu, S., Farahmandjou, M., and Firoozabadi, T. P. (2015). Sol-gel synthesis of zinc oxide (ZnO) nanoparticles: study of structural and optical properties. *Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran*, 26(3), 281-285.
38. Tsay, C., Fan, K., Chen, S., Tsai, C., (2010). Preparation and characterization of ZnO transparent semiconductor thin films by sol-gel methods. *Journal of Alloys and Compounds*, 495, 126-130.
39. Fan, Z. and Lu, J.G., (2005). Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5(10), 1561-1573.
40. Masuda, S., Kitamura, K., Okumura, Y., Miyatake, S., Tabata, H., and Kawai, T. (2003). Transparent thin film transistors using ZnO as an active channel layer and their electrical properties. *Journal of Applied Physics*, 93(3), 1624-1630.
41. Steele B.C.H. (1991). *Electronic Ceramics*. London: Elsevier Science Publishing Co., 30-33.
42. Jeon, S., Bang, S., Lee, S., Kwon, S., Jeong, W., Jeon, H., Chang, H. J., and Park, H. H. (2008). Structural and electrical properties of ZnO thin films deposited by atomic layer deposition at low temperatures. *Journal of the Electrochemical Society*, 155(10), H738.

43. Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S.J., Morkoç, A. H. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of applied physics*, 98(4), 11.
44. Teko, A. (2014). *Saydam iletken oksit tabakalarda yapısal özelliklerin araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 12-16.
45. Abou Chaaya, A., Viter, R., Bechelany, M., Alute, Z., Erts, D., Zalesskaya, A., Kovalevskis, K., Rouessac, V., Smyntyna, V., and Miele, P. (2013). Evolution of microstructure and related optical properties of ZnO grown by atomic layer deposition. *Beilstein journal of nanotechnology*, 4(1), 690-698.
46. Wang, Z. L. (2004). Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *Journal of physics: condensed matter*, 16(25), R829.
47. Bozkurt, N. (2016). *Eş Püskürtme Tekniği ile Büyütülen MgZnO İnce Filmlerin Yapısal ve Optiksel Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Ankara, 19.
48. Drozd, V. E., Kopilov, N. N., and Aleskovski, V. B. (1997). The electrical field effect on the growth of titanium oxide layers by ML-ALE. *Applied surface science*, 112, 258-263.
49. Suntola, T., and Antson, J. (1977). *Method for producing compound thin films*. U.S. Patent No. 4,058,430. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
50. Suntola, T. S., Pakkala, A. J., and Lindfors, S. G. (1983). *Apparatus for Performing Growth of Compound Thin Films*. Department Of The Navy Washington DC.
51. Profijt, H. B., Potts, S. E., Van de Sanden, M. C. M., and Kessels, W. M. M. (2011). Plasma-assisted atomic layer deposition: basics, opportunities, and challenges. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 29(5), 050801.
52. George, S. M. (2010). Atomic layer deposition: an overview. *Chemical reviews*, 110(1), 111-131.
53. Knez, M., Nielsch, K., and Niinistö, L. (2007). Synthesis and surface engineering of complex nanostructures by atomic layer deposition. *Advanced Materials*, 19(21), 3425-3438.
54. Puurunen, R. L. (2005). Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process. *Journal of applied physics*, 97(12), 9.
55. Leskelä, M., and Ritala, M. (2003). Atomic layer deposition chemistry: recent developments and future challenges. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(45), 5548-5554.
56. Kim, H., and McIntyre, P. C. (2006). Atomic layer deposition of ultrathin metal-oxide films for nano-scale device applications. *Journal of the Korean Physical Society*, 48(1), 5-17.

57. Kääriäinen, T., Cameron, D., Kääriäinen, M. L., and Sherman, A. (2013). *Atomic layer deposition: principles, characteristics, and nanotechnology applications*. New York: John Wiley and Sons. (272) 10-31.
58. Johnson, R. W., Hultqvist, A., and Bent, S. F. (2014). A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications, *Materials today*, 17(5) (236-246).
59. Kim, H., and Maeng, W. J. (2009). Applications of atomic layer deposition to nanofabrication and emerging nanodevices, *Thin Solid Films*, 517 (2563–2580).
60. Gönüllü, M. P., ve Ateş, H. (2019). Atomik Katman Biriktirme Tekniğine Genel Bakış: ZnO, TiO₂ ve Al₂O₃ Filmlerin Üretimi. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji*, 7(3), 649-660.
61. Nair, J. P., Jayakrishnan, R., Chaure, N. B., and Pandey, R. K. (1998). In situ Sb-doped CdTe films. *Semiconductor science and technology*, 13(3), 340.
62. Romero, R., Leinen, D., Dalchiele, E. A., Ramos-Barrado, J. R., and Martín, F. (2006). The effects of zinc acetate and zinc chloride precursors on the preferred crystalline orientation of ZnO and Al-doped ZnO thin films obtained by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 515(4), 1942-1949.
63. Xue, S. W., Zu, X. T., Zhou, W. L., Deng, H. X., Xiang, X., Zhang, L., and Deng, H. (2008). Effects of post-thermal annealing on the optical constants of ZnO thin film. *Journal of Alloys and Compounds*, 448(1-2), 21-26.
64. Islam, M. R., Podder, J., Farhad, S. F. U., and Saha, D. K. (2011). Effect of annealing on the structural and optical properties of nano fiber ZnO films deposited by spray pyrolysis. *Sensors and Transducers*, 134(11), 170.
65. Elilarassi, R., and Chandrasekaran, G. (2010). Effect of annealing on structural and optical properties of zinc oxide films. *Materials Chemistry and Physics*, 121(1-2), 378-384.
66. Malik, G., Mourya, S., Jaiswal, J., and Chandra, R. (2019). Effect of annealing parameters on optoelectronic properties of highly ordered ZnO thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 100, 200-213.
67. Huang, J. S., and Lin, C. F. (2008). Influences of ZnO sol-gel thin film characteristics on ZnO nanowire arrays prepared at low temperature using all solution-based processing. *Journal of Applied Physics*, 103(1), 014304.
68. Mohamed, S. H., Abd El-Rahman, A. M., Salem, A. M., Pichon, L., and El-Hossary, F. M. (2006). Effect of rf plasma nitriding time on electrical and optical properties of ZnO thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67(11), 2351-2357.
69. El-Hossary, F. M., Mohamed, S. H., Noureldein, E. A., and El-Kassem, M. A. (2020). Influence of rf power on growth, structural and optical properties of ZnO synthesized via vapor transport in inductively coupled plasma. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 120, 105284.

70. Hossain, E. S., Chelvanathan, P., Shahahmadi, S. A., Bais, B., Akhtaruzzaman, M., Tiong, S. K., Sopian, K., and Âmin, N. (2019). Fabrication of Cu₂SnS₃ thin film solar cells by sulphurization of sequentially sputtered Sn/CuSn metallic stacked precursors. *Solar Energy*, 177, 262-273.
71. Vigil, O., Cruz, F., Morales-Acevedo, A., Contreras-Puente, G., Vaillant, L., and Santana, G. (2001). Structural and optical properties of annealed CdO thin films prepared by spray pyrolysis. *Materials Chemistry and Physics*, 68(1-3), 249-252.
72. Awad, M. A., Ibrahim, E. M. M., and Ahmed, A. M. (2015). One step syntheses of S incorporated ZnO nanowires for photocatalysis applications. *The European Physical Journal Applied Physics*, 72(3), 30303.
73. Mohamed, S. H. (2011). Synthesis, structural and ellipsometric evaluation of oxygen-deficient and nearly stoichiometric zinc oxide and indium oxide nanowires/nanoparticles. *Philosophical Magazine*, 91(27), 3598-3612.



GAZİ GELECEKTİR...