



**ALD YÖNTEMİ KULLANILARAK ÜRETİLMİŞ ZnO, TiO₂ ve HfO₂ İNCE
FİLM KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU VE DİYOT
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Yağmur ALTAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALURJİ MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

AĞUSTOS 2019

Yağmur ALTAN tarafından hazırlanan “ALD YÖNTEMİ KULLANILARAK ÜRETİLMİŞ ZnO, TiO₂ ve HfO₂ İNCE FİLM KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU VE DİYOT ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Metalurji Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Hakan ATEŞ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Dr. Öğr. Üyesi Ramazan KARSLIOĞLU

Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı , Yıldırım Beyazıt Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Hanifi ÇİNİCİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Tez Savunma Tarihi: 08/08/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

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.

Yağmur ALTAN

08/08/2019

ALD YÖNTEMİ KULLANILARAK ÜRETİLMİŞ ZnO, TiO₂ ve HfO₂ İNCE FİLM
KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU VE DİYOT ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Yağmur ALTAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ağustos 2019

ÖZET

Bu çalışma, atomik katman biriktirme yöntemi ile Si alttaş üzerine farklı sıcaklıklarda büyütülen ZnO, TiO₂ ve HfO₂ metal oksitlerin karakterizasyonunu ve diyot özelliklerinin incelenmesini kapsamaktadır. Bu amaçla ilk olarak Al₂O₃ kimyasal yöntemlerle temizlenen Si alttaşlar üzerine yalıtım katmanı olarak ALD ile büyütüldü. Daha sonra bu tez çalışmasında kullanılacak olan metal oksit ince filmlerden ZnO, TiO₂ ve HfO₂, atomik katman biriktirme yöntemi ile Al₂O₃ yalıtım tabakasının üzerine büyütüldü ve bu oluşan p-n eklemlerden Schottky diyotlar oluşturuldu. Elde edilen yarı iletken metal oksit ince filmlerin yapısal karakterizasyonları XRD ve XPS ile filmlerin yapısal yüzey morfolojisi AFM ve SEM, spektral tepkileri ve optiksel özellikleri UV- Visible Spektrometre, elektriksel analizleri büyütülen ince filmlerin yüzeyine uygun maske yerleştirilerek gümüş (Ag) kontaklar alınarak akım-gerilim (I-V) ölçümleriyle yapılmıştır. Kaplanan ince filmlerin kalınlık karakterizasyonu elipsometre ile tespit edilmiştir. ZnO ve TiO₂ ince filmlerinin elektriksel özellikleri 80°C’de ve 250°C’de başarılı bir şekilde diyot davranışı sergilemiştir. En iyi diyot özelliğinin düşük sıcaklıkta büyütülen filmlerde olduğu görülmüştür. ZnO filminin polikristal yapıda, TiO₂ ve HfO₂ ince filmlerinin amorf yapıda olduğu görülmüştür. Bu çalışmanın, ALD ile Schottky diyot uygulamaları ve optoelektronik uygulamaları için faydalı bir çalışma olacağına ve ileride düşük sıcaklıklarda daha iyi elektriksel özelliklere sahip diyot üretimi için iyi bir kaynak olacağına inanılmaktadır.

Bilim Kodu : 91505

Anahtar Kelimeler : Atomik katman biriktirme, ince film, metal oksit, ZnO, TiO₂,
HfO₂, Schottky diyot.

Sayfa Adedi : 105

Danışman : Prof. Dr. Hakan ATEŞ

CHARACTERIZATIONS AND DIODE PROPERTIES OF ZNO, TiO₂ AND HfO₂ THIN
FILMS PRODUCED BY ALD

(M. Sc. Thesis)

Yağmur ALTAN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

August 2019

ABSTRACT

This study covers the characterization and diode properties of ZnO, TiO₂ and HfO₂ metal oxides grown on Si substrate by atomic layer deposition method. For this purpose, Al₂O₃ was first grown by ALD as an insulating layer on Si substrate which were cleaned by chemical methods. Then, ZnO, TiO₂ and HfO₂ from the metal oxide thin films to be used in this thesis were grown on the Al₂O₃ insulation layer by atomic layer deposition and Schottky diodes were formed from these formed p-n junctions. Structural characterization of semiconductor metal oxide thin films by XRD and XPS, structural surface morphology of films by AFM and SEM, spectral responses and optical properties by UV-Visible Spectrometer, electrical analyzes were made by applying current-voltage (I-V) measurements by taking silver (Ag) contacts by placing an appropriate mask on the surface of the grown thin films. Thickness characterization of coated thin films was determined by ellipsometer. The electrical properties of the ZnO and TiO₂ thin films successfully exhibited diode behavior at 80 °C and 250 °C. It has been found that the best diode property is in films grown at low temperature. ZnO film was polycrystalline and TiO₂ and HfO₂ thin films were found to be amorphous. It is believed that this study will be a useful study for Schottky diode applications and optoelectronic applications with ALD, and it will be a good reference for diode production with better electrical properties at low temperatures in the future.

Science Code : 91505

Key Words : Atomic layer deposition, thin film, metal oxide, ZnO, TiO₂, HfO₂, Schottky diode.

Page Number : 105

Supervisor : Prof. Dr. Hakan ATEŞ

TEŞEKKÜR

Yapmış olduğum bu tez çalışmamda engin bilgi ve tecrübesi ile yardımlarını esirgemeyen, değerli fikirleri ve manevi katkısıyla bana yardımcı olup yol gösteren, her türlü sorunumda gerek özel yaşantımda gerekse tez çalışmamda her daim destek olan, sabrını, sevgisini eksik etmeyen aynı zamanda karakterini, disiplinini, çalışkanlığını en çokta anlayışını örnek aldığım sayın hocam Prof. Dr. Hakan ATEŞ'e en içten duygularımla teşekkür ediyorum.

Tez çalışmam süresince tüm gayret ve emekleri ile her konuda bilgi, deneyim ve tecrübelerini paylaşıp yol gösteren sayın Öğr. Gör. Dr. Meryem POLAT ve karakterize ölçümlerinde yardımlarını esirgemeyen Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi çalışanlarına teşekkür ediyorum.

Aynı zamanda ALD cihazını öğrenmemde ve anlamamda emeği geçen ve tüm sabrıyla bana yardımcı olan arkadaşım Sn. İsmail Kupa'ya, laboratuvar çalışmalarım sırasında ve özel hayatımda hiçbir zaman desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen çok sevdiğim arkadaşlarım Sn. Özlem Başak Özkan ve Sn. Halil İbrahim EFKERE' ye ve bilgilerinden yararlandığım herkese teşekkür ederim.

Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimine 07/2016-11 numaralı proje desteği için teşekkür ederim.

Bu süreçte varlıkları ile bana her zaman güç, huzur ve güven veren, her daim yanımda destekçim olan çok sevdiğim sevgili eşim Caner ALTAN'a, tüm kalpleriyle, en güzel dualarla ve dileklerle beni hiç yalnız bırakmayan hayatımın her anında arkamda olduklarını bildiğim çok sevdiğim biricik ailem İlkiz ÜNAL, Ahmet ÜNAL ve Kevser ÜNAL'a desteklerinden ve emeklerinden dolayı en samimi duygularımla teşekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK BİLGİ.....	5
2.1. Yarı iletkenler.....	5
2.1.1. Katkısız yarı iletken yapılar.....	7
2.1.2. Katkılı yarı iletken yapılar.....	8
2.1.3. Metal oksit n-tipi yarı iletken yapılar.....	9
2.1.4. Metal oksit p-tipi yarı iletken yapılar.....	11
2.1.5. p-n eklemli yarı iletken yapılar.....	13
2.1.6. Metal oksit yarı iletken (MOS) yapılar.....	15
2.2. Metal/Yarı iletken Kontaklarda Akım-İletim Mekanizmaları.....	18
2.2.1. Termiyonik emisyon teorisi.....	18
2.3. Atomik Katman Biriktirme (ALD).....	18
2.3.1. ALD tarihi.....	19
2.3.2. ALD çalışma prensibi.....	21
2.3.3. ALD öncüleri.....	25
2.3.4. ALD büyüme modları.....	27

	Sayfa
2.3.5. ALD penceresi.....	28
2.3.6. Plazma ve termal ALD.....	29
2.3.7. Metal oksitlerin düşük sıcaklıklı ALD'si.....	34
2.3.8. Avantaj ve dezavantajları.....	35
2.4. Metal Oksit İnce Filmler.....	36
2.4.1.Çinko oksit ince film özellikleri ve uygulama alanları.....	36
2.4.2. Titanyum oksit ince film özellikleri ve uygulama alanları.....	38
2.4.3. Alüminyum oksit ince film özellikleri ve uygulama alanları.....	39
2.4.4. Hafniyum oksit ince film özellikleri ve uygulama alanları.....	39
3. KULLANILAN YÖNTEM VE MALZEME.....	41
3.1. Alttaşların Hazırlanması.....	42
3.2. Metal Oksit Numunelerinin Büyütülmesi.....	43
3.3. Isıl Buharlaştırma.....	45
3.4. Karakterizasyon Teknikleri.....	46
3.4.1. Spektroskopik elipsometri.....	46
3.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	48
3.4.3. X-ışını kırınımı (XRD).....	49
3.4.4. X- ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS).....	50
3.4.5. UV-Visible spektrometresi.....	51
3.4.6. Akım-Voltaj (I-V) ölçüm sistemi.....	52
3.4.7. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM).....	53
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	55
4.1. Elipsometre ile yapılan ölçüm sonuçları.....	55
4.2. ALD ile üretilen ZnO, TiO ₂ ve HfO ₂ filmlerinin SEM analiz sonuçları.....	58
4.3. ALD ile üretilen ZnO, TiO ₂ ve HfO ₂ filmlerinin XRD analiz sonuçları.....	64
4.4. ALD ile üretilen ZnO, TiO ₂ ve HfO ₂ filmlerinin XPS analiz sonuçları.....	68

	Sayfa
4.5. ALD ile üretilen ZnO, TiO ₂ ve HfO ₂ filmlerinin UV-VİS analiz sonuçları.....	75
4.6. ALD ile üretilen ZnO, TiO ₂ ve HfO ₂ filmlerinin I-V ve I-t grafikleri.....	76
4.7. ALD ile üretilen ZnO, TiO ₂ ve HfO ₂ filmlerinin AFM analiz sonuçları.....	82
5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....	87
KAYNAKLAR.....	95
ÖZGEÇMİŞ	105

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. ALD yöntemi için alternatif isimler.	20
Çizelge 2.2. ALD ile biriktirilen ince film malzemeleri.....	26
Çizelge 3.1. ALD ile Si alttaş üzerine Al_2O_3 , ZnO , TiO_2 ve HfO_2 kaplama reçetesi.....	45
Çizelge 4.1. ZnO , TiO_2 ve HfO_2 filmlerinin yüzey pürüzlülüğü R_a ve R_{ms} değerleri...	82

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Katkılı yarı iletken oluşturan kombinasyonlar.....	9
Şekil 2.2. As katkılanmış Ge kristali.....	10
Şekil 2.3. Oda sıcaklığında n-tipi yarı iletkenin band yapısı	11
Şekil 2.4. In atomu katkılanmış Ge kristali.....	12
Şekil 2.5. p- tipi yarı iletkenlerde taşıyıcıların hareketi	13
Şekil 2.6. Fermi enerji seviyeleri a) n-tipi yarı iletkenlerde b) p-tipi yarı iletkenlerde	13
Şekil 2.7. p-n eklemnin kontak bölgesinde arınma bölgesinin oluşması	14
Şekil 2.8. p-n eklemnin a) denge b) ileri yönde dış elektrik alan c) ters yönde dış elektrik alan uygulanması halinde enerji bant yapısı	15
Şekil 2.9. MOS yapısının şematik gösterimi.....	16
Şekil 2.10. Aktif çekirdeklenme merkezleri ile alttaş yüzeyini gösteren ALD sürecinin şematik görüntüsü	21
Şekil 2.11. Al ₂ O ₃ ALD reaksiyon dizisinin şematik gösterimi	22
Şekil 2.12. Artan reaksiyon döngü sayılarıyla ALD'deki farklı büyüme modlarının sadeleştirilmiş şemaları: (a) katman katman büyümesi, (b) ada büyümesi ve (c) rastgele biriktirme	28
Şekil 2.13. ALD'nin uygulanabilir sıcaklık aralığı.....	29
Şekil 2.14. PEALD için üç ana tip plazma reaktörü konfigürasyonu.(a) Radikal geliştirilmiş, (b) doğrudan plazma, (c) uzak plazma konfigürasyonları ve (d) uzak konfigürasyonunda doğrudan plazma.....	33
Şekil 3.1. Üretilen cihaz şeması	42
Şekil 3.2. Önerilen tasarımın imalat aşamaları	46
Şekil 3.3. Elipsometre cihazının çalışma prensibi	47
Şekil 3.4. X-ışını kırınımı şematik gösterim	49
Şekil 3.5. X-ışını fotoelektron spektroskopisinin çalışma prensibi.....	51
Şekil 3.6. AFM çalışma mekanizması.....	53

Şekil 4.1. ZnO, TiO ₂ ve HfO ₂ filmlerinin dalga boyuna karşı kırılma indisi grafikleri.....	57
Şekil 4.2. 80 °C'de ve 250 °C'de Si alttaş üzerine biriktirilmiş TiO ₂ ince filmlerinyüzey topografyasının SEM görüntüleri (a) 80 °C, (b) 250 °C ve (c) EDS spektrumu.....	59
Şekil 4.3. 80 °C'de ve 250 °C'de Si alttaş üzerine biriktirilmiş ZnO ince filmlerin yüzey topografyasının SEM görüntüleri (a) 80 °C, (b) 250 °C ve (c) EDS spektrumu.....	61
Şekil 4.4. 80 °C'de ve 250 °C'de Si alttaş üzerine biriktirilmiş HfO ₂ ince filmlerin yüzey topografyasının SEM görüntüleri (a) 80 °C, (b) 250 °C ve (c) EDS spektrumu.....	63
Şekil 4.5. 80 °C ve 250 °C'de ALD tarafından üretilen ZnO'nun tipik XRD grafikleri.....	65
Şekil 4.6. 80 °C ve 250 °C'de ALD tarafından üretilen TiO ₂ 'nin tipik XRD grafikleri	66
Şekil 4.7. 80 °C ve 250 °C'de ALD tarafından üretilen HfO ₂ 'nin tipik XRD grafikleri.....	68
Şekil 4.8. a) ZnO filmin XPS spektrumunun geniş taraması, b) O 1s bölgesinde XPS spektrumu, c) Zn 2p bölgesinde XPS spektrumu	71
Şekil 4.9. a) TiO ₂ filmin XPS spektrumunun geniş taraması, b) O 1s bölgesinde XPS spektrumu, c) Ti 2p bölgesinde XPS spektrumu	73
Şekil 4.10. a) HfO ₂ filmin XPS spektrumunun geniş taraması, b) O 1s bölgesinde XPS spektrumu, c) Hf 4f bölgesinde XPS spektrumu	75
Şekil 4.11. ZnO, TiO ₂ ve HfO ₂ ince filmlerin dalga boyuna bağlı soğurma eğrileri.....	76
Şekil 4.12. ZnO, TiO ₂ ve HfO ₂ ile üretilen cihazların I-V grafikleri	77
Şekil 4.13. ZnO ve TiO ₂ yapılarının 80 ve 250 °C'deki idealite faktörlerinin sıcaklıkla değişimi.....	80
Şekil 4.14. Farklı ALD kaplamalı tasarımların I-t özelliği	81
Şekil 4.15. 80 °C'de üretilen ZnO ince filminin (2D) ve (3D) AFM görüntüsü	83
Şekil 4.16. 250 °C'de üretilen ZnO ince filminin (2D) ve (3D) AFM görüntüsü	83
Şekil 4.17. 80 °C'de üretilen TiO ₂ ince filminin (2D) ve (3D) AFM görüntüsü.....	84
Şekil 4.18. 250 °C'de üretilen TiO ₂ ince filminin (2D) ve (3D) AFM görüntüsü	84
Şekil 4.19. 80 °C'de üretilen HfO ₂ ince filminin (2D) ve (3D) AFM görüntüsü	85
Şekil 4.20. 250 °C'de üretilen HfO ₂ ince filminin (2D) ve (3D) AFM görüntüsü	85

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Bilkent Üniversitesi-UNAM SEM cihazı.....	48
Resim 3.2. X- ışını kırınım cihazı.....	50
Resim 3.3. UV-Vis Cihazı.....	52

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
θ	Bragg Açısı
ϕ	Düzeltilme Faktörü
ΔG	Serbest enerjisi
$\text{\AA}$	Angstrom
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat Derece
cm^3	Santimetreküp
d	Düzlemler Arası Mesaf
$E_{\text{bağlanma}}$	Elektronun bağlama enerjisi,
E_c	İletkenlik Bandı Enerjisi
E_F	Fermi Enerjisi
E_{foton}	X-ışını fotonlarının enerjisi,
E_g	Yasak Enerji Aralığı
E_{kinetik}	Elektronun kinetik enerjisi
E_v	Valans Bandı Enerjisi
eV	Elektrovolt
g	Gram
I	Akım
$^{\circ}\text{K}$	Kelvin
λ	Dalga Boyu
kV	Kilovolt
m^2	Metrekare
mA	Miliamper
mbar	Milibar
MHz	Megahertz
mm	Milimetre
n	Tamsayı
nm	Nanometre

Simgeler	Açıklamalar
-----------------	--------------------

R	Direnç
V	Voltaj
E	Elektrik Alan
μm	Mikrometre
ρ	Özdirenç
Ω	Ohm

Kısaltmalar	Açıklamalar
--------------------	--------------------

AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
Ag	Gümüş
Al	Alüminyum
Al_2O_3	Alüminyum oksit
ALD	Atomik Katman Biriktirme
Ar	Argon
As	Arsenik
B	Bor
Bi	Bizmut
CH_3	Metil
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
DI	Deiyonize
DRAM	Dinamik Rastgele Erişilebilir Bellek
EDX	Enerji yayımlımlı X-Işını <i>Analiz</i>
Ga	Galyum
GaN	Galyum Nitrür
Ge	Germanyum
GPC	Döngü Başına Büyüme
H_2	Hidrojen
CO_2	Karbondioksit
H_2O_2	Hidrojen Peroksit
H_2SO_4	Sülfürik Asit
HF	Hidroflorik Asit

Kısaltmalar	Açıklamalar
In	İndiyum
La₂O₃	Lantanyum Oksit
LED	Işık Veren Diyot
MEMS	Mikro Elektro-Mekanik Sistemler
MOS	Metal Oksit Yarı iletken
MOSFET	Metal Oksit Yarı İletken Alan Etkili Transistör
N₂	Azot
NH₃	Hidrojen Nitrür
O₂	Oksijen
OS-AMP	İşlemsel Yükselteç
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
P	Fosfor
PEALD	Plazma Destekli Atomik Katman Biriktirme
PVD	Fiziksel Buhar Biriktirme
RCF	Geometrik Düzeltme Katsayısı/Faktörü
RF	Radio Frekans
RF	Radio Frekans
I-V	Akım-Gerilim
Sb	Antimon
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
Si	Silisyum
Si₃N₄	Silisyum Nitrür
SiC	Silisyum Karbür
SiO₂	Silisyum oksit
SLM	Dakika Başına Litre Miktarı
SrO	Stronsiyum Oksit
TFT	İnce Film Transistörleri
TiO₂	Titanyum oksit
HfO₂	Hafniyum oksit
TMA	Trimetilalüminyum
UV	Ultra Viole
XRD	X- ışını kırınımı

Kısaltmalar**Açıklamalar****Y₂O₃**

İtriyum Oksit

ZnO

Çinko oksit

ZrO₂

Zirkonyum Oksit

1.GİRİŞ

Günümüzde teknoloji sürekli olarak bir yenilenme içerisinde ve bizlerde hayatın her alanında bu hızla değişen yenilenme sürecinin içerisinde yaşıyoruz. Bu yeni nesil teknolojik gelişmelerin esas ve belirleyici öğelerinden birini oluşturan ince film teknolojisi, bizlerin kullandığı bilgisayar, dizüstü bilgisayar, akıllı telefon,televizyon kumandaları ve haberleşme sistemlerine kadar çoğu elektronik cihazın iç tasarımında bulunmaktadır. Günlük yaşantımızda hemen her alanda kullandığımız aygıtlar içerisinde ve yeni alanlarda da kullanıma ihtiyaç duyulan modern çağda çok önemli bir yere sahip olan ve farklı amaçlara hizmet eden ince filmlerin sahip oldukları çeşitli özellikleri dikkate alınarak farklı teknolojik uygulamalarda kullanılırlar. İnce filmler elektriksel özellikleri sayesinde yarı iletken ve süper iletken cihazlarda, devre elemanı yapımında, manyetik özelliklerinden dolayı hafıza disklerinde, optiksel özelliklerinden dolayı yansıtıcı ve yansıtıcı olmayan kaplamalarda, girişim filtrelerinde, optiksel disklerde, yalıtım ve iletim kaplamalarında, kimyasal özelliklerinden dolayı oksidasyon veya korozyona karşı korumada, sensörlerde ve bunlar gibi değişik birçok alanda kullanılmaktadır. Bu nedenle ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optiksel özelliklerinin incelenmesi büyük ölçüde önem arz etmektedir [1].

Metal oksitler, metalik, yarı iletken, yalıtkan, ferromanyetik, süper iletkenlik, ferroelektrik gibi özellikleri ile kimyasal reaksiyonlarda katalizör, güneş hücrelerinde, bataryalarda, kimyasal veya optik dedektörlerde, boya ve kozmetik sanayisinde, plastik üretiminde, ilaç sanayinde ve yarı iletken endüstrisinde kullanım alanına sahiptir. Metal oksitlerin ince film formu ise kimyasal sensörlerde, yüzey işlemede (çizilmez, su tutmaz, iletken veya yalıtkan yüzey kaplamalarında), elektronik veya optoelektronik aygıtlarda kullanılmaktadır [2]. Metal oksit ince filmlerin yarı iletken özellik taşıyanları ise yüksek bant aralığı, homo-eklem veya hetero-eklem yapılarının büyütülebilir olması, çeşitli alttaşlar üzerinde üretilebilir olmaları gibi birkaç özellikleri ile ince film transistör aygıtlarının üretimi konusunda fazlasıyla rağbet görmektedir. Uzun zamandır yüksek kırılma indisleri nedeni ile yansıtıcı veya yansıma engelleyici kaplama olarak kullanılan bu malzemeler, son yıllarda güneş hücrelerinde verimin arttırılması yarışının hızlanması ile katkılama veya alaşımlama yöntemi ile saydam iletken kontak (metal oksit kontak) olarak da kullanılmaktadır. Aydınlatma uygulamalarında LED (Işık Veren Diyot) aygıtlarının

yaygınlaşması ile yeni bir kullanım alanı bulmuş ve bu uygulamaların oluşturduğu isteklendirme ile pek çok araştırmacının temel çalışma konusu olmuştur [2].

Yarı iletken metal oksit ince filmlerin genellikle 3 eV'den yüksek bant aralığına sahip olması onları morötesi fotodedektörler üretmek için ideal aday yapmaktadır. Genellikle oldukça karmaşık kristal büyütme tekniklerinin uygulanmasını gerektiren SiC, GaN gibi yüksek bant aralıklı yarı iletken malzemelerin üretimi pahalı ve zordur. Ayrıca, bu malzemelerden aygıt üretmek için kullanılan teknikler karmaşık ve uzun süreleri kapsamaktadır. Bu nedenle ürün olarak ortaya çıkan aygıtlar yüksek performans değişkenlerine sahip olmalarına rağmen, nihai kullanıcının elde ettiği aygıtlar yaygın, pratik uygulamalarda kullanılmayacak kadar pahalı olmaktadır. Morötesi algılamanın önemli olduğu çevre kirliliğinin izlenmesi, su sterilizasyonu gibi biyolojik temizleme uygulamaları, alev (veya yangın) algılama, kişisel güneş (veya morötesi ışık) monitörleri gibi uygulama alanlarında kullanılmak üzere yukarıda bahsedilen sebeplerden dolayı aygıt üretimi için basit, pahalı olmayan malzeme ve aygıt üretimine uygun metal oksit ince filmler araştırma konusu olarak ilgi görmektedir [2].

Günümüze dek hızlı bir gelişim süreci geçiren ince film malzemelerindeki ve gereçlerindeki hızlı değişim; yeni işlemlerin, malzemelerin ve teknolojilerin gelişimi için itici bir güç oluşturmaktadır. Bu sebeple, çeşitli uygulamalardaki ince film performans ve yapısı ile ilgili temel fiziksel ve kimyasal özelliklerin başlangıçta var olan özelliklerini geliştirmek ve bu alandaki ilerlemeyi artırmak için birçok deneysel çalışma yapılmış ve model sistemleri geliştirilmiştir. Teorik ve deneysel incelemelerden elde edilen verilerin bir araya getirilmiş sonuçları, yeni ince film sistemlerinin geliştirilmesi ile yapı ve performanslarının şekillendirilmesinde bir önkoşuldur [1].

İnce film üretimi, bütünleştirilecek malzemeye bakarak pahalı olmayan bir yöntemdir zira üretilmek istenilen büyük ve geniş örnekler değil, kaplanmak istenilen alttaş malzemeye göre kolayca biriktirme işlemi yapılabilen bir yöntemdir. İnce filmler kendilerinden beklenen işlevi gösterebilmeleri için uygun kalınlığa ve karakteristik özelliklere sahip olmalıdırlar [1]. İstenilen kalınlık, bileşim, saflık ve kristalin yapıya sahip ince filmlerin birikmesi, üstün cihaz performansı ve işlevselliği elde etmek için iyi bir yoldur [3]. Dolayısıyla, farklı üretim teknikleri ve farklı türde alttaş malzemelerin üzerine üretilmesi denenerek daha kaliteli ve daha iyi ince filmlerin üretim çalışmaları yapılmaya devam

etmektedir [1]. İnce filmlerin püskürtme, moleküler demet büyütme, elektron demeti buharlaşması, döndürme kaplaması, darbeli lazer biriktirme, sol-jel biriktirme, kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve atomik katman biriktirme (ALD) gibi farklı biriktirme yöntemleri farklı alandaki uygulamalarda kullanılmak üzere geliştirilmiştir. Özellikle bunların arasında en dikkat çekici olan son yıllarda geliştirilen ALD tekniğidir. Aşağıdan yukarıya buhar fazlı biriktirme tekniği olan ALD, pek çok eşsiz özelliğe sahiptir. Bu işlemin aşağıdan yukarıya fonksiyonel yapısı, kalınlık ve kompozisyon ve üstün uyumluluk üzerinde mükemmel kontrol sağlar [3].

Birçok optoelektronik ve elektronik cihazda p-n eklemler kullanılır. Metal oksit yarı iletkenler oksijen veya metal atomlarının noksanlığı ya da çokluğundan dolayı oluşan kusurlar nedeniyle ya p tipi ya da n tipi iletkenlik sergiler. Bir oksit yarı iletkeni oluşturduktan sonra onun n veya p tipi karakteristiğini katkı atomları yardımıyla değiştirmek söz konusu değildir. Farklı tip oksit yarı iletkenler elde etmek istiyorsak bu sadece onların oluşturulma aşamasında olabilir. Bu nedenle oksit yarı iletkenlerden homo-eklem yapısı oluşturulamaz ancak p tipi metal oksit üzerinde n tipi oksit yarı iletken büyütülerek p-n hetero-eklem yapmak mümkündür [4].

Son zamanlarda hızla gelişen teknolojiyle birlikte elektronik ve optoelektronik cihazlar içinde yaygın kullanım alanı bulan metal oksit ince filmlerden yararlanılarak üretilen p-n eklemlerle ilgili yapılan araştırma sayısı oldukça fazladır. p-n eklemlerin üretimi için pek çok kaplama yöntemi kullanılmaktadır. Ancak son yıllarda bu kaplama tekniklerinden düşük sıcaklıkta bile yüksek homojenlik ve tam kalınlık büyütme kontrolünden dolayı çok umut verici bir yöntem olan ALD üzerine yapılan çalışmaların sayısı giderek artmıştır. Sunulan çalışmada ALD ile metal oksit ince film kaplamalarının biriktirilmesi sonucu p-n eklemlerin üretilmesi, fiziksel, optik ve yapısal özelliklerinin incelenmesi, I-V ölçümlerindeki sergiledikleri davranışlarının geliştirilmesi, düşük sıcaklıklarda artan serbest taşıyıcı elektronların çokluğu diyotların iletim mekanizması için esas şartlardan biri olduğu için bu düşük sıcaklıklarda kullanılabilecek en iyi yöntemin belirlenmesi, kullanılan yöntemin metal oksit ince filmler üzerindeki etkisinin incelenmesi ve sentezi üzerinde durulmuştur. En iyi diyot özelliği taşıyan yapının belirlenmesi, bu yapının (yapıların) farklı çalışmalar için transistörlerde, MOSFET yapılarında, güneş pillerinde, optik uygulamalarında vs. p-n eklemlerin bulunduğu günümüz cihazlarında kullanılabilirliğinin araştırılması, p-n eklemlerin var olan problemlerine çözüm bulunması,

daha hızlı anahtarlama yapabilen yapıların oluşturulması ve gelecekte ülkemizde bu yöntemle yapılacak olan diyot ve diyot yapısının kullanılacağı cihaz uygulamaları çalışmalarında faydalı olabilecek bir kaynak olması hedeflenmiştir.

Bu çalışmada atomik katman biriktirme yöntemiyle Si alttaş üzerine yalıtkan katman olarak Al_2O_3 ve yalıtkan katman üzerine ZnO , TiO_2 ve HfO_2 filmleri biriktirildi. Bunun için öncelikle bu metal oksitleri biriktirmek için ALD yönteminde sıcaklık, gaz akış miktarları, döngü sayısı gibi parametreler üzerinde çalışılarak uygun reçeteler hazırlandı. 1000 ALD döngüsünde 101 nm kalınlığında yalıtkan tabaka Al_2O_3 , 132 nm kalınlığında ZnO , 48 nm kalınlığında TiO_2 ve 112 nm kalınlığında HfO_2 yarı iletken aktif tabakalar ile elde edilen diyotlara uygun maske yerleştirilip gümüş kontaklar alındı. Filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özelliklerinin iki farklı sıcaklığa bağlı olarak sentezini ve incelenmesini kapsamaktadır. Bu özellikleri incelemek için I-V ölçümlerinden, SEM, AFM, XRD, XPS analizlerinden, UV-Vis spektrumundan yararlanılmıştır. Bu çalışmanın amacı üretilen metal oksit yarı iletken ince film yapıları ile bir diyot yapısı elde edebilmek, elde edilen diyot yapılarının yapılan ölçüm ve analizlerle diyot özelliği gösterip göstermediği, en iyi özelliklere sahip hetero-eklem yapısının belirlenmesi ve bu yapıların yapısal, elektriksel ve optik özelliklerini incelemektir.

2. TEORİK BİLGİ

2.1. Yarı iletkenler

Tarihten bugüne insanoğlu fiziksel dünyayı değiştirmemize yardımcı olacak ve hayatımızı kolaylaştıracak birçok önemli buluş yapmış ve bunları zaman içerisinde geliştirerek bilim tarihine her geçen gün yeni katkılarda bulunmuştur. İnsanlık tarihini ve dünyayı etkilemiş en önemli buluşlardan biri yarı iletken malzemelerin üretimi olmuştur. 18. yüzyılın ilk çeyreğinde iletken ve yalıtkan kavramları ortaya atılarak elektriği ileten ve iletmeyen malzemeler sınıflandırılmıştır. 19. yüzyılda ise Michael Faraday "yarı iletken malzeme" adını verdiği yeni bir malzeme sınıfı tanımlamıştır. 1800'lü yıllardan günümüze kadar yarı iletken malzemelerin gelişimi, onu gündelik hayatımızın vazgeçilmezi yapmıştır [5].

Günümüzde teknolojinin bu kadar gelişmesinin temeli malzemelerde yarı iletkenliğin keşfi olduğundan modern bir dünya ve teknoloji yarı iletkenler olmadan düşünülemez hale gelmiştir. Yarı iletken malzemelerin varlığı ile insan hayatında önemli olan birçok cihazdan faydalanma imkânına sahip olunmuştur. Eğer yarı iletken malzemeler olmasaydı bugün birçok cihazdan yararlanılamayacaktı. Haberleşme ve iletişim teknolojilerindeki sürekli talep, nano teknolojiler ve savunma sanayi uygulamaları için yoğun çalışmalar yarı iletken malzeme çalışmalarına da hız kazandırmıştır.

Yarı iletken malzemelerin en fazla kullanıldığı uygulama alanı bilgisayar teknolojileri alanıdır. Yarı iletken malzemeler kullanılarak diyotlar, transistörler ve bütünleşmiş devreler gibi pek çok elektronik aygıt üretilmektedir. Entegre devrelerin kullanımı teknoloji alanında ikinci bir endüstri devrimini başlatmıştır.

Bir bütünleşmiş devre; bir tek-silisyum kristali üzerinde iç bağlantılar, diyotlar, transistörler, dirençler ve kondansatörlerin bir araya getirilmesinden meydana gelir. Entegre devreleri; bilgisayarların, televizyonların, videoların, saatlerin, kameraların, hesap makinelerinin, otomobillerin, uçakların, robotların, uzay araçlarının ve günümüzde kullanılan tüm haberleşme sistemlerinin kalbini oluşturmaktadır. Bu durum bize bütünleşmiş devrelerin ve transistörlerin teknolojinin en değerli parçalarından olması

sebebiyle yarı iletken ve elektronik teknolojisinin hayatımızdaki öneminin büyüklüğünü göstermektedir [5].

Endüstriyel ve bilimsel çalışmalarda mühim bir yere sahip olan yarı iletken filmler, seçilen alttaşların üzerine üretilecek malzemenin çok katmanlı olarak veya ince bir katman halinde depolanması ile üretilabilmektedir. Birçok farklı ve kolay yöntemle elde edilebilen yarı iletken filmin kalınlığı 1µm'den küçük ise "ince film", eğer filmin kalınlığı bu değerden büyük ise "kalın film" olarak tanımlanmaktadır. Bu ince ve kalın filmlerin kullanım alanları; ısıya dayanıklı malzeme kaplama işlemleri, atmosfer basıncına ve ısıya karşı malzemelerin korunması, malzemelerin ömür sürelerinin arttırılması, korumalı giysiler, optik devreler ve elektronik devreler, güneş pilleri ve bilgisayarlarda hafıza bölümleri gibi çeşitli alanlar sayılabilir [5].

Asırlar önce cam ve seramikler üzerine dekorasyon yapmak amacıyla soy metallerin ince filmleri ilk olarak burada kullanılmıştır. İlerleyen zamanda, cam yüzeyler üzerinde gümüş tuzlarından faydalanarak gümüş filmleri elde edilmiştir. 1940'dan itibaren sürekli artan bilimsel çalışmalar beraberinde daha yeni ve daha kaliteli ince film elde etme yöntemlerini de getirmiştir. 1938 yılında ilk ince filmin "elektroliz" yöntemiyle elde edilmesinin ardından Bunsen "kimyasal reaksiyon" tekniğiyle, Grove "akkor boşalma sıçratma" tekniğiyle, Faraday "asal gaz içerisinde buharlaştırma" tekniğiyle, Nahrwolde ve Kundt "joule ısıtması" tekniğiyle yeniden ince filmler üretmişlerdir. Ancak o dönemde geliştirilmiş vakum cihazları olmadığından yapılan bu ince film çalışmaları, sadece birer laboratuvar çalışması olarak kalmıştır. Vakum cihazlarının geliştirilmesinin ardından, modern yöntemlerle elde edilen ince filmlerin kristal yapılarının, elektriksel ve optik özelliklerinin belirlenmesine yönelik araştırmalar hız kazanmaya başlamıştır. Gelişen teknolojiye paralel olarak ince filmlerin kullanım alanları da çeşitlenmektedir. İnce filmler elektronik cihazların ve optoelektronik endüstrisinin ana zeminini oluşturmaktadır. Bu sebeple bilgisayardan cep telefonuna, hesap makinesinden hafıza kartlarına kadar hayatımızın her anında kullandığımız çoğu cihazda ince filmleri görmemiz mümkündür [5].

Yarı iletkenler; iletkenlik bakımından iletkenler ile yalıtkanlar arasında yer alan malzemelerdir. Yarı iletkenleri yalıtkanlardan daha iletken; ancak oda koşullarında elektriği iletkenlere göre daha az ileten malzemeler olarak tanımlamak mümkündür [6].

Yarı iletkende iletim, genellikle safsızlık atomlarına, sıcaklığa, ışığa, ısıya ve manyetik alan gibi birçok etkene bağlıdır. Böylece iletimdeki bu duyarlılık yarı iletken malzemeleri elektronik uygulamalar için önemli hale getirir [7].

Katıların yapılarına göre ana kategorileri, kristalli (kristalin), çok kristalli (polikristalin) ve amorf olmak üzere üç kısma ayrılır. Çeşitli elektronik araçlarda bazı çok kristalli ve amorf yarı iletkenler geniş kullanım alanı bulsa da, elektronik uygulamalarda daha çok kristalin yarı iletken malzemeden yararlanılır. Kristalin malzemelerde, atomlar düzenli olarak dizilirler ve tekrarlanan üç boyutlu bir modelde düzenlenmişlerdir. Üç boyutlu düzende sürekli olarak tekrar eden en küçük hacimsel yapıya “birim hücre veya birim kafes” adı verilir. Kristal içinde tekrar eden yapıların en basiti birim hücredir. Birim hücrelerin yan yana getirilmesi ile kristal kafesi oluşur. Tüm katı, basit hücre denilen yapının üç boyutta tekrarlı ötelemesi ile oluşur. Geometrik kolaylık için, kristal malzemenin yapı bloğu olarak daha büyük bir atomik model, bir temel hücre (unit cell), seçmek de mümkündür. Yarı iletkenleri periyodiklik temelinde katılar olarak tanımlamak büyük öneme sahiptir, bu tanımlama, 5×10^{22} atom/cm³ gibi büyük bir toplam seçmek yerine tek bir temel hücre seçerek kontrol edilebilir hale gelir [6].

Kristal katı olarak adlandırılan çok kristalli malzemeler, farklı yönelimlere (oryantasyon) sahip çok sayıda küçük kristal ya da taneden meydana gelmiştir ve bu kristal bölgeler tane sınırları ile ayrılmışlardır. Kristal malzemelere karşın, amorf yarı iletkenler, periyodik yapıya sahip olmayan kısa mesafede düzendedirler. Yarı iletken teknolojisinin temel çabalarından biri, istenmeyen hata yoğunluklarını yarı iletken özelliklerini veya araç performansını etkilemeyecek düzeye düşürmektir. Yarı iletkenlerdeki hataların varlığı her zaman öngörülmesi ve bunların çeşitli yarı iletken özellikleri üzerindeki etkileri göz önünde bulundurulması gerekse de, öncelikle katı halin ideal bir resmini, sonsuz bir düzenli sırada atomlar içeren bir sistem olarak geliştirmeliyiz. Gerçek katılar, etkileri hem neredeyse mükemmel dizili kristal yapıda hem de malzemenin fiziksel özellikleri üzerinde olan çeşitli düzensizlikler temelinde anlaşılabilir [6].

2.1.1. Katkısız yarı iletken yapılar

Örgü kusuru içermeyen veya katkılama yapılmamış haldeki yarı iletkenler, katkısız (saf) yarı iletken malzeme olarak tanımlanır. Saf bir yarı iletken $T=0$ (mutlak sıfırda) tutulursa

ve herhangi bir uyarıcı ışık gönderilmezse dışarıdan, oluşan tüm elektron deşik çiftleri tekrardan birleşerek yok olur. Yani böyle bir malzemenin valans bandı, mutlak sıfırda elektronlarla dolu iken, iletim bandında serbest elektron bulunmamaktadır. Ancak sıcaklık arttıkça yasak band aralığı çok büyük olmadığından ısısal etkileşmeler neticesinde kırılmış valans bağların sayısı artar ve bu nedenle serbest elektronların ve boşlukların konsantrasyonu da artar. Belirli bir süre sonunda katkısız yarı iletkenlerde iletkenlik bandındaki elektronların yoğunluğu, değerlik bandındaki boşlukların yoğunluğuna eşit olacak şekilde denge durumuna gelir. Çünkü bir elektron termal uyarma sonucu valans bandında bir boşluk bırakarak iletim bandına geçer [8].

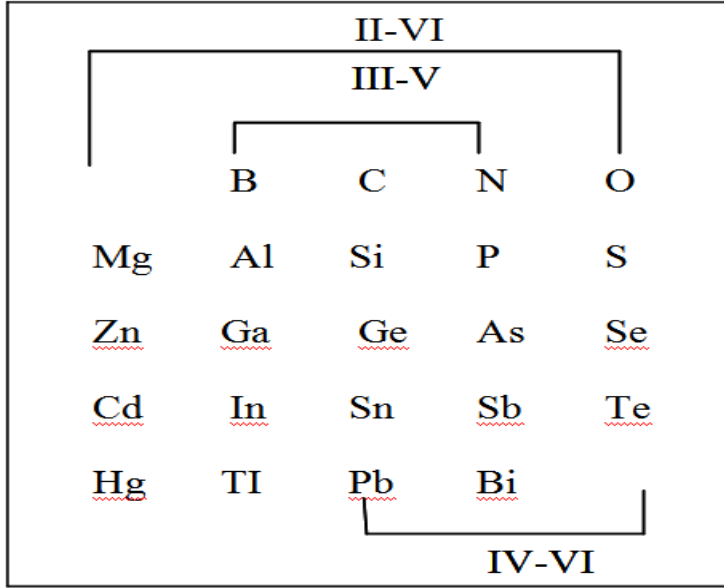
Bu malzemelerde elektriksel veya termal enerji ile uyarılan elektronlar yasak enerji aralığını aşarak iletim bandına geçerler ve bu şekilde elektriksel iletkenlik sağlarlar. Katkısız yarı iletkenlere örnek olarak Germanyum (Ge) ve Silisyum (Si) verilebilir. Yarı iletken enerji band diyagramında $T=0$ °K sıcaklıkta yarı iletkende herhangi bir taşıyıcı hareketi oluşmaz. Ancak, sıcaklık $T>0$ °K yükseltildiğinde, yasak enerji aralığını aşacak seviyede bir enerjiyi alan elektronlar valans bandından iletim bandına geçerler. Bu şekilde oluşan elektron hareketi ile elektriksel iletkenlik sağlanır [8].

Fakat valans bandındaki hareket boşluklarla sınırlı olacaktır. Çünkü valans banddan uyarılan bir elektron geride bir boşluk bırakacak ve tekrar başka bir boşluğa geçmesi durumunda bu sefer en son bulunduğu yerde de yine bir boşluk bırakmış olacaktır. Bu olay, elektronlarla boşlukların yer değiştirmesi gibi düşünülebilir. Bu durum bize elektron hareketine zıt yönde hareket eden ve kütlesi elektron kütlesi gibi olan bir parçacığın tanımlanması imkânını verir ve buna boşluk (boşluk, deşik) denir. Her uyarılma sonucunda elektron ve deşiklerin çift halde üretilmesinden dolayı valans bandındaki boşluk yoğunluğu ile iletim bandındaki elektron yoğunluğu birbirine eşit olduğundan bu malzeme katkısız yarı iletken olarak tanımlanır [8].

2.1.2. Katkılı yarı iletken yapılar

Yarı iletken malzemeler akımı iyi iletmezler. Aslında ne iyi bir iletken, ne de iyi bir yalıtıcıdır. Çünkü valans bandındaki boşlukların ve iletim bandındaki serbest elektronların sayısı sınırlıdır. Saf Si veya Ge' un serbest elektron veya boşluk sayısı artırılarak iletkenliği ayarlanmalıdır. İletkenliği ayarlanabilen Si veya Ge, elektronik devre

elemanlarının yapımında kullanılır. Yarı iletken malzemelerin karakteristikleri, nispeten saf yarı iletken malzemeye bazı katkı atomları eklenerek önemli ölçüde değiştirilebilir. Bu katkılama işlemine tabi tutulan yarı iletken malzemeye katkılı malzeme adı verilir. Şekil 2.1' de katkılı yarı iletken oluşturabilen element kombinasyonları verilmiştir. Yarı iletken eleman üretiminde büyük öneme sahip iki katkılı malzeme vardır: n-tipi ve p-tipi [9].



Şekil 2.1. Katkılı yarı iletken oluşturan kombinasyonlar [6]

Katkılı yarı iletkenlerin avantajlarını şu şekilde sıralayabiliriz:

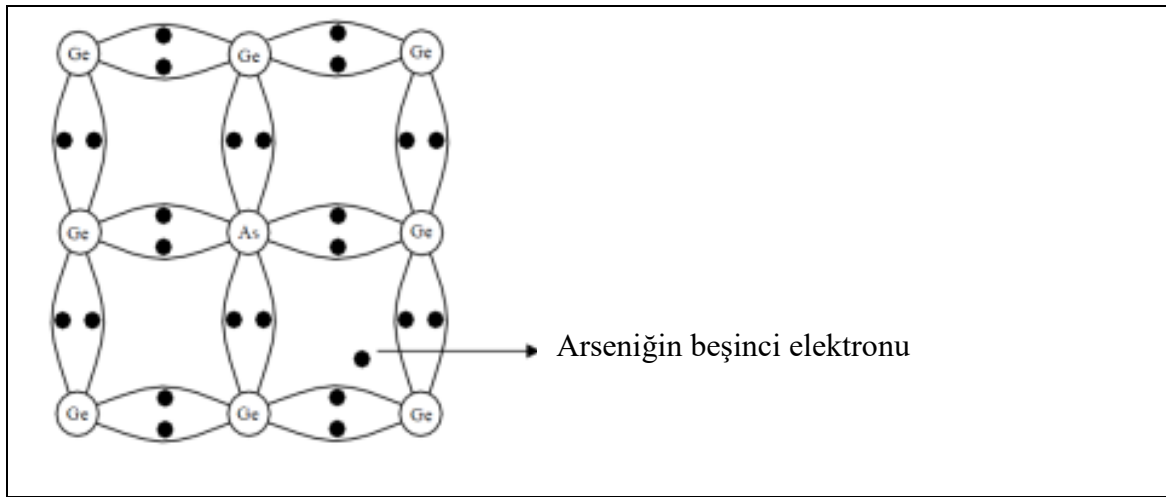
- Birçok cihaz için düşük enerji tüketimi sağlar.
- Yüksek hız ve gücün gerekli olduğu cihazlarda bu yarı iletkenlerin çoğu yüksek elektron hareketliliğine sahip oldukları için bu özelliklerinden dolayı kullanılabilirler.
- Bantlar arası açıklıkları oldukça geniş aralıklıdır [6].

2.1.3. Metal oksit n-tipi yarı iletken yapılar

Periyodik cetvelin IV-A grubunda bulunan dört değerlik elektronuna sahip Si ve Ge yarı iletkenleridir. Si atomunun sahip olduğu elektronlar diğer Si atomlarının elektronlarıyla kovalent bağ yaparlar. Buna son yörüngelerinde beş serbest elektronu bulunan periyodik cetvelin V-A grubu elementleri (N, P, As, Sb, Bi) eklendiğinde kristal yapı içinde safsızlıklar oluşur. Bu safsızlık atomlarının beş elektronundan dördü Si atomlarıyla

kovalent bağ oluşturulabilir. Bağ yapmayan bu beşinci elektronun bağlanma enerjisi çok düşüktür ve böylece kristal içinde bağımsız olarak hareket etmeye başlar [10].

Kristal içerisindeki bağ yapmayan elektronlar enerji seviyesi meydana getirir. Bu ek seviye yasak band aralığında iletkenlik bandının hemen altında bulunur. Elektronun bu seviyesinden uyarılması için (bağ yapmayan beşinci elektronun hareketi için) çok küçük bir enerjiye ihtiyaç vardır. Her uyarılmayla bir elektron iletkenlik bandına geçer. Bu tip safsızlıklara verici (donör) denir. Her bir verici elektronu safsızlık seviyesinden uyarılır ve böylece değerlik bandında hiçbir boşluk meydana gelmez [10].

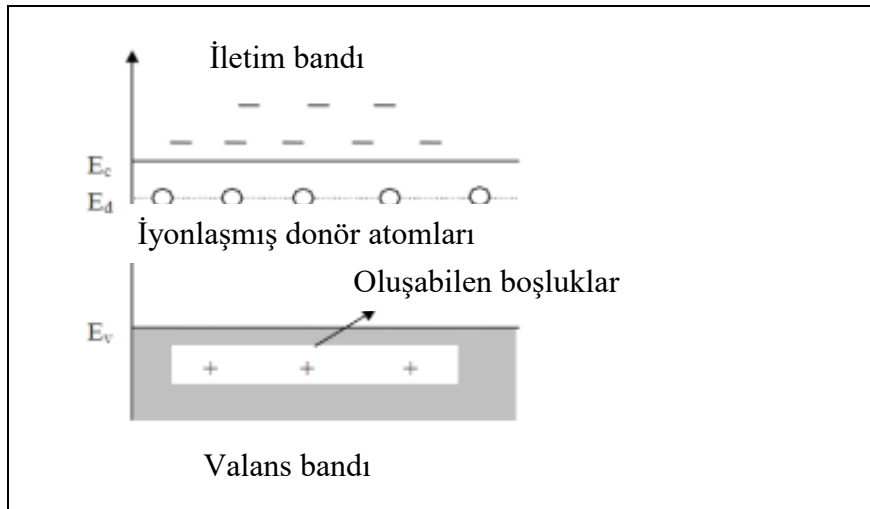


Şekil 2.2. As katkılanmış Ge kristali

Ge kristali (4 valans elektronuna sahip) V. grup elementlerinden olan As (5 valans elektronuna sahip) atomu ile katkılındığında; kristal içerisinde As atomunun dört elektronu, Ge atomunun dört elektronu ile kovalent bağ yapar. Ancak As atomunun beşinci elektronu bağ yapmaz, fakat As atomuna çok zayıf bir elektriksel kuvvet ile bağlanır. Ge kristali As atomunun yapıya girmesiyle fazla bir elektrona sahip olmuştur. Bu nedenle As atomu, elektron verici (donör) atomdur [10]. Şekil 2.2' de As katkılanmış Ge kristali görülmektedir.

Donör atomlarının yarı iletken içerisinde bulundukları enerji seviyesi donör enerji seviyesi olarak isimlendirilir. Donörün enerji seviyesi, yasak enerji aralığında yer alır ve iletim bandının alt sınırının biraz aşağısında bulunmasından dolayı, donör elektronları çok küçük enerjilerle iyonlaşarak iletim bandına geçerler. n-tipi yarı iletkenlerde donör

atomlarının iyonlaşma enerjileri, iletim bandına yakın olduğu için oda sıcaklığında donör atomlarının hemen hemen tamamı iyonlaşır. İletkenlik bandına çıkan elektronlara karşılık valans bandında boşluklar oluşmaz. Ayrıca yeterli ısı enerjisi temin eden valans bandı elektronları da iletim bandına geçer. Dolayısıyla iletim bandındaki elektronların yoğunluğu, valans bandındaki boşlukların yoğunluğundan daha fazla olduğundan dolayı elektriksel iletkenliğin büyük bir kısmına elektronlar katkı sağlanmış olacaktır [10]. Şekil 2.3' te oda sıcaklığında bulunan bir n-tipi yarı iletkenin band yapısı gösterilmektedir.

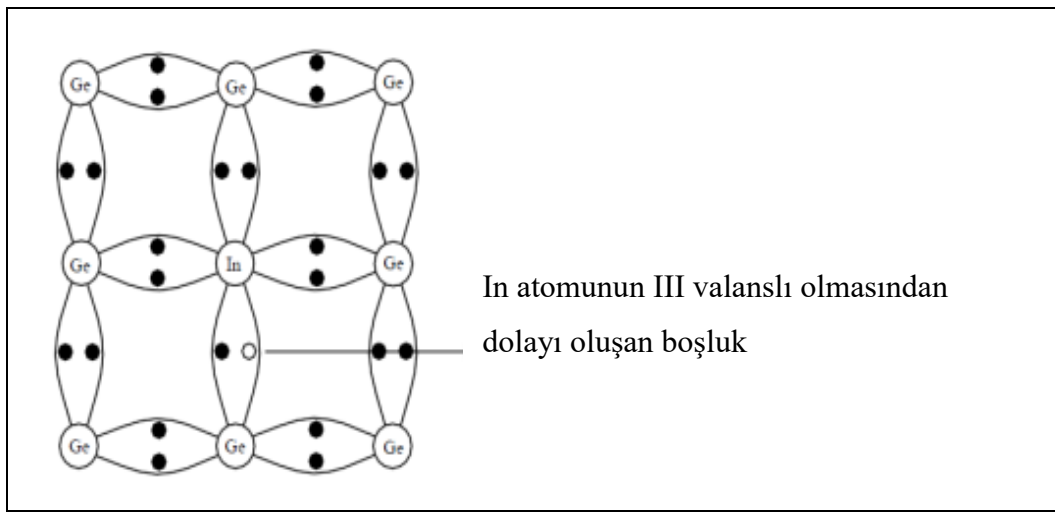


Şekil 2.3. Oda sıcaklığında n-tipi yarı iletkenin band yapısı

2.1.4. Metal oksit p-tipi yarı iletken yapılar

Si veya Ge gibi yarı iletkenler içine periyodik cetvelin IIIA grubundan (B, Al, Ga, In, Tl) gibi safsızlıklar eklenirse oluşan yeni oluşturulan örgüde kovalent bağları tamamlamak için elektron eksik olacağından bu eksiklik safsızlık atomuna bağlı bir boşluk gibi görülebilir. Bu boşluk, elektron geçişiyle safsızlık atomu içinde hareket edebilir. Böyle bir safsızlık atomu band aralığı içinde enerji seviyesi oluşturur ve bu ek seviye değerlik bandının hemen üstündedir. Boşluğun bir elektronun değerlik bandından safsızlık seviyesine ısısal uyarılması sonucunda olduğu düşünülebilir. Böyle bir geçiş ile sadece değerlik bandı içinde bir boşluk yani bir taşıyıcı olur. Serbest elektron safsızlık seviyesi veya iletim seviyesinin hiçbirinde oluşmaz. Bu tip safsızlıklar alıcı (Akseptör) olarak adlandırılır ve band aralığında meydana gelen ek seviyeye ise alıcı seviyesi denir. Bu tip yarı iletkenlerde boşlukların sayısı elektronların sayısından fazla olduğu için p-tipi yarı iletken olarak adlandırılır. Bir yarı iletken kristal akseptör atomlarıyla katkılanırsa, çoğunluk taşıyıcıları

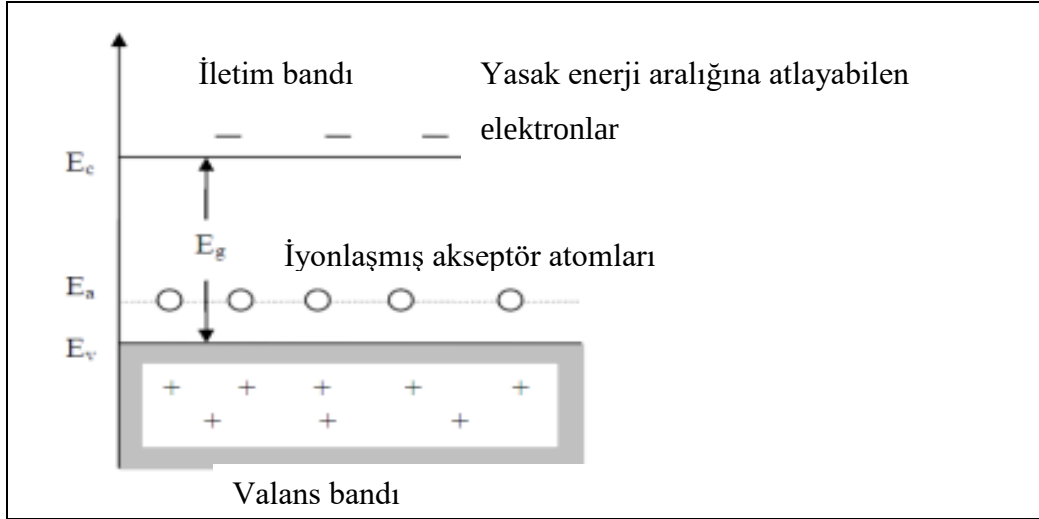
boşluklar olur. 4 valans elektronuna sahip Germanyum (Ge) kristalinin III. grup elementlerinden olan 3 valans elektronuna sahip İndiyum (In) atomu ile katkılандığında kristal içerisinde In atomunun üç elektronu, Ge atomları ile kovalent bağ yapar. Bu durumda oluşması gereken dördüncü kovalent bağda bir boşluk meydana gelir. Bu boşluk (hol) bir başka bağdan kapılan bir elektron tarafından doldurulur ve hol bu elektronun yerine geçer. Böylece hol kristal içerisinde hareket eder. Buna karşılık, iletim bandına bir elektron çıkmaz [10]. Şekil 2.4' de In atomu katkılanmış Ge kristalinin şematik gösterimi verilmiştir



Şekil 2.4. In atomu katkılanmış Ge kristali

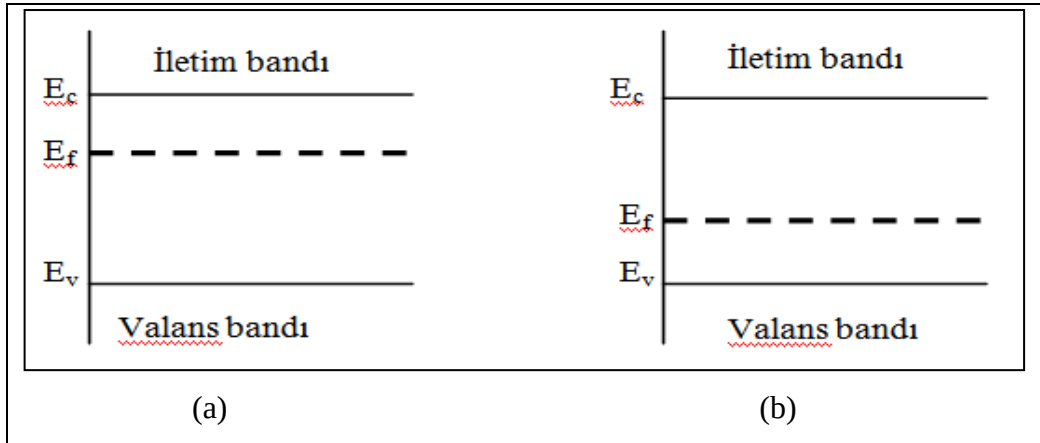
Burada, Ge kristalinden In atomunun yapıya girmesi ile bir elektron alındığı için In atomu elektron alıcı anlamında kullanılan akseptör atomu olarak adlandırılır. Akseptör atomlarının bulundukları akseptörün enerji seviyesi, yasak enerji aralığında valans bandının üst sınırına yakın bir yerde olması nedeniyle akseptör atomları çok küçük bir enerjiyle iyonlaşır. Yalnız akseptör atomları, donör atomlarından farklı olarak elektron alarak iyonlaştıkları için valans bandında boşluklar bırakırlar buna karşılık iletim bandında elektron oluşmaz. Ancak yeterli ısı enerjisi alan valans bandı elektronu iletim bandına geçebilir. Dolayısıyla böyle bir durumda valans bandındaki boşluk sayısı, iletim bandındaki elektron sayısından fazla olur.

Genel olarak; p-tipi yarı iletkenlerde iletme çoğunluk taşıyıcılar olarak boşluklar, azınlık taşıyıcılar olarak elektronlar katkıda bulunurlar. Bu durum Şekil 2.5.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.5. p- tipi yarı iletkenlerde taşıyıcıların hareketi

Katkılı yarı iletkenlerde Fermi enerji seviyesi katkı atomlarının yoğunluğuna ve cinsine göre değişebilmektedir. Fermi enerji seviyesi ($N_{Donör} - N_{Akseptör}$) net katkı yoğunluğuna bağlıdır. n-tipi yarı iletkenlerde ($N_D - N_A > 0$) olduğu için Fermi enerji seviyesi iletim bandına doğru kayar. p-tipi yarı iletkenlerde ($N_D - N_A < 0$) olduğu için Fermi enerji seviyesi valans bandına doğru kayar (Şekil 2.6.) [10].

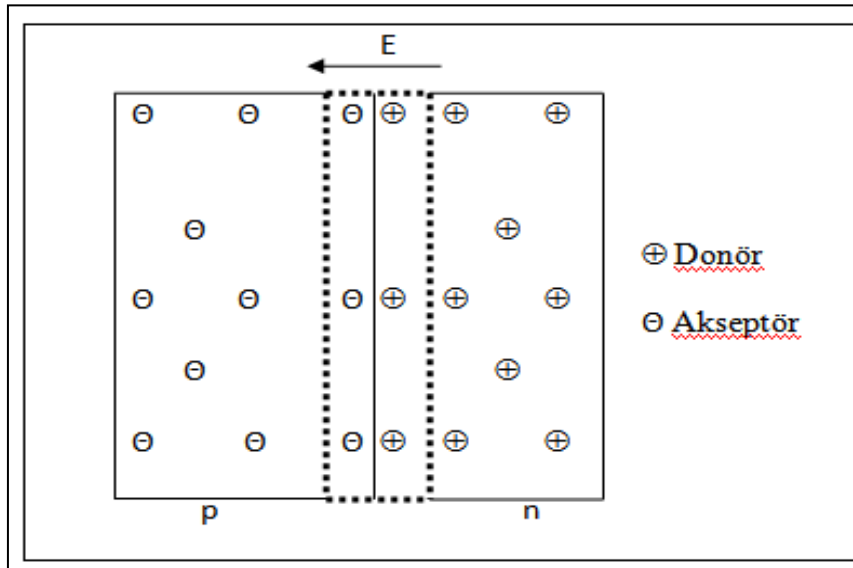


Şekil 2.6. Fermi enerji seviyeleri a) n-tipi yarı iletkenlerde b) p-tipi yarı iletkenlerde

2.1.5. p-n eklemli yarı iletken yapılar

İki farklı tip iletkenliğe sahip yarı iletkenler birbirleriyle temas ettirildiğinde p-tipi ve n-tipi arasındaki geçiş bölgesi (yaklaşık 0.1-1 μm genişliğinde) p-n eklemi olarak tanımlanır. Bir p-tipi yarı iletken n-tipi bir bölge oluşturulduğu zaman ya da n-tipi yarı

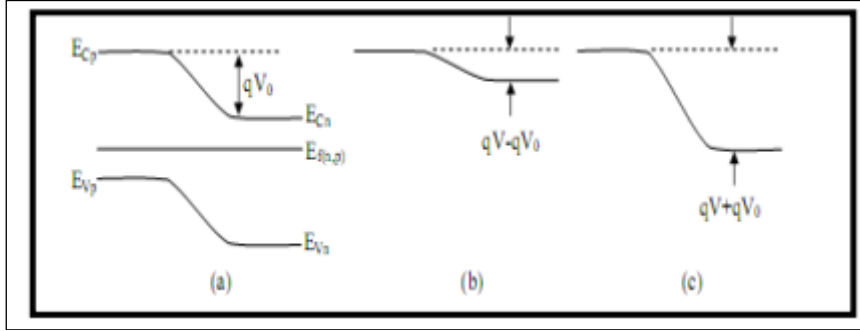
iletkende bir p-tipi bölge oluşturulduğu zaman yani bir p-n eklem oluşumu sırasında büyük konsantrasyon gradyanı oluşur. Bu durumda, elektronların difüzyon akışı n-tipi yarı iletken, p tipi yarı iletken; deşiklerin akışı ise ters yönde p-tipi yarı iletken, n-tipi yarı iletken oluşmaktadır. Deşiklerin p-tipi bölgeden ayrılması ile geride eksi (-) yükler kalırken elektronların n-tipi bölgeden ayrılması ile geride (+) yükler kalır. Yük taşıyıcılarının difüzyonuyla, yarı iletkenlerin temas bölgesindeki yüklerin elektriksel dengelenme şartı bozulmaktadır. Deşiklerin ve elektron difüzyonları denge kuruncaya kadar yani p-tipi ile n-tipi yarı iletkenin Fermi enerjileri eşit oluncaya kadar devam eder. Denge durumunda yük geçişlerini engelleyecek bir elektrik alan oluşur. Kontak bölgesinin p-kenarında, deşiklerden arınmış negatif yüklü bir bölge oluşur, bölgede akseptör iyonları kalır. Kontak bölgesinin n-kenarında ise elektriksel dengelenmemiş pozitif yüklü donör iyonları kalır [11]. Bu durumda eklem yüzeyinin her iki tarafındaki bölge serbest taşıyıcılar açısından arınmış bölgedir. Bu bölgeye “tüketim bölgesi, uzay yük bölgesi veya eklem bölgesi” denir. Şekil 2.7.'de p-n eklem kontak bölgesinde arınma bölgesinin oluşması gösterilmektedir.



Şekil 2.7. p-n eklem kontak bölgesinde arınma bölgesinin oluşması

Böylece, p ve n-tipi yarı iletkenlerin arasında iki zıt yüklü katmandan oluşmuş bölgeye p-n eklem (p-n kavşak) denir ve bölgenin genişliği p-n eklem genişliği olarak tanımlanır. p-n eklem içinde, kondansatördeki gibi n-tipi yarı iletken p-tipi yarı iletken yönlenmiş sabit elektrik alanı meydana gelmektedir. Yük taşıyıcılarının difüzyonu ile oluşmuş elektrik alan, yük taşıyıcılarının sonraki difüzyonuna engel olmaktadır. Sonuçta, yük

taşıyıcılarının difüzyon akışı dengeye gelir ve p-n eklemının elektrik alanı etkisiyle oluşmuş elektro difüzyon akışı durur. n-tipi ve p-tipi bölgeler arasında potansiyel farkı meydana gelir. n-tipi bölgenin potansiyeli, p-tipi bölgenin potansiyeline göre pozitiftir [11]. Şekil 2.8.'de p-n eklemının denge (a), ileri yönde elektrik alan (b) ve ters yönde dış elektrik alan (c) uygulanması halinde enerji bant yapısı gösterilmektedir.

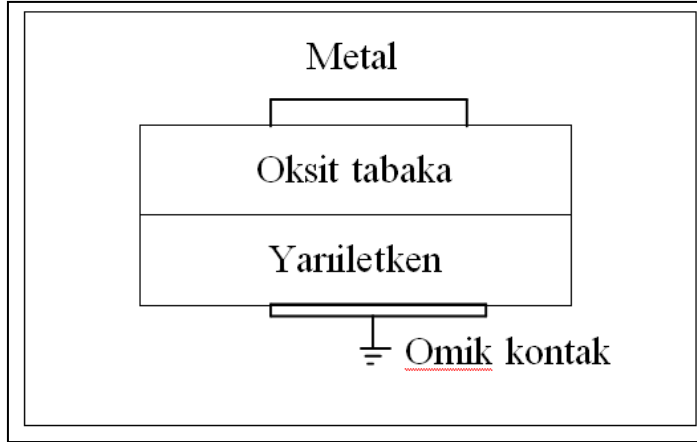


Şekil 2.8. p-n eklemının a) denge b) ileri yönde dış elektrik alan c) ters yönde dış elektrik alan uygulanması halinde enerji bant yapısı

p-n eklem elektrik alanına zıt yönde dışarıdan gerilim uygulandığı zaman p-n eklem ileri yönde kutuplanmış olur. Yani p tarafı pozitif, n tarafı negatif kutuplanırsa Şekil 2.8.'deki gibi potansiyel engeli küçülür ve yük taşıyıcıların engeli geçme olasılığı artar. Böyle olduğunda ekleminden akım geçer. Tam tersi yapıldığında potansiyel engel daha da büyüyeceği için ekleminden akım geçmez [11].

2.1.6. Metal oksit yarı iletken (MOS) yapılar

Metal-Oksit-Yarı iletken yapılar, omik kontak yapılmış bir yarı iletken tabaka üzerine yalıtkan bir oksit tabakası ve bu tabakanın üzerine ise bir metal tabakanın büyütülmesi ile oluşan katlı yapılardır. Metal-Oksit-Yarı iletken (MOS, Metal Oxide Semiconductor) elemanları, katı hal fiziğinde metal-yarı iletken kontaklar sınıfına girmektedir (Şekil 2.9). MOS yapıları günümüz elektronik teknolojisinde büyük rol oynayan ana yapılardandır. Bu yapıların kullanıldığı modern elektronik devre elemanlarının sergiledikleri performans, MOS kalitesine önemli ölçüde bağlıdır [12].



Şekil 2.9. MOS yapısının şematik gösterimi

MOS yapılarda M/S ara yüzeyindeki oksit tabakasının dielektrik (yalıtkan) özelliğinden dolayı bu yapılar paralel levhalı bir kondansatöre benzemektedir ve levhalardan birisinin metal, diğerinin yarı iletken olmasından dolayı asimetrik kondansatör olarak tanımlanabilir. İdeal ve Gerçek MOS yapılar olmak üzere ikiye ayrılır. Aşağıda verilen özellikleri taşıyan eleman ideal MOS yapısı olarak tanımlanmaktadır [12].

- 1) Metal ve yarı iletken tabakalar arasındaki oksit, bant aralığı çok büyük olduğundan ideal bir dielektriktir. Oksit içinde ve oksit-yarı iletken ara yüzeylerinde tuzaklar, sabit ve hareketli iyonlar bulunmaz.
- 2) Metal ve yarı iletken iş fonksiyonları arasındaki fark sıfırdır.
- 3) Oksidin bant aralığı o kadar büyüktür ki oksidin iletim bandında termik yük taşıyıcı yoğunluğu ihmal edilebilecek kadar küçüktür.

İdeal bir MOS yapıda metal elektroda gerilim uyguladığı zaman yarı iletkende yük kaymaları oluşur. Yarı iletkendeki serbest hareketli yük yoğunluğu metaldekine göre daha az ve uygulanan gerilime bağlıdır [12]. MOS yapıların performansını etkileyen pek çok etken vardır. Bu etkenlerden başlıcaları ara yüzey durumları, M/S ara yüzeyinde büyütülen dielektrik tabakanın kalınlığı ve homojenliği, iyonlaşmış tuzaklar, hareketli iyonlar, sabit oksit ve ara yüzey yükleri, yapının seri direnci ve sıcaklığıdır. Bütün bu sebeplerden dolayı ideal MOS yapısından sapmalar gözlenir. Gerçek MOS yapıda sapmalar genel olarak oksit-yarı iletken ara yüzeyinde bulunan bir enerji seviyesi olan ara yüzey hallerinden kaynaklanır.

MOS yapısının, metal-oksid ve oksit-yarı iletken ara yüzeylerindeki davranışları ile oksidin ve yarı iletkenin davranışlarının fabrikasyon teknolojisinde öncelikle bilinmesi hesaplamalarda bu faktörlerin dikkate alınması, sonuçların doğruluğunu ve güvenilirliğini artırması açısından gereklidir. İdeale yakın bir performans sunmak seri üretilen elektronik devre elemanlarında her zaman temel amaç olmuştur. Devre elemanlarından beklediğimiz performansın ortaya çıkması ancak devre yapısına ait tüm özelliklerinin iyi bir şekilde öğrenilmesi ile mümkün olabilir. Bu sebepten, elektronik devre elemanlarının fiziksel ve elektriksel özelliklerini araştırmak performans kalitesini artırmak adına büyük önem taşımaktadır [12]. Bu yapıların uygulama alanı olarak; Güneş pilleri, metal-yarı iletken alan etkili transistörler, laser diyotlar, foto diyotlar yarı iletken dedektörler, radyo dedektörleri, radar dedektörleri, bipolar entegre devrelerin anahtarlama hızını artırma, OP-AMP (Operational Amplifier) gibi aktif devre elemanları ve mikrodalga devre elemanları gibi birçok alan sayılabilir. Metal-yarı iletken kontakların önemli uygulama alanlarından biri de bütün aktif yarı iletken devre elemanlarında kullanılan, doğrultucu ve omik kontaklardır. Bir metal ile bir yarı iletkenin oluşturduğu kontağın türünün doğrultucu veya omik olması demek, seçilen metal ve yarı iletkenin iş fonksiyonları ile yarı iletkenin p veya n tipi olmasına bağlıdır. Metalin iş fonksiyonu Φ_m , yarı iletkenin iş fonksiyonu Φ_s olmak üzere, metal/p-tipi yarı iletken kontaklar için $\Phi_s < \Phi_m$ olması halinde bu potansiyel engel yüksekliği meydana gelmez ve bu oluşan kontakta iki yönde de akım geçer. Bu temas ara bölgesi omik kontak olarak adlandırılır. $\Phi_s > \Phi_m$ olması halinde de ara bölgede potansiyel engeli oluşur. Bu temas bölgesi doğrultucu kontak yani Schottky kontağı oluşturur. Engel yüksekliği bu yapıya uygulanan gerilimin kutuplara ilişkin olarak akımın tek yönde iletilmesine ve tersi yönünde iletilmemesini sağlar. Metal/n-tipi yarı iletken kontaklar için ise $\Phi_s < \Phi_m$ olması halinde doğrultucu kontak ve $\Phi_s > \Phi_m$ olması halinde omik kontak oluşur [13].

$\Phi_m > \Phi_s$: N-tipi / Doğrultucu

$\Phi_m < \Phi_s$: N-tipi / Omik

$\Phi_m > \Phi_s$: P-tipi / Omik

$\Phi_m < \Phi_s$: P-tipi / Doğrultucu

2.2. Metal/Yarı iletken Kontaklarda Akım-İletim Mekanizmaları

Metal-yarı iletken kontaklarda akım iletimi çoğunluk taşıyıcıları ile olur. n-tipi yarı iletkenlerde çoğunluk taşıyıcıları elektronlar iken, p-tipi yarı iletkenlerde çoğunluk taşıyıcıları hollerdir. Metal-yarı iletken kontaklara bir dış gerilim uygulandığı zaman akım iletimi, metal ile yarı iletken arasında oluşan oksit tabakası, gerilimin yönü, seri direnç, ara yüzey durumları, sıcaklık, yarı iletkenin tipi gibi faktörlerden etkilenir. Metal-yarı iletken kontaklarda başlıca akım-iletim mekanizmaları şunlardır; termiyonik emisyon teorisi (TE), tünelleme (alan emisyonu (AE) ve termiyonik alan emisyonu (TAE)), azınlık taşıyıcı enjeksiyonu, difüzyon, rekombinasyon yani tüketim bölgesinde üretilme-yeniden birleşmedir [14].

2.2.1. Termiyonik emisyon teorisi

Sıcak bir yüzeyden elektron yada deşik salınması anlamına gelen Termiyonik emisyon metal-n-tipi yarı iletken kontaklarda elektronlarla, metal-p-tipi yarı iletkenlerde holler tarafından gerçekleştirilir. Schottky diyotlarda yeterli miktarda termal enerji kazanan taşıyıcıların bir potansiyel engeli üzerinden elektron taşınması yani metalden yarı iletkene yada yarı iletkeniden metale doğru geçmeleri Termiyonik emisyon olarak ifade edilir [14].

2.3. Atomik Katman Biriktirme (Atomic Layer Deposition - ALD)

İnce filmler günümüzün modern teknolojisinin her basamağında varlığını göstermektedir. Örnek olarak, bilginin işlenmesi, depolanması ve iletilmesi yarı iletken, metal ve yalıtkan ince filmlerin çeşitliliğine dayanır. Bu filmlerin üretilmesinde kullanılan pek çok fiziksel (saçtırma, buharlaştırma, lazer darbesiyle eritme, vb.) ve kimyasal teknikler (oksidasyon, kimyasal buhar kaplama, elektroliz yöntemiyle kaplama, sol-jel) vardır. Yarı iletken endüstrisinin birçok safhasında ince filmler, difüzyon engelleri, ara bağlantılar, ince filmler geçit oksitleri, elektriksel aygıtlardaki dielektrik ara yüzeyler ve koruyucu tabakalar gibi birçok işlem için kullanılırlar. Geçmişten günümüze gelinceye kadar ki geçen sürede endüstride ince film teknolojisinin kullanımının artması ve giderek ilerlemesi bugün ki kaplama tekniklerine olan ihtiyacın daha da fazlaşmasına sebep olmuştur. Ancak atomik olmayan geleneksel kaplama teknikleri, yarı iletken teknolojisindeki ince filmlerin kaplanmasında kendi yapabileceklerinin üst sınırlara ulaştıkları için geçerliliğini ve

önemini kaybederek, yerlerini atomik boyutta kaplama yapabilen diğer tekniklere bırakacaklardır.

Entegrelerin boyutlarının ve maliyetlerinin her geçen gün giderek küçülmesi ve azalması, yüksek kaliteli ve çok daha ince filmlerin kaplanması gerektirir. Böylesine ince kalınlıkta sürekli filmleri CVD veya PVD kaplama teknikleriyle büyütmek pek mümkün değildir. Ayrıca bu teknikler yüksek uzunluk oranlı yapıları kaplama özelliğine sahiptirler. Diğer yöntemlere kıyasla daha yeni bir teknik olan atomik katman biriktirme (ALD) gelişmekte olan ultra ince film kaplama teknolojisi olarak bu gereksinimlere cevap vermektedir. Bu teknik, kesin atomik ölçekteki film kalınlık kontrolü, yüksek uzunluk oranlarında %100 garantili kaplama adımı, yüksek yoğunlukta kristal yapıda olmayan (amorfe) filmler, tane sınırları ve gözeneklerin serbestliği, mükemmel plaka düzgünlüğü ve elverişli elektriksel özellikleri gibi birçok öne çıkan özelliğe sahiptir. Ayrıca ALD farklı malzemelerin avantajlı özelliklerini birleştiren nano plakaları veya alaşımlı filmler oluşturarak hem yalıtkan hem de metal özelliklere sahip malzemelerin mühendisliğini yapmaya olanak sağlar. Bunlara ek olarak, ALD özellikle yüksek performans gerektiren elektronik parçalar için ciddi önem taşıyan yoğun ve daha az hasar içeren ultra ince filmler için, aynı zamanda karmaşık şekilli yapılarda yüksek kaliteye sahip ince filmler için büyük potansiyele sahip bir teknik olarak karşımıza çıkmaktadır [15].

2.3.1. ALD'nin tarihi

Atomik kaplama yöntemi, belli süre içerisinde tek atom katmanı büyüklüğünde birbirini takip eden doymuş yüzey reaksiyonlarına bağlı ince film oluşturabilecek kadar ileri seviyede bir kimyasal gaz fazlı kaplama yöntemidir. ALD'nin diğer ince film biriktirme yöntemlerinden en ayırt edici farkı, kendini sınırlayan film büyüme mekanizmasına sahip olmasıdır. ALD'de kaynak malzeme gaz fazında reaktör içerisine doldurulur. Bu işlemi her defasında sırası ile doldurma ve tahliye periyotları izler. Her bir öncü, yüzeyi doyururken bir tek katman oluşturur. Bu tek katmanın kalınlığı, öncünün altlık yüzeyine karşı ne kadar reaktif olduğu ile ilgilidir. Tüm bu ifadelerden anlaşılacağı üzere ince film büyüme mekanizmasında pek çok avantaj sağlanacağını söylemek mümkündür. Bu avantajlar, mükemmel bir konformallık, uniformluk, basit ve kesin film kalınlığı elde edebilmektir [16].

Akademi ve sanayideki talepler moleküler seviyeye gittikçe ve analitik araçlardaki son gelişmeler gerçek nano-dünyayı görmeyi kolaylaştırırken, atomik katman biriktirme (ALD), Suntola ve arkadaşları 1977'de ALD üzerindeki ilk patentini ışıklı elektronik görüntüleme ekranı uygulamaları için ALD kullanarak yüksek kalitede cam üzerinde ZnS ince film üreterek alsa bile 2000'li yılların başlarından bu yana büyük ilgi görmektedir [17]. Çünkü geniş yüzeyli alttaşlara ince filmlerin homojen bir şekilde kaplanamaması yarı iletken devre teknolojisi için ciddi bir sorun haline gelmiştir. Bu özel gereksinimi diğer fiziksel ve kimyasal teknikler sağlayamamaktır. ALD yönteminin üstün özelliklerinin bu gereksinimleri karşılayabilmesi, bu tekniğe 1990'lı yıllarda itibaren yoğun bir ilgiyi beraberinde getirmiştir. Ticari olarak ilk defa 1980'lerin sonuna doğru periyodik tablonun grup III-V malzemeleri üzerine yoğunlaşarak yarı iletken uygulamaları için Ar-Ge çalışmalarında ALD kullanılmıştır. Ancak, 1980'lerde yaşanan ilk gecikme döneminin ardından ALD sürecine olan ilgi 1990'ların ortasında mikro elektronik endüstrisinin ortaya çıkmasıyla birlikte yeniden başlamıştır. Böylelikle 1990'ların sonunda yarı iletken endüstrisinde ticari kullanım alanı bulmuştur. Literatürde ALD için farklı isimler kullanılmaktadır, bu isimler Çizelge 2.1.'de gösterilmektedir [16].

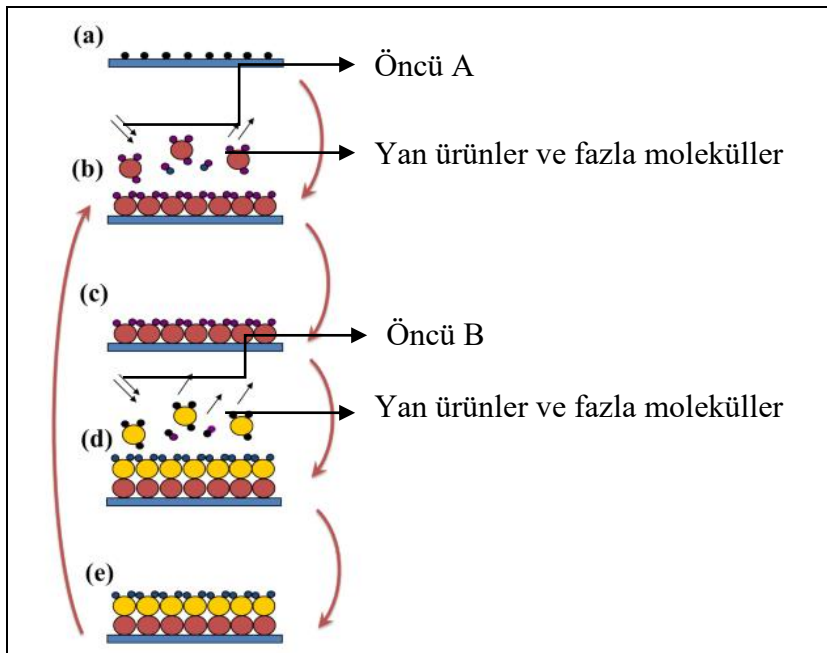
Çizelge 2.1. ALD yöntemi için alternatif isimler [16]

İsim	İsim Kısaltma	İsim Vurgu
Atomik kaplama	ALD-Atomic layer deposition	Geneldir, çeşitli filmleri kapsar.
Atomik katman epitaksi	ALE-Atomic layer epitaxy	Orijinal ismidir, epitaksiyel filmler için kullanılır.
Atomik katman büyütme	ALG-Atomic layer growth	ALD gibidir, daha az kullanılır.
Atomik katman kimyasal buhar biriktirme	ALCVD-Atomic layer chemical vapor deposition	CVD ile olan ilişkisini vurgular.
Moleküler katman epitaksi	MLE-Molecular epitaxy	Moleküler bileşenleri yani öncüleri vurgular.
Dijital katman epitaksi	DLE-Digital layer epitaxy	Sayısal kalınlık kontrolünü vurgular

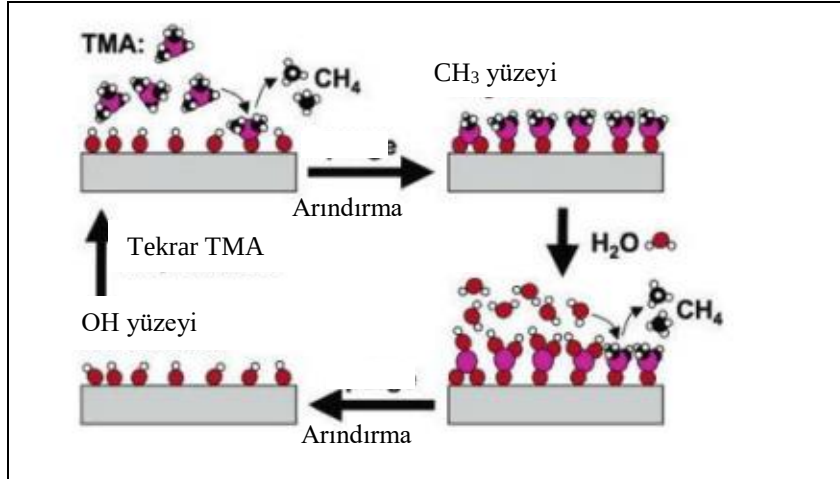
2.3.2. ALD çalışma prensibi

Oksitlerin ALD'sinde, bir biriktirme döngüsü bir metal öncülüne maruz kalma, bir temizleme periyodu, bir oksijen öncüsüne maruz kalma ve bir başka temizleme periyodundan oluşur. Tipik metal öncüleri arasında halojenürler, alkiller, alkoksitler ve beta-diketonatlar bulunurken, su, hidrojen peroksit, ozon ve birkaç durumda moleküler oksijen bir oksijen kaynağı olarak kullanılır [18]. Şekil 2.10' da ALD sürecinin şematik gösterimi verilmiştir. Döngüsel olarak gerçekleştirilen ALD'nin en basit sürümünde, tek bir birim büyüme döngüsü, kendi kendini sınırlayan büyüme mekanizmasının sonucuna göre bir film tabakası biriktirir ve aşağıdaki en az dört adımdan oluşur:

- 1) İlk öncülün kendi kendini sonlandıran reaksiyonu
- 2) Reaksiyona girmemiş öncülleri ve yan ürünleri büyüme çemberinden çıkarmak için etkisiz gaz akışıyla tahliye veya temizleme.
- 3) İkinci öncüle maruz kalınması, yine kendi kendini sonlandıran bir reaksiyonun oluşumu.
- 4) Fazla öncülleri ve yan molekülleri büyüme çemberinden çıkarmak için etkisiz gaz akışıyla tahliye veya temizleme.



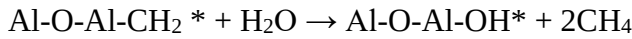
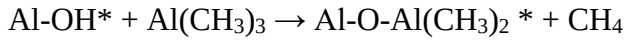
Şekil 2.10. Aktif çekirdeklenme merkezleri ile alttaşı yüzeyini gösteren ALD sürecinin şematik görüntüsü [3].



Şekil 2.11. Al₂O₃ ALD reaksiyon dizisinin şematik gösterimi [19].

Şekil 2.11.'de Al₂O₃ için atomik katman biriktirmenin model reaksiyonu gösterilmektedir.

Al₂O₃, yüzey reaksiyonunu gösteren yıldız işaretleri ile yüzeyin aşağıdaki reaksiyonlarda gösterilen kimyaya maruz kaldığı trimetilalüminyum (TMA) ve suyun ardışık olarak maruz kalması yoluyla biriktirilir. Al₂O₃ ve benzer oksit ALD işlemleri, Lewis asit-baz reaksiyonlarından oluşur. Bu reaksiyonlar, ligand (merkez atomuna bağlı olan nötr molekül veya anyonlar) değişimleridir ve oksidatif veya indirgeyici reaksiyonlar değildir.



Buradaki ilk reaksiyonda ligand değişim mekanizmasına baktığımızda, reaktif molekül Al(CH₃)₃ ayrılır ve ligandlarından biri bir yüzey grubu ile Al-OH ile birleşir. Sonuç olarak uçucu bir bileşik CH₄, reaksiyonun yan ürünü olarak salınır. Diğer reaksiyon için de aynı işlem tekrar eder. Al₂O₃ALD reaksiyon dizisi oldukça ekzotermiktir. Reaksiyonlar, istenmeyen tepkime ayrışması, desorpsiyon (katı yüzeyine tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılması) veya yoğunlaşma olmaksızın düşük sıcaklıklarda bile kendiliğinden oluşur [19]. Bir döngü tamamlandıktan sonra, yüzey orijinal haline geri döner ve takip eden döngülere hazırdır. Bu büyüme mekanizması, atomik ölçekte katman-katman birikimi ile sonuçlanır ve bu nedenle doğru kalınlık kontrolü sağlar. Her ALD döngüsü için yüzeye biriken

malzeme miktarı sabit olduğundan, arzu edilen kalınlığa sahip bir film reaksiyon döngülerinin tekrarlanması ile kolayca elde edilebilir [20].

ALD'nin bir döngüsü, kullanılan reaktöre ve biriktirilen malzemeye bağlı olarak çok kısa sürede yani birkaç saniye içerisinde gerçekleşir ve biriktirilen filmin kalınlığı döngü başına 0,1-3 Å (0,001- 0,3 nm) arasında değişir. Kısmi olarak film oluşum reaksiyonlarının reaktifliğine bağlı olarak döngü süresi değişir. ALD'de CVD'den farklı olarak reaksiyonların serbest enerjisinin (ΔG) negatif olması istenir. Her çevrim sonucu elde edilen film kalınlığı öncülerin molekül boyutuna bağlı olabilir. Ayrıca yüzeydeki adsorpsiyon (bir yüzey veya ara kesit üzerinde bir maddenin birikmesi ve derişiminin artması yani katı yüzeye tutunma) bölgelerinin sayısı adsorbe olan molekül miktarını etkiler [16].

Öncüler yüzeye kimyasal olarak adsorbe olup yüzeyi doymuş hale getirdikten sonra yüzeye daha fazla adsorbe olmazlar çünkü adsorbsiyon tek tabakalıdır. Bu şekilde oluşan filmin büyümesi kendi kendini sınırlayıcı olur. Kısacası burada söylenmek istenen şey her bir döngü için biriktirilen filmin malzeme miktarı değişmemektedir yani sabittir. Bu özellik ALD'yi CVD'ye göre avantajlı hale getirmektedir. Çevrim sayısına göre filmin kalınlığı kontrol edilebilir, mükemmel bir konformalite sağlanmaktadır. Konformalite kaplama kalınlığının düzlemsel olmayan alttaşılarında korunma derecesini tanımlamaktadır. Böylelikle kesişen eğriler arasındaki tüm açılarda değişmeden kalabilecek homojen kaplamaya imkan tanınmaktadır. Genel olarak bir ALD prosesi, 0,1-5 mbar basınç, 50-400 °C arasında bir sıcaklıkta ve 0,3-1,0 SLM (dakika başına litre miktarı-Standard Liter per Minute) gaz akış hızı sağlayan reaksiyon odası içinde gerçekleşir [16].

Reaksiyon odası genellikle ısıtılabilir ve ALD işlemi sırasında numunelerin ve haznenin ayrı ayrı ısıtılmasına izin vermek için ısıtılabilir bir numune aşaması ile donatılmıştır. Numunenin ve haznenin ısıtılması, sırasıyla iki amaca hizmet eder: Öncelikle, istenmeyen noktalarda ve termal ALD reaktöründe öncü malzemenin yoğunlaşmasını önler, ısıtılmış numune aşaması, reaksiyon için gerekli aktivasyon enerjisini sağlamak için kullanılır [21]. Düzgün bir film elde edebilmek için ALD reaktörünün sıcaklık aralığı 50-400 °C'dir. Bu sıcaklık aralığında öncüler altlık yüzeyine kimyasal olarak adsorbe olurlar ve altlık sıcaklığından etkilenmeden kendi kendine bir büyüme gerçekleşir. Eğer sıcaklık çok düşük, büyüme hızı çok fazla olursa o döngüde birden fazla tek katman oluşuyor

demektir. Bu da demek olur ki yüzeyde kimyasal bir adsorpsiyon değil fiziksel bir adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Çünkü kimyasal adsorpsiyon tek katmanlıdır. Sıcaklık çok düşük, büyüme hızı çok yavaş olursa da yüzeyde tamamlanmayan reaksiyonlar var demektir. Düşük sıcaklıklarda, düşük reaksiyon hızları ve daha yavaş kütle taşınımı nedeniyle reaksiyonlar tamamlanamayabilir. Çünkü gerekli olan aktivasyon enerjisi yüzey reaksiyonlarının gerçekleşmesi için sağlanamamıştır. Eğer sıcaklık çok yüksek, büyüme hızı fazla ise öncüler bozunurlar. Sıcaklığın çok yüksek, büyüme hızının yavaş olduğu durumda ise tekli katmanlar altlık yüzeyinden ayrılırlar ve filmin büyümesi yavaşlar [16]. Bu durumda, yüksek sıcaklıklarda biriktirme miktarının azalması yüzeyde desorpsiyonun etkili yüzey işlemi haline geldiğinin göstergesi olabilir.

Pek çok ALD işlemi moleküler öncüler ile yapılmaktadır. Çok az sayıda elementel öncü ALD işleminde kullanılır çünkü elementel öncüleri gaz fazına geçirebilmek her zaman mümkün olmamaktadır [16].

ALD yöntemi ile üretim yapabilmek için özel tasarım cihazlara ihtiyaç vardır. ALD yöntemi için dört farklı tasarıma sahip reaktör sistemi vardır: Kapalı sistem reaktör, açık sistem reaktör, yarı kapalı sistem reaktör ve yarı açık sistem reaktör. ALD reaktörleri basit sistemler değildirler. ALD reaktörünün gerekli esas parçaları şunlardır:

Taşıyıcı gazlar (genellikle etkisiz gazlar N_2 ya da Ar)

- Kaynak türleri (gaz, sıvı, katı kaynaklar)
- Kaynakların sıra ve akış kontrolü
- Reaksiyon odası
- Reaksiyon odasının ve kaynak ısısının sıcaklık kontrolü
- Buhar pompalama ve boşaltma ile ilgili gereçler [16].

Öncüler kapalı sistemlerde sıcaklık kontrollü banyolar içerisinde muhafaza edilirler. Bu banyoların içinde bulunan çok hızlı bir şekilde açılıp kapanabilen kapakçıklar vasıtasıyla öncülerin çıkması gerçekleşir. Sırasıyla buhar halindeki öncüler buradan çıkarak reaktör odası içindeki altlık yüzeyine kimyasal olarak adsorbe olurlar. Azot ya da argon gazlarının

taşıyıcı gaz olarak kullanılması ile fazla artık öncüler ve oluşan yan ürünler sistemden atılır [16].

2.3.3. ALD öncüleri

ALD ince film teknolojisinde en önemli konu öncü kimyadır. Öncülerin reaktif, uçucu ve termal olarak kararlı olması gerekir. Bunlar gazlar, sıvılar veya katılar olabilir. Sıvı maddelerin uçuculuğu, buhar basıncına göre belirlenir. Öncülerin işlem reaksiyon sıcaklığı altında gaz halinde veya buharlaştırılabilir olması gerekmektedir. Katı maddeler düşük bir buhar basıncına sahiptir; yine de bu bir engel değil, ancak buhar basıncını karakterize etmek için özel bir ekipmana ihtiyaç duyulması bir zorluktur. Öncüler yüzeyde kemisorb (ALD kemisorbsiyon mekanizmaları; birleşme, ayrışma ve ligand değişimi) yapmalı veya yüzey grupları ile hızla reaksiyona girmeli ve birbirleriyle hızlı bir şekilde reaksiyona girmelidir. Katı öncüler CVD için uygun değildir çünkü bu yöntemde sürekli ve homojen bir reaktan besleme gereklidir. Katı öncülerin süblimleşmesiyle oran değişmektedir çünkü sinterleme meydana gelir. ALD'de tek gerekliliğin öncü darbesi sırasında yüzeyin doymuş olması gerektiği olduğu için CVD'ye kıyasla katı öncülere daha fazla izin vericidir. Ancak kendi kendini sınırlayan büyüme mekanizması nedeniyle sabit öncü beslemesi gerekmediğinden katı öncüler daha kolay adapte olur. CVD için kullanılan metal öncüleri genellikle ALD içinde uygundur. ALD biriktirme tekniği, CVD tekniğinden çok daha reaktif öncülere izin verdiğinden, ALD için birçok öncü sentezlenmiştir. Kontrolsüz reaksiyonlardan kaçınmak için, gaz fazında ve ayrıca tipik olarak 80-500 °C olan biriktirme sıcaklığı aralığında alttaş üzerinde öncüllerin yeterli termal stabilitesine ihtiyaç vardır. CVD yönteminde, kontrollü bir işlemin elde edilmesi için sabit bir başlangıç buharı akışı gereklidir. ALD, kendi kendini sınırlayan reaksiyonlara dayanır ve yüzeydeki adsorpsiyon alanlarını kaplamak için bir darbe sırasında sadece yeterli miktarda öncül buharı gereklidir, fazlalık etkisiz gaz tahliyesi ile giderilecektir. Reaksiyon yan ürünleri, etkisiz olmalı ve film büyümesine engel olmamalıdır [22].

Başarılı bir ALD işlemi için öncüler kimyasal özelliklerine göre seçilirler. ALD öncülerinden beklenen özellikler:

- Yüksek gaz basıncı
- Isıl olarak kararlı

- Tamamlayıcı öncü ile reaksiyona girme eğilimi çok yüksek
- Altlık yüzeyine kimyasal olarak adsorbe olma
- Altlık yüzeyine karşı korozif davranmama
- Saflık
- Kendi kendine bozunmama
- Uçucu olmama
- Yan ürünlerle reaksiyona girmeme [16].

CVD ile biriktirilen her malzeme ALD ile biriktirilemez. Çünkü ALD işlemi için öncülerin gaz basınçlarının yüksek, ısı olarak kararlı ve düşük sıcaklıklarda reaksiyona girme eğilimlerinin yüksek olması gibi pek çok özellik aranır. Bu da ALD için sınırlayıcı bir durumdur. Çizelge 2.2.'de ALD ile hangi filmlerin biriktirilebileceği açıklanmıştır [16].

Çizelge 2.2. ALD ile biriktirilen ince film malzemeleri [16]

II-VI bileşenleri	ZnS, ZnSe, ZnTe, $ZnS_{1-x}Se_x$, CaS, SrS, BaS, $SrS_{1-x}Se_x$, v.b.
II-VI bileşenleri	ZnS, CaS v.b.
III-V bileşenleri	GaAs, AlAs, AlP, InP, GaP, InAs, v.b.
Fosforlar	SrS: M (M= Ce, Tb, Pb, Mn, Cu)
Yarı iletkenler / Dielektrik	AlN, GaN, InN, SiN_x
Metalik	TiN, TaN, NbN, MoN
Dielektrik	Al_2O_3 , HfO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 , La_2O_5 , SiO_2 , v.b
Transparan iletkenler / Yarı iletkenler	In_2O_3 , $In_2O_3:x$ (X= Sn, F, Zr), SnO_2 , ZnO, ZnO:Al
Süper iletkenler	$YBa_2Cu_3O_{7-x}$
Diğer üç çeşit bileşene sahip olanlar	$LaCoO_3$, $LaNiO_3$
Floridler	CaF_2 , SrF_2 , ZnF_2
Elementler	Si, Ge, Cu, Mo, W
Diğerleri	La_2S_3 , PbS, In_2S_3 , $CuGaS_2$, SiC

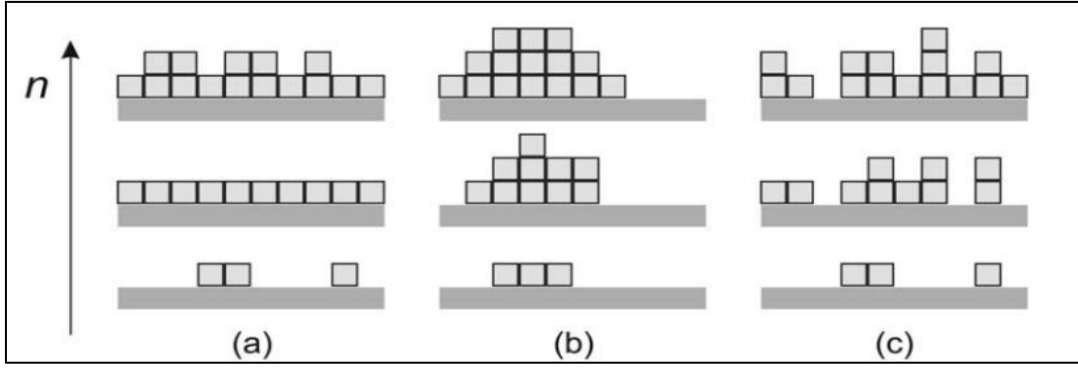
2.3.4. ALD büyüme modları

Herhangi bir ALD işleminin, özellikle büyüyen filmin morfolojisi ile ilgili bir başka önemli yönü büyüme modudur. Büyüme modu, ALD büyümesi sırasında film malzemesinin belirli şekillerde kendisini alttaşı yüzeyinde düzenlendiği yoldur. Katman-katman büyümesi (iki boyutlu büyüme ya da Frank-van der Merwe büyümesi), çok düzgün filmlerin büyümesi için en çok tercih edilen büyüme şeklidir. Frank-van der Merwe ve Volmer-Weber büyüme modları, vakumlu buharlaştırma veya püskürtme gibi klasik PVD tekniklerinden iyi bilinmektedir. Aksine, rastlantısal çökeltme büyüme modu, özellikle bir dizi ALD süreci için yeni bir model olarak kurulmuştur [23].

Prensip olarak, bir ALD süreci için üç farklı büyüme modunu sınıflandırabiliriz. Bu büyüme modları, ada büyümesi (Volmer-Weber büyümesi), iki boyutlu büyüme (Frank-van der Merwe büyümesi, katman katman büyümesi) ve rastgele biriktirme olarak verilmiştir.

Ada büyümesinde, yeni malzeme birimleri, büyüyen filmin yüzeyine karşı reaktivitesinin, alttaşı karşı reaktiviteden daha yüksek olması nedeniyle, başlangıç yüzeyinin yerine, tercihen büyütülmüş materyalin üstüne kimyasal olarak depolanır. ALD işlemlerinin çoğu bu sınıf büyüme modelini takip eder. Katman-katman büyüme modunda, öncüler, tüm müsait sahaları kaplayan en düşük doldurulmamış malzeme tabakasında tercihen yerleşirler. Bu büyüme modunda, malzeme esas olarak tek tabakalı tek tabakalı olarak büyür. Rastlantısal biriktirme modu, ilk ikisinin karışımıdır. Bir ALD döngüsündeki tüm yüzeylerde malzemenin eşit olasılıklı biriktirildiği bir büyüme modudur [24]. Yani malzeme hem alttaşı büyüyen adalar arasındaki boş yerlere hem de büyüyen filmdeki yerlere istatistiksel olarak yerleşir. Bu nedenle rastlantısal biriktirme modu, çoğu zaman, normalden daha fazla pürüzlülük sergileyen ada büyüme tarzında biriktirilen filmlere kıyasla, daha pürüzsüz filmler üretebilmektedir [23].

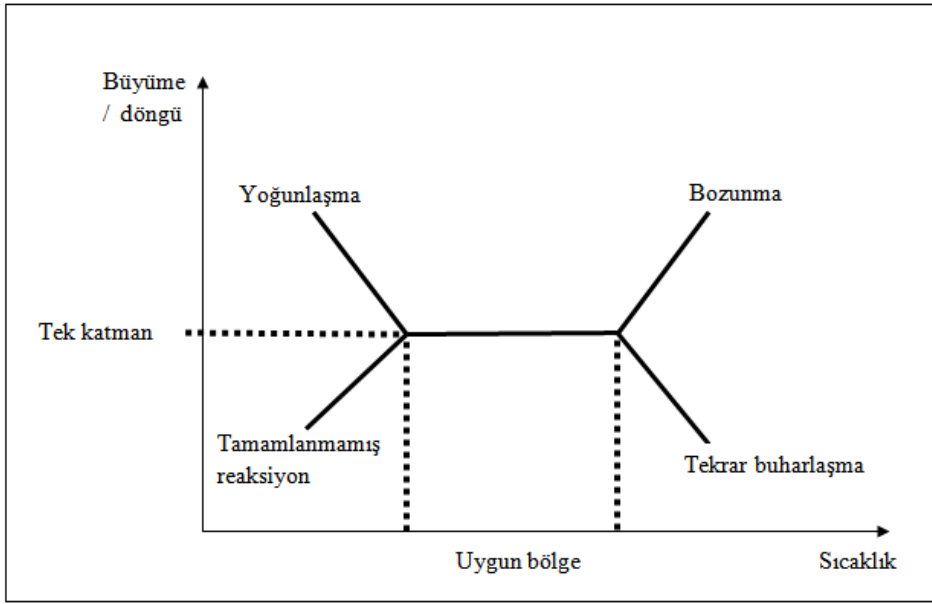
Şekil 2.12 şematik olarak katman katman büyümesini, ada büyümesini ve rastgele biriktirmeyi göstermektedir [24].



Şekil 2.12. Artan reaksiyon döngü sayıları ile ALD'deki farklı büyüme modlarının sadeleştirilmiş şemaları: (a) katman katman büyümesi, (b) ada büyümesi ve (c) rastgele biriktirme [24].

2.3.5. ALD penceresi

"ALD penceresi" kendi kendini sınırlayan büyümenin gerçekleştiği işlem sıcaklığı aralığı olarak adlandırılır. Bu sıcaklık aralığında, biriktirme, döngü başına bir tek tabakanın biriktirilmesi ile ideal bir sabit bir büyüme hızına sahiptir. Şekil 2.13'deki merkez çizgisi, döngü başına büyüme ve alttaş sıcaklık grafiği üzerindeki ALD penceresini göstermektedir. ALD sıcaklık penceresinin dışındaki film birikimi ideal olmayan bir hale gelir ve bu da kendini sınırlamayan bir büyüme davranışıyla sonuçlanır. Grafiğe göre, ALD penceresinin altındaki büyüme sıcaklıklarında, öncü moleküller alttaş yüzeyi üzerinde yoğunlaşabilir. Grafiğe göre, ALD penceresinin altındaki büyüme sıcaklıklarında, öncü moleküller alttaş yüzeyinde yoğunlaşabilir veya yüzey reaksiyonları, tamamlanma elde etmek için yeterli termal enerjiye sahip olmayabilir. Bu rejimde öncü moleküllerin yoğunlaşması nedeniyle yüksek çökeltme oranı gözlenmiştir [24]. Öte yandan, yüksek sıcaklıklarda, prekürsör moleküllerin gaz fazı ayrışmasının meydana geldiği CVD benzeri bir büyüme mekanizmasına neden olan termal ayrışma meydana gelir. Ek olarak, ALD tarafından biriktirilen tek tabakanın desorpsiyonu nedeniyle birikme oranı daha yüksek sıcaklıklarda düşebilir [25].



Şekil 2.13. ALD'nin uygulanabilir sıcaklık aralığı [24].

Sonuç olarak, tepkime maddelerinin yüzeye kimyasal olarak uygun kemisorbsiyon elde etmek amacıyla, sıcaklık kemisorbsiyonun uzun süreli olmasını sağlamak için öncül ayrışma sıcaklığından daha düşük olmalıdır. Diğer tarafta, öncü madde yoğunlaşmasını veya tamamlanmamış reaksiyonu engellemek için sıcaklık alt sınırdan daha yüksek olmalıdır [24].

2.3.6. Plazma ve termal ALD

Atomik tabaka biriktirme (ALD), her biri farklı avantajlara ve dezavantajlara sahip olan ve uygulama tipine bağlı olarak uygulanabilir ve gerekli kılan farklı şekillerde çalıştırılabilir. Bu yöntemler arasında iki ana çeşit bulunur: Termal ALD ve plazma ile geliştirilmiş ALD (PEALD), bazen plazma destekli ALD veya radikal destekli ALD olarak da adlandırılır. Termal ALD en çok araştırılan ALD türüdür, çünkü çoğunlukla CVD'ye benzemekle birlikte donanım konfigürasyonu da oldukça basittir. Tipik olarak, alttaşların, aradaki temizleme gazı akışlarının kullanılmasıyla ayrılan, öncü buharların alternatif atımı ile kaplandığı bir (duvar) ısıtmalı vakum odasından oluşur. Tüm ALD işlem döngüsü, genellikle "traveling wave-gezici dalga" olarak adlandırılan bir tür "pulse-train, darbe-dizisi" olarak kabul edilebilir.

Bu darbe dizisi, reaktörün bir ucunda başlar, biriktirmenin meydana geldiği alttaş yüzeyi üzerinde hareket eder ve diğer uca pompaya doğru yok olur. Şu anda iki reaktör konsepti vardır: öncü akışının alttaş yüzeyine paralel olduğu çapraz akış konsepti; ve öncülerin reaktörün tepesinden sokulduğu ve pompanın içine doğru aşağıya doğru giden alt tabakaya dik aktığı dikey akış konsepti. Her iki kavram ticari olarak temin edilebilen termal ALD reaktörlerinde bulunabilir, örneğin Cambridge Nanotech Savannah, ASM F120 ve ASM Pulsar reaktörler çapraz akış konseptine dayanırken, dikey akış konsepti Picosun SUNALE serisinde ve ASM Advance 400 serisi kesikli reaktörde uygulanır [26].

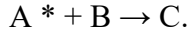
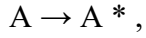
Öncü molekülleri ve yüzey türleri arasındaki değişim reaksiyonlarını sağlamak için, bir aktivasyon enerjisi gereklidir. Geleneksel ALD modu olan Termal ALD’de bu enerji, sadece alttaş veya tüm reaktör bölmesini ısıtmak suretiyle termal olarak sağlanır. Termal ALD, basamaklı ikili ligand değişim reaksiyonuna dayanır [21].

$A + B \rightarrow C + D$ etkisiz,

Bu ALD tipinde, alttaş, reaktörün geri kalanından önemli ölçüde daha yüksek bir sıcaklığa ısıtılır. Bu, numune aşaması ile çevreleyen reaktör arasında, altta yatan kimyasal reaksiyonun dengesini kaydırarak, reaksiyonun ağırlıklı olarak alttaş yüzeyinde meydana gelmesini sağlayan bir sıcaklık gradyanı yaratmaktadır. Termal ALD'deki öncül gazlar, iki yan reaksiyonun toplamı ekzotermik olacak şekilde tasarlanmıştır. Bununla birlikte, reaksiyonu başlatmak için, öncül gazların belirli bir miktarda aktivasyon enerjisinin üstesinden gelmesi gerekir. Optimize reaksiyon koşulları altında, bu enerji ısıtılmış alttaş tarafından termal enerji olarak sağlanır [21].

Termal ALD’nin avantajlarından biri ince film kalitesi ile ilgilidir. Termal ALD filmler genellikle düz olarak kabul edilir ve plazma kaynaklı hasarlardan arındırılmış olarak kabul edilir. Bu hasar büyüme oranını olumsuz etkileyebilir veya daha büyük yapılara gömüldüğünde ince filmin performansını azaltabilir. Diğerisi ise delik, yol, dallar vs. gibi karmaşık yapılar bile uyumlu olarak kaplanabilir olmasıdır [21].

Plazma ile güçlendirilmiş ALD, radikal reaksiyonlara dayanan bir başka ALD varyasyonu:



Alttaşın öncü B ile ve plazmaya maruz bırakılması ile sıralı olarak enjekte edilmesiyle, aktive edilmiş reaktan A^* , reaksiyon ürünleri C'yi oluşturan öncül B ile birlikte reaksiyona girer. PEALD'deki plazma genellikle O_2 , N_2 , H_2 veya bunların bir karışımından oluşur. Temel amacı, enerji kaynağı olarak hizmet etmek ve reaksiyon için ilk aktivasyon enerjisini sağlamaktır [21].

Plazma ile güçlendirilmiş ALD (PEALD) (plazma destekli ALD, PAALD olarak da adlandırılır) termal ALD'ye alternatif olarak en çok kullanılan tekniktir. PEALD'de, plazma kaynağı, film büyümesine karşı kimyasal reaksiyonları arttıran iyonları ve radikalleri oluşturur. PEALD'de, kimyasal reaksiyonların artması nedeniyle, düşük sıcaklıklarda daha fazla malzeme birikebilir ve bu da sıcaklığa duyarlı alt tabakaların kullanılmasına olanak tanır [20]. PEALD'nin ana avantajları arasında daha yüksek film yoğunluğu, daha düşük kirlilik içeriği, daha iyi stokiometri ve gelişmiş elektronik özellikler bulunur. Dahası, PEALD tipik olarak biraz daha yüksek bir büyüme oranı sağlayarak üretimi arttıran ve seri üretim için daha cazip olan genel biriktirme süresini kısaltır [27]. Plazma kullanımı, malzemenin ve öncü özelliklerinin, alttaş sıcaklığının ve işlem koşullarının daha fazla kullanılmasını sağlasa da, aynı zamanda uyumluluk ve potansiyel plazma hasarının azalmasıyla sonuçlanabilir [20].

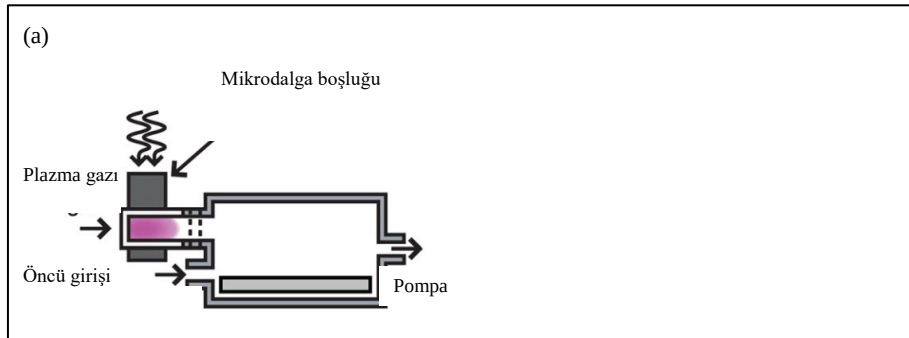
Termal ALD'ye kıyasla, PEALD odası konfigürasyonu daha karmaşıktır. Plazma kaynağının, yani radikal-geliştirilmiş, doğrudan ve uzak plazma sistemlerinin pozisyonuna bağlı olarak, PEALD için üç ana reaktör konfigürasyonu vardır (Şekil 2.14) [20].

Radikal-geliştirilmiş ALD, bir plazma jeneratörüne sahip bir termal reaktörün değiştirilmiş bir versiyonu olan ilk ALD reaktör konfigürasyonudur (Şekil 2.14 (a)). Plazma üretimi, alttaş yüzeyinden nispeten uzak bir mesafede gerçekleşir. Bu nedenle, iyonların ve elektronların alttaşa ulaşmadan önce bir araya geldiği ve kaybedildiği yüzey çarpışmaları meydana gelir. Bu konfigürasyonun verimliliğini artırmak için, öncülerin doygunluğuna

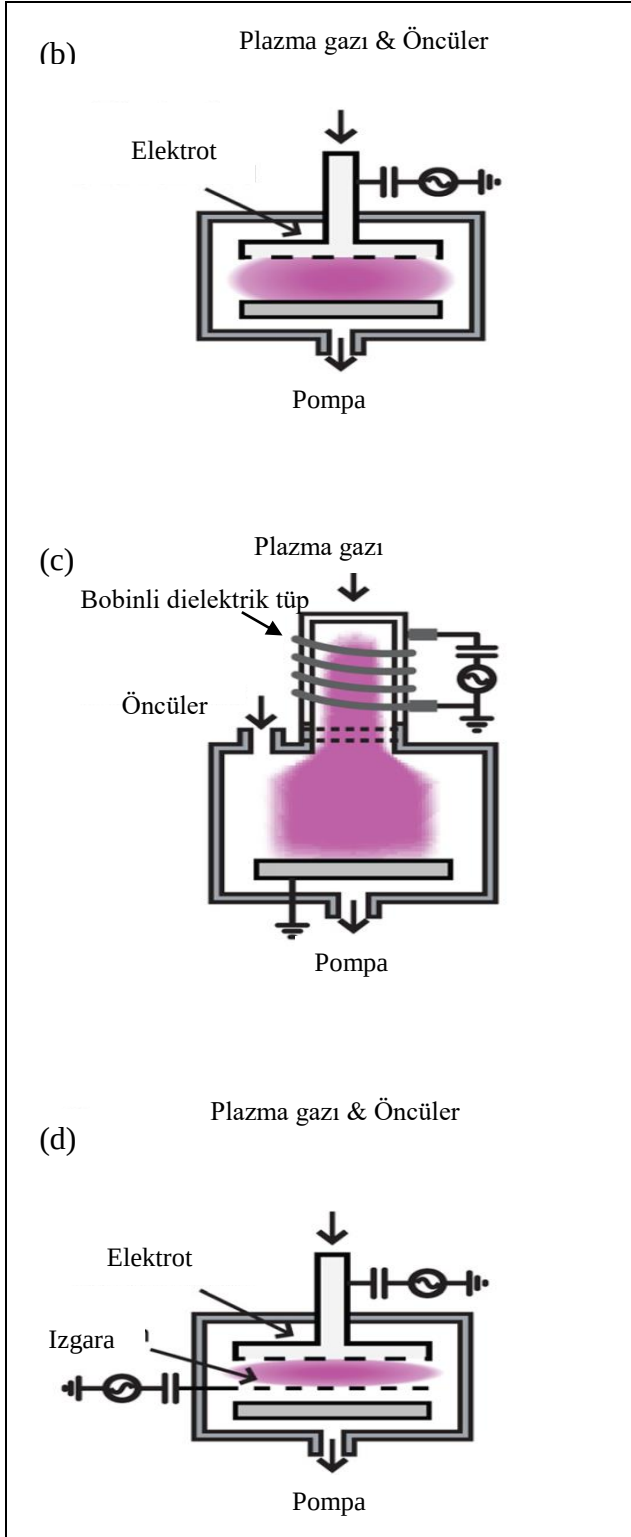
ulaşmak için düşük yüzey rekombinasyon olasılığı olan radikallere veya çok uzun radikale maruz kalma sürelerine ihtiyaç vardır [20].

Doğrudan plazma konfigürasyonunda (Şekil 2.14 (b)), biri diğerinden güç alan bir RF paralel plaka veya RF diyot reaktörü olarak adlandırılan iki paralel elektrot arasındaki radyo frekansında kapasitif olarak birleştirilmiş bir plazma üretilir. Bu durumda, tipik olarak bir elektrot diğerine topraklanırken, genel olarak alt-tabaka topraklanmış elektrot üzerine konumlandırılır. Bu şekildeki ALD reaktör konfigürasyonuna "doğrudan plazma ALD" denmektedir, çünkü alttaş doğrudan plazma oluşumuna katkıda bulunan elektrotlardan birine yerleştirilmiştir. Plazma alttaş yüzeyine çok yakın üretildiği için, plazma radikalleri ve iyonlarının akışları çok yüksektir. Sonuç olarak, kısa pozlama süreleri olan yüksek alttaş bölgeleri üzerinde muntazam çökelme gözlenir, bu da bu konfigürasyonu endüstriyel uygulamalar için çok tercih edilir kılmaktadır. Bununla birlikte, yüksek enerji fotonlarının emisyonundan kaynaklanan plazma hasarını önlemek için plazma kaynağının ve işlem şartları dikkatli bir şekilde optimize edilmelidir [20].

Uzak plazma ALD'de (Şekil 2.14 (c)), ne plazma, haznenin dışında üretilir, ne de alttaş, plazma türlerinin oluşumunda yer alır. Bu durumda, plazma kaynağı alttaş tutucusundan uzağa yerleştirilir. Bu konfigürasyon diğer plazma sistem tasarımlarına göre önemli avantajlara sahiptir. "Alt akış" plazmasının oluşması nedeniyle, radikallerin akışı, radikal-gelişmiş ALD'ye göre çok daha yüksektir. Ek olarak, plazma ve alttaş koşulları kolayca ve bağımsız olarak kontrol edilebilir, bu doğrudan plazma ALD için mümkün değildir. ALD'de kullanılan öncülerin yüksek reaktivitesi, düşük sıcaklıklarda film biriktirme işlemini gerçekleştirmeye izin verir [20].



Şekil 2.14. PEALD için üç ana tip plazma reaktörü konfigürasyonu. (a) Radikal-geliştirilmiş, (b) doğrudan plazma (c) uzak plazma konfigürasyonları ve (d) uzak konfigürasyonunda doğrudan plazma [27].



Şekil 2.14. (devam) PEALD için üç ana tip plazma reaktörü konfigürasyonu.(a) Radikal-geliştirilmiş, (b) doğrudan plazma (c) uzak plazma konfigürasyonları ve (d) uzak konfigürasyonunda doğrudan plazma [27].

Sıklıkla vurgulanan plazma destekli ALD'nin bir kısıtlılığı, düzlemsel olmayan alttaşlar üzerinde elde edilebilen azaltılmış konformasyon veya adım kapsama alanıdır. Bunlar,

yüksek en-boy oranına sahip yüzey yapıları (örneğin, waferlar) veya çok yüksek yüzey alanlı (örneğin gözenekli malzemeler ve istiflenmiş parçacıklar) alttaş materyalleri olabilir [28].

Plazma destekli ALD'nin, belirli uygulamalar üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilen ikinci bir sınırlaması, plazmanın neden olduğu hasar olarak tanımlanabilir. ALD döngüsünün plazma adımı sırasında, biriktirme yüzeyi, alttaşın üst yüzey katmanlarının oksidasyonu ve nitratlanması dahil olmak üzere istenmeyen yüzey reaksiyonlarını indükleyebilen plazmadan gelen çok sayıda reaktif türe maruz kalır. (Geliştirilmiş) Yüzey oksidasyonu durumunda, oksijen atomlarının, ilk ALD çevrimleri sırasında alttaş ile etkileşimi (örneğin, metal oksitler silikon üzerinde depolandığında) daha kalın bir ara yüzeyli okside neden olabilir. Plazma kaynaklı hasar, malzemenin içindeki veya filmin üzerine yerleştirildiği yüzeydeki kusurların oluşmasıyla da kendini gösterebilir [28].

Plazma destekli ALD için yukarıda bahsedilen zorluklar, plazma basamağı sırasında gerçekleşen plazma-yüzey etkileşimine özgüdür. Plazma destekli ALD yönteminin potansiyel uygulamaları üzerindeki olası etkilerini değerlendirmek için, söz konusu spesifik uygulamalar için sorunlara yol açıp açmayacaklarını belirlemek için, plazma yüzey etkileşimi dahil olmak üzere altta yatan yüzey işlemlerinin daha derin bir araştırması gerekmektedir. Diğer bir zorluk sınıfı, ekipmanın geliştirilmesi ve sürecin endüstriyel ölçekte geliştirilmesi ile ilgilidir. ALD çevrimleri sırasında plazma adımlarının kullanılması, termal ALD için kullanılandan daha karmaşık ekipman gerektirir. Bu ek karmaşıklık, plazma destekli ALD'nin önemli avantajları ile dengelenmediği sürece, termal ALD tercih edilen yöntem olacaktır [28].

2.3.7. Metal oksitlerin düşük sıcaklıklı ALD'si

Bu özellikle polimerler ve diğer organik malzemeler gibi sıcaklığa duyarlı alttaşlar üzerindeki ince film kaplamaları için gereklidir. Birçok ALD işlemi, uygun termokimyasarı nedeniyle düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir. Örneğin, ALD Al_2O_3 işleminin ekzotermik yapısı, GPC'de sadece küçük bir azalma ile oda sıcaklığı kadar düşük sıcaklıklarda birikmeyi mümkün kılar. Ayrıca, bazı ALD işlemlerinde biriktirme sıcaklığı SiO_2 'nin oda sıcaklığında biriktirilmesinde kullanılan NH_3 gibi bir katalizör kullanılarak düşürülebilir.

Düşük sıcaklıkta birikmelerdeki en önemli konu, özellikle su reaktif olarak kullanıldığında, CVD benzeri reaksiyonlardan kaçınmaktır. Depozitli su moleküllerinin birikme yüzeyinden uzaklaştırılması, her bir ALD döngüsünü tamamlama süresi arttıkça proses etkinliğini azaltan uzun temizleme süreleri gerektirir. Ayrıca, daha önce bahsedildiği gibi, öncü reaktivitesi azalan sıcaklıkla azalır. Al_2O_3 'ün çalışmaları, suyun tüm metil gruplarını yüzeyden çıkarmak için yeterince reaktif olmadığını ve bu kalıcı CH_3 gruplarının bir sonraki ALD döngüsünün TMA alımını sınırlandırdığını ve böylece GPC'yi sınırlandırdığını göstermiştir. Bu, stokiometrik olmayan filmlere yol açabilir ve hidrojen ve karbon gibi öncü kaynaklı kirliliklerin içeriğini arttırabilir. Bileşimdeki bu değişiklikler, filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özelliklerini daha fazla etkileyebilir [29].

2.3.8. Avantaj ve dezavantajları

ALD yönteminin avantajları yüzey kontrolü ve kendi kendini sınırlayan film büyütme ilkesine dayanır. İlk olarak, ALD'nin biriktirdiği filmlerin mükemmel uygunluğu, daha çok CVD veya püskürtme gibi rakip biriktirme teknikleri üzerinde ALD seçiminde genellikle kritik faktördür. Yüksek en-boy oranının ve üç boyutlu olarak yapılandırılmış malzemenin uyumu, yüzeydeki reaksiyonun öncülün bir katmanından daha fazla olmayacak şekilde kendi kendini sınırlayan özelliği sayesinde mümkün olmaktadır. ALD'nin ikinci öne çıkan avantajı, biriken ince filmlerin kalınlık kontrolüdür. Katman katman biriktirme özelliği sayesinde bir filmin kalınlığı ALD reaksiyon çevrim sayısını değiştirerek basit ve doğru kalınlık kontrolü sağlanabilmektedir [30]. Burada önemli olan durumlardan biri şudur ki, yüzey, altlıktan film malzemesine dönüştürüldüğü daha ilk döngüler boyunca kimyasal soğurmanın yüzey yoğunluğuna veya reaktif ortamlara bağlı olarak, büyüme oranı değişebilir [15].

ALD'nin bir diğer önemli avantajı, bileşim kontrolüdür. Büyütülen film tabakalı bir şekilde büyüdüğünden, malzeme bileşimi atomik seviyede dahi kontrol edilebilir. ALD, optimize koşullar altında gözenekli yapılar, biyomateryaller, lifler, zeolitler, aerosoller ve nanopartiküller gibi düz olmayan yapıları da kaplayabilmektedir. Ayrıca, ALD'nin düşük sıcaklıkta yüksek kalitede film büyütme yeteneği, alttaşların seçim yelpazesini çeşitlendirerek polimerlere ve biyolojik materyallere kadar genişletir. Polimer bazlı cihazlar ve polimerler veya biyomalzemeler gibi ısıya duyarlı malzemelerin kaplanması için çok çekicidir [31].

Kendini sınırlayan büyüme mekanizmasına bağlı olarak öncülerin alttaş üzerine akışlarının tekdüze olmasına gerek kalmamaktadır. Çünkü gerekli olan şey, yeterince geniş olan bir akıştır. Sonuç olarak kimyasal soğurma tabakasının doyuma ulaşmasına olanak sağlayacak şekilde bütün fazlalıklar temizlenecektir. Böylece ALD, mükemmel bir uyum ve boşluk doldurma kapasitesi de sağlamaktadır. Öncüllerin tek tek biriktirme işlemine dahil olması muhtemel tüm zararlı gaz fazı reaksiyonlarını ortadan kaldırır. Aynı zamanda; kendini sınırlayan büyüme mekanizması, iyi kalitede tekrar üretilebilirlik ve homojen bir büyüme olanağı sunar. ALD işlemi düşük sıcaklıklarda yürütüldüğü gibi nispeten yüksek sıcaklıklarda da yürütülebilmektedir. Bu özellik sayesinde farklı malzemeler için yaygın biriktirme sıcaklıkları bulunur. Böylece devam eden bir süreçte çok katmanlı yapıların biriktirilmesini mümkün kılar [15].

ALD yukarıda bahsettiğimiz üstün özellikleri ile birçok avantaj sunsa da, genel olarak çalışmasını sınırlayan bazı dezavantajları da mevcuttur. Tek bir döngü boyunca filmin katman katman biriktirilmesi özelliği ve her öncü darbesi arasında kullanılan tahliye işlemleri nedeniyle diğer tekniklere kıyasla ALD biriktirme oranı çok yavaştır [32]. Ancak burada birim zaman başına üretilen film hacmine göre bir değerlendirme yapıldığında düşük büyüme oranı tam anlamıyla düşük üretim demek değildir. Hızlı büyümeye yol açan biriktirme alanını artırarak yani geniş alanlar sunarak düşük büyüme oranını telafi etmek mümkündür. Lakin film kalınlığının seviyesinin müthiş oranda indirgenmesi; var olan avantajları ile mukayese edildiğinde ALD'nin büyüme oranının düşüklüğü önemini kaybetmektedir. ALD tekniğinde karşılaşılan genel bir sıkıntı ise; ALD'nin bazı önemli maddelerin iyi ve maliyete değecek şekilde etkili kullanılmasına olanak sağlamamasıdır. Bunlara örnek olarak Si, SiO₂, Si₃N₄ gibi materyallerin yanında birçok üçlü ve çok katımlı metaller gösterilebilir. Bu malzemelerin çoğu ALD tarafından üretilmiş olsalar bile, halen büyütme için gerekli işlemlerin uzun çevrim sürelerine ihtiyaç duyması bu yöntemin ideal hedeften çok uzak olduğunu göstermektedir [15].

2.4. Metal Oksit İnce Filmler

2.4.1. ZnO özellikleri ve uygulama alanları

Metal oksit yarı iletkenler optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı son yıllarda giderek artan bir yoğunlukta çalışılmakta ve oldukça ilgi çekmektedir. II-VI grubu, yüksek

elektriksel iletkenliğe sahip olan “hegzagonal wurtzite” yapısındaki çinko oksidin oda sıcaklığında direkt band geçişli yasak enerji aralığı $E_g=3.2-3.3$ eV civarındadır. Yaklaşık 60 meV'luk geniş band aralığına sahip ZnO yarı iletken ince filmler, elektronik ve optik aygıtlar için uygun malzemelerdir. Bu özellikte bir malzeme kullanılarak üretilen aygıtlar, yüksek kırılma indisine ve düşük gürültüye sahip olurlar. Ayrıca bu aygıtlar yüksek sıcaklıklarda ve yüksek güçlerde çalıştırılabilirler [10]. Benzersiz özellikleri nedeniyle ZnO elektronik, fotovoltaiik teknoloji, biyosensörler, alan yayıcılar, LED'ler, güneş pilleri vb. uygulamalar gibi geniş bir alanda yer bulmuştur [33].

Son zamanlarda ZnO ince filmler şeffaf yarı iletken malzeme olarak büyük ilgi görmektedir. Çünkü şeffaf yarı iletken malzemeler genelde iletken, optik olarak ise seçici geçirgen tabaka olarak davranırlar ve ZnO ince filmler görünür dalga boyu bölgesinde saydam, kızıl ötesi dalga boyu bölgesinde ise yüksek kızılötesi yansımaya sahiptir. Serbest elektronlardan dolayı büyük dalga boylarında yüksek yansıtma, çok düşük dalga boylarında ise band aralığının baskın olmasından dolayı da soğurma gözlenir [34].

ZnO doğası gereği n-tipi yapıya sahiptir. n-tipi iletkenlik, stokiyometriden sapmasından dolayı oluşur. Katkılanmamış ZnO, kararlı elektriksel özelliklere sahip değildir. n-tipi ZnO materyallerin katkılanması ile p-tipi ZnO elde edilebilir. p-tipi ZnO elektriksel aygıtlar için yapılan uygulamalar açısından büyük önem taşımaktadırlar. ZnO optoelektronik aygıtların gelişimi için güvenilir bir p-tipi ZnO ince filmin üretilmesi bu süreci oldukça hızlandıracaktır [10].

ALD ZnO ince filmler, NO_2 (azot dioksit) gazı algılama, güneş hücreleri, UV fotodetektörle ve ince film transistörleri (TFT'ler) gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmıştır. Ayrıca ALD ZnO'nun E. coli bakterisine karşı antibakteriyel bir etki göstermesi onun medikal uygulamalardaki potansiyelini göstermektedir. ZnO filmlerin bariyer özellikleri ile birlikte antimikrobiyal etki, gıda güvenliği ve genel ambalaj hijyeni ile ilgili uygulamalar içinde ilgi çekicidir. ZnO'nun ALD işlemi ile düşük sıcaklıklarda uygulanabilirliği şeffaf iletken ZnO katmanlarının biriktirilmesi veya esnek elektronikler için TFT'lerin üretimi gibi sıcaklığa duyarlı malzemelerin birikmesine izin verir. $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanolaminatlı bariyerler, OLED'lerin ince film kapsüllenmesi için biriktirilebilir. Bariyer tabakalarına ek olarak, ZnO kaplamalar polimerik ambalaj malzemeleri için UV-koruyucu tabakalar olarak işlev görebilir. UV ışığını absorbe etme yeteneği, ZnO yüzey özelliklerinde meydana gelen

değişikliklere bağlıdır. Örneğin bu özellik fonksiyonel ZnO kaplamalarla malzemelerin hidrofobikliğinin/hidrofilikliğinin kontrolünde kullanılabilir [29].

2.4.2. TiO₂ özellikleri ve uygulama alanları

Titanyum periyodik cetvelin 4. grubunda yer alan, çok sert, gümüş beyazı, parlak bir elementtir. Erime noktası 1660 °C, kaynama noktası 3287 °C, özgül ağırlığı 4,5 g/cm³'tür. Titanyum dioksit (TiO₂) geçiş metal oksit ailesindendir. 20. yüzyılın başlarında beyaz boyalarda pigment olarak zehirli kurşun oksitlerin yerine kullanılmaya başlanması ile birlikte endüstriyel önemini arttırmıştır [35].

Uygulamalarda sıklıkla tercih edilen TiO₂ yüksek geçirgenliği, kırılma indeksi, dielektrik sabiti ve iyi kimyasal kararlılığı olan bir yarı iletkenidir. Zararsız olmasından dolayı TiO₂ pek çok endüstriyel alanda kullanılmaktadır. Titanyum oksit, korozyona dayanıklı kaplama, pigment, fotokataliz, güneş pilleri, medikal implantlar, termal izolasyon tabakaları, optik aktif kaplamalar ve Schottky diyotlar gibi önemli uygulamalara sahip geniş bantlı bir yarı iletkenidir [36]. TiO₂'nin yüksek kırılma indisine sahip olma özelliği dielektrik girişim filtreleri, çok katmanlı aynalar ve yansıma önleyici kaplamalar gibi optik kaplamalarda fayda sağlamaktadır. Kimyasal kararlılığının iyi olması ve band aralığının geniş olması TiO₂ ince filmlerin güneş hücreleri, gaz algılama sensörleri, lityum ve fotokataliz gibi farklı alanlarda yaygın olarak kullanılmasını sağlamaktadır [35]. Son birkaç yılda, TiO₂ ince filmler kimyasal veya fotokimyasal korozyona karşı foto elektrokimyasal cihazlar için koruyucu bir kaplama tabakası olarak kullanılmaktadır. TiO₂'nin ince filmleri, hidrofobiklik gibi malzemelerin yüzey özelliklerini değiştirmek için de kullanılabilir. Ayrıca, TiO₂, dirençli anahtarlama cihazları için tercih edilen bir malzemedir [37].

TiO₂ bilinen amorf formu dışında üç farklı kristal yapıya sahiptir. Bu kristal yapılardan anataz ve rutil kristal yapısı tetragonal, brokitin kristal yapısı ortorombiktir. İnce film formunda genellikle en kararlı yapı oldukları için anataz ve rutil fazları kullanılır. TiO₂'nin anataz fazı daha yüksek foto katalitik aktiviteye sahip olduğundan ve rutil faza kıyasla anataz fazı nispeten daha düşük kırılma indeksine ve dielektrik sabitine sahip olduğundan gaz sensörlerinde, güneş hücrelerinde, yarı iletken FET'lerde, kendi kendini temizleyen pencerelerde, buğulama önleyici gözlüklerde ve fotokatalitik uygulamalarda yaygın kullanılmaktadır. Rutil fazı yüksek kırılma indeksi ve dielektrik sabitiyle (≈ 80) yüksek

termal ve kimyasal kararlılık göstermektedir. Bu özellikleri sayesinde rutil fazı güneş enerjisi dönüştürücülerinde, optik kaplamalarda, depolama kapasitörlerinde ve mikro elektronik uygulamalarda kullanılmaktadır. Brokit fazı ise çok yüksek sıcaklıklarda elde edilir ve yaygın olarak kullanılan bir faz değildir [35].

2.4.3. Al_2O_3 özellikleri ve uygulama alanları

Alüminyum oksit, düşük geçirgenlik, iyi elektriksel özellikleri ve farklı yüzeylere iyi yapışması ile teknolojik olarak önemli bir malzeme olduğu için, ALD tarafından biriktirilen tüm oksitler arasında en çok çalışılan malzemelerden biridir [38]. Bu özellikler Al_2O_3 'ü silikon mikro elektronik ve ince film cihazı sektöründe bir yalıtkan, iyon bariyeri ve koruyucu kaplama olarak çekici kılmaktadır [39].

Al_2O_3 , geniş bant aralığı (~ 8.7 eV), yüksek elektrik alan gücü (8 MV/cm) ve yüksek dielektrik sabiti (~ 9) gibi iyi elektriksel özelliklere sahiptir. Al_2O_3 'ün elektriksel özellikleri ve kimyasal stabilitesi, mikro elektronik cihazlar, güneş enerjisi cihazları, manyetik okuma kafaları ve mikro elektro mekanik sistemler (MEMS) için aşınma dirençli kaplama gibi uygulamalar için bu malzemeyi cazip hale getirmiştir [38].

Son yıllarda alüminyum oksit (Al_2O_3) mikro elektronik uygulamalarda çok dikkat çekmiştir [38]. Al_2O_3 , silikon üzerinde kimyasal olarak kararlı olduğundan, Metal-Oksit-Yarı iletken (MOS) transistörler için silikon üzerinde bir kapı oksidi olarak kullanılabilir. Al_2O_3 , mükemmel dielektrik özellikleri nedeniyle dinamik rastgele erişilebilir bellek (DRAM) cihazlarının imalat sürecinde de kullanılmıştır [40].

2.4.4. HfO_2 özellikleri ve uygulama alanları

HfO_2 , hafniyum metalinin en kararlı oksit formudur. Hafniyum dioksit çok kararlı, beyaz, refrakter özellikleri son derece iyi ve ergime noktası 2900 °C olan bir bileşiktir. Bu molekülün biri amorf üçü kristal olmak üzere dört adet formu mevcuttur. HfO_2 , hafniyum tuzu veya hidroksitinin ateşlenmesi ile oluşturulur. 400 °C altındaki sıcaklıklarda amorf yapıda dioksit elde edilirken 480 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yapı monoklinik kristal formuna dönüşür. Saf hafniyum dioksit yoğunluğu 9,68 g/cm³'tür [41].

Al_2O_3 , ZrO_2 , La_2O_3 , SrO , Y_2O_3 ve HfO_2 gibi çeşitli dielektrik malzemeler arasında, hafniyum oksit, termodinamik kararlılığı, makul enerji aralığı, mükemmel elektriksel özellikleri ve yüksek dielektrik sabiti sayesinde önemli bir odak noktası olmuştur. Ayrıca, HfO_2 filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özelliklerinin benzersiz kombinasyonu, çeşitli elektronik ve optoelektronik uygulamalar için kullanılmaktadır [42].

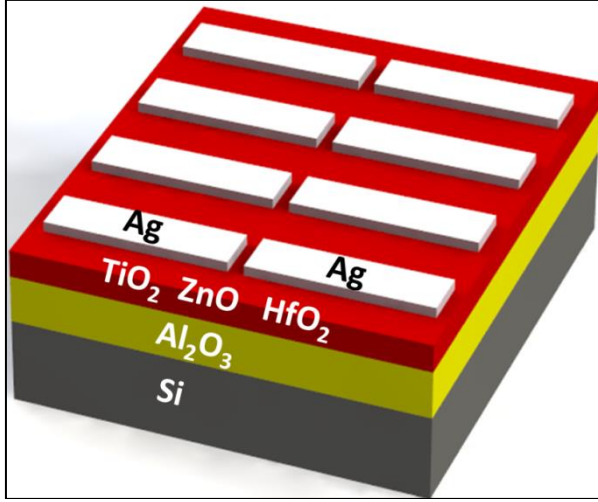
HfO_2 'nin büyüme ve karakterizasyonuna olan ilgi, özellikle metal-oksit-yarı iletken (MOS) cihazları teknolojisindeki ve gelecek nesil bütünleşmiş devre teknolojisindeki uygulamalarıyla ilgili olarak ortaya çıkmıştır. Örneğin, MOS cihazlarında SiO_2 dielektriklerinin değiştirilmesi göz önüne alındığında, $\text{Al/TaN/HfO}_2/\text{p-Si}$ kondansatör yapıları ile 0.93–1.25 nm kadar düşük eşdeğer oksit kalınlıkları elde edilmiştir [43].

HfO_2 , çok çeşitli teknolojik uygulamalara sahip bir malzemedir. Yüksek kimyasal kararlılık, sertlik ve termal kararlılık gibi benzersiz kimyasal ve fiziksel özellikler nedeniyle, HfO_2 iyi bir koruyucu kaplamadır. Yarı iletken endüstrisinde, HfO_2 , daha düşük maliyetle daha iyi işlevsellik ve performans nedeniyle, SiO_2 'nin tamamlayıcı metal-oksit yarı iletkeninde kapı dielektrik olarak değiştirilebilen birkaç malzemeden biridir [44]. HfO_2 , yaklaşık 250 nm'ye kadar saydamdır ve UV'de yüksek kırılma indisi malzemesi ve görünür bölgede etkileşimsel kaplamalar olarak kullanılabilir [45]. Optoelektronik uygulamalarda, hafniyum oksit ince filmler Fresnel kaybını azaltmak için optik dalga kılavuzu cihazlarında anti yansıma kaplaması için çok yararlıdır. HfO_2 ince filmler, dış mekân izolatörlerinin hidrofobik etkililiğinden dolayı elektrik uygulamaları için koruyucu kaplama olarak da kullanılmaktadır. Ayrıca, elektriksel uygulamada, HfO_2 'deki büyük iletim bandı ofsetinin varlığı, düşük işletme voltajına ulaşmaya yardımcı olur ve düşük kaçak akım uygulaması için uygun hale getirir. HfO_2 ince filmlerin kapasitans ve kaçak akım yoğunluğu gibi elektriksel özellikleri, tavlama ile büyük ölçüde değişmektedir. Endüstriyel uygulama için, üretim sürecinde düşük sıcaklıklı tavlama gereklidir ve HfO_2 ince filmlerin, düşük sıcaklıklarda bile, amorf tan kristalize faz geçişi gerçekleşir. Kristalleşmeden dolayı tane sınırının oluşumu, kaçak akımı artırır ve cihaz performansını düşürür. Böylece, yüksek saflık, kalite ve stokiometri ince filmlerin büyümesi ve çeşitli koşullar altında özelliklerinin modülasyonu, katı hal cihazları ve iletişimi için büyük ilgi görmektedir. Bu, yüksek kaliteli HfO_2 ince filmlerin büyümesi ve optimizasyonu için büyük talep çekiyor [42].

3. KULLANILAN YÖNTEM VE MALZEME

Bu çalışmadaki amaç, diğer ince film üretim tekniklerine göre daha homojen, daha zor geometrik formlarda dahil kalınlık kontrollü, daha düşük sıcaklıklarda düzgün filmlerin üretilmesinde yüksek bir potansiyele sahip bir yöntem olarak çeşitli uygulamalarda ön plana çıkan bir teknik olan ALD ile ZnO, TiO₂ ve HfO₂ filmlerinin üretilip sentezinin ve incelemesinin yapılmasıdır. Çok düşük sıcaklıklarda ince film üretimi için atomik katman biriktirme yönteminin alternatifi olarak sayabileceğimiz CVD ve plazma destekli CVD yöntemlerinde kaplama için gerekli olan sıcaklık aralığının 200 °C ve ötesi olmasından dolayı, ALD ile 80 ve 250 °C'de üretilecek bu filmlerin yapısal, optiksel, elektriksel ve yüzey özelliklerini inceleyerek, ALD tekniğinin düşük sıcaklıklarda yapılan metal oksit kaplamalar üzerindeki farklılıklarını incelemek ve bu ince filmlerden diyot elde edebilmek de amaçlarımız arasındadır. Bu çalışmada hedefimiz HfO₂ hariç (dielektrik malzeme), ZnO ve TiO₂ filmlerinden elde edilmesi amaçlanan Schottky diyot yapılarından düşük sıcaklıklarda en iyi diyot özelliği taşıyan yapıyı belirlemek ve bu yapıların kullanılabilirliğini araştırmaktır.

Bu bölüm, ince atomik tabaka (ALD) TiO₂, ZnO ve HfO₂ katmanlarına dayalı olarak üretilmesi için istenilen metal yarı iletken-metal (MSM) diyotunun imalatında kullanılan imalat araçları hakkında ayrıntılı bilgi vermektedir. Kısaca, yapının imalatı için gerekli malzeme ve sistem hazırlıklarının tamamlanmasının ardından silisyum alttaşının kirletici içermeyen temizlik işlemi ile başlatılır. Daha sonra ALD (Okyay Nanotech) cihazı kullanılarak 50 nm Al₂O₃ yalıtım katmanı biriktirilir. Daha sonra, yarı iletken tabaka oluşturmak için 1000 çevrimde TiO₂, ZnO ve HfO₂ biriktirilir. Son olarak, gölge maskesi kullanılarak, gümüş ızgaralar örnek üzerinde katot ve anotlar ile temas eder. Bu işlemler sonucu imalatı yapılan diyot yapısının şematik gösterimi Şekil 3.1'de verilmektedir. Şekil 3.1'de görülen tüm bu işlem adımları hakkında ayrıntılı olarak bilgi aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.1. Üretilen cihaz şeması

3.1. Alttaşların Hazırlanması

Bu tasarımı üretmek için, ilk adımda, alt tabakanın temizlenmesi gerekmektedir. Bu amaç için, silikon alttaşların temizliği öncelikle yüzeyde oluşan kirlenmeyi gidermek için 1-2 dakika aseton içerisinde bekletilmiştir. Bu işlemin ardından 1-2 dakika da isopropanol dolu kap içerisinde daldırılmıştır. Daha sonra kaptan çıkarılarak saf su (DI) ile durulanıp, kurutulmuştur.

Alttaş olarak kullanılan n tipi tek kristal silikon (111) alttaş dicer (doğrama) aracı kullanılarak 1.5 cm x 1.5 cm'lik parçalar halinde doğranmıştır. Doğrandıktan sonra Si alttaşların üst tarafı parlatılmıştır. Temizleme işlemine başlamak için, önce numunedeki organik kalıntıları gidermek için güçlü bir asit çözeltisi olan Piranha (1:3 oranında hidrojen peroksit (H_2O_2) ve sülfürik asit (H_2SO_4) içeren bir karışım) organik çözücüsü hazırlanmıştır. Bu kimyasallar bir kabın içinde karıştırılıp 5 dakika bekletildikten sonra silikon alttaş parçaları, numunenin yüzeyi üzerindeki organik kirleticileri çıkarmak için çözeltinin içine yerleştirilmiştir. Numuneler 5 dakika süre ile kaptaki bekletildikten sonra numune kimyasalın numuneden tamamen giderildiğinden emin olmak için deiyonize (DI) su ile birkaç kez yıkanmıştır. Daha sonra numune hidroflorik asit (HF) içine 30 sn süre ile aşındırma uygulanmış ve hemen akabinde tüm kalıntıların ve kimyasalların temizlendiğinden emin olmak için birkaç kez DI su ile durulama yapılmıştır. Son olarak, numune azot (N_2) üflemesiyle kurutulmuştur. Belirtmek gerekir ki ıslak tezgâh işlemi sırasında, tüm güvenlik önlemlerinin asit çözeltilerinden kaynaklanan potansiyel riskleri

ortadan kaldırdığı düşünülmektedir. Neopren eldiven ve koruyucu gözlük kullanımı bu önlemlerin bir parçası olmuştur. İşlem sonunda numuneler tekrar petri kabına yerleştirilmiş ve hemen bir sonraki adım için ALD sistemine girmeye hazır hale gelmiştir.

3.2. Metal Oksit Filmlerin Büyütülmesi

Numunelerin büyütülmesi için kullanılan ALD sisteminin işlem basamakları aşağıdaki kısımlardan oluşur:

Taşıyıcı Gaz: Bu taşıyıcı gaz, herhangi bir kimyasal madde ile reaksiyona girmeyen ve sadece odaya doğru hareket eden N_2 'dir. Ayrıca, işlem tamamlandığında, iki ürün aynı gaz kullanılarak temizlenir. Sistemde sürekli bir gaz akışı sağlanır. Debi, çalışma basıncının 1 Torr'a yakın olduğu cihaz için ayarlanır.

Kaynaklar ve öncüler: Gaz halindeki kimyasal kaynak malzemeleri metalik silindirlerin içine koyulmaktadır. Şişenin sonunda, darbe sırasında açılan bir mikro saniye valfi bulunmaktadır. Bu vananın minimum darbe süresi 15 ms'dir. Al'nin öncüsü, $Al(CH_3)_3$ kimyasal formülü ile Trimetil alüminyumdur (TMA), Zn öncüsü $(C_2H_5)_2 Zn$ kimyasal formülü ile Dietilzinc, Ti öncüsü $C_8H_{24}N_4Ti$ kimyasal formülü ile Tetrakis (dimethylamido)titanium ve Hf öncüsü olarak Tetrakis (dimethylamido) hafniyum (IV) kullanılmıştır. Oksijen öncülü de DI sudur. Tüm öncüler için darbe süresi 15 ms olarak seçilmiştir. 80 °C'lik çökelme durumunda, temizleme süresi 30 saniye iken, 250 °C'de 15 saniyedir. Ayrıca, Hf kılıfı için, öncüyü 80 °C'ye kadar ısıtmak için bir tel ısıtıcı kullanılmıştır.

Isıtıcılar: Bölmeye iki düzlemsel ve telli ısıtıcı bağlanmıştır; biri odanın merkezinde ve diğeri kendi çevresinde bulunmaktadır. Bu şekilde, tüm bölme boyunca numune için düzgün bir ısı dağılımı sağlanmaktadır. Ayrıca, gaz sıcaklığını oda sıcaklığına yakın tutmak için diğer iki ısıtıcı boru hatlarının etrafına sarılmıştır. İşlemin gerçekleşmesi için gereken minimum sıcaklık 80 °C'dir ve sıcaklığın daha yüksek değerlere yükseltilmesi biriktirme oranını artırabilir. Çok yüksek sıcaklıklar için, yani 250 °C'nin üzerinde, öncü ayrışma riski olabilir ve istenmeyen reaksiyonlar meydana gelebilir. ALD sistemi ile hem diğer kaplama tekniklerinin sıcaklık aralığına yakın bir değer olan 250 °C hem de ALD sisteminin minimum çalışma sıcaklığına yakın 80 °C seçilerek üretmeyi amaçladığımız

Schottky diyot yapısı için bu sıcaklıkların ALD penceresine uygun çalışma sıcaklık aralıkları içerisinde olduğu literatür araştırması sonucu belirlenmiştir. Bu tez çalışmasında, oda sıcaklığı 80 °C ve 250 °C arasında sabitlenirken sistemin vana ve gazları taşıma hattı sıcaklığı ilk başta soğuk olan sisteme ısıtılmış öncüllerin gönderilmesi sonucu oluşabilecek yoğunlaşmayı önlemek adına 150 °C olarak ayarlanır.

Reaksiyon Haznesi ve Egzoz Sistemi: Bu, reaksiyonun meydana geldiği ve filmin numunede oluşturulduğu yerdir. Bu haznenin içerisine giren ve temizlenen gazların bir giriş ve bir çıkışı vardır. Gazı boşaltmak ve odayı orta basınç değerlerinde tutmak için bir vakum pompası bu işten sorumludur.

Önceki bölümlerde de belirtildiği gibi, ALD, iki farklı metal ve oksijen içeren gazın ardışık olarak gönderilmesinin bir tek metal oksit tabakasının oluşumuna yol açacağı kendi kendini sonlandıran bir süreçtir. Bu amaçla, taşıyıcı gaz akışı 20 sccm olarak ayarlanır ve hem Al hem de O öncülleri için 15 ms'lik bir darbe süresi ayarlanır. Hazne sıcaklığını 80/250 °C'ye getirdikten sonra, hazneye ilk su gönderilir ve 30/15 saniye boyunca tasfiye işlemi devam eder. Su kimyasal olarak yüzeyde OH grupları olarak adsorbe edilir. Daha sonra ikinci yarım döngüde metal prekürsör, aynı darbe ve temizleme süreleriyle odaya atılır. Bu yarım döngüde H molekülü, yüzeyden ayrılır ve Al, yüzeye kimyasal olarak bağlanır. Bu sayede Al_2O_3 , ZnO, TiO_2 ve HfO_2 oluşur.

ALD mantığını göz önüne aldığımızda sisteme öncül gazın gönderilmesi ardından da suyun gönderilmesi ile birlikte buradan H'nin koparılması ve öncülün kendisini O'e bağlaması zaman meselesidir. Ancak bu işlemin kinetiği sıcaklığın artması ile arttırılır. Sıcaklığın artması ile birlikte H'nin koparılması ve öncülün kendini O'e bağlaması çok kısa sürede saniyeler içinde gerçekleşebilmektedir. Ama, düşük sıcaklıklarda (yaklaşık olarak 100 °C'nin altındaki sıcaklıklarda), H_2O 'nun ALD sisteminden çıkarılması zordur, bu da istenmeyen CVD reaksiyonlarını önlemek için uzun temizleme süreleri gerektirir. Bu durumdan dolayı 80 ve 250 °C'deki temizleme süreleri birbirinden farklıdır. Döngü sayısı ise malzemelerin döngü başına birikme oranlarına dikkat edilerek denenen farklı reçeteler sonucu her bir numune için 1000 çevri olarak belirlenmiştir. Çizelge 3.1'de ALD ile Si alttaş üzerine bütütyülen Al_2O_3 , ZnO, TiO_2 ve HfO_2 filmler için uygulanan reçeteler verilmiştir.

Çizelge 3.1. ALD ile Si alttaş üzerine Al_2O_3 , ZnO , TiO_2 ve HfO_2 kaplama reçetesi

	Al_2O_3	ZnO	TiO_2	HfO_2
Öncül	TMA	DEZ	TDMAT	TDMAH
Su darbe süresi (ms)	15	15	15	15
Temizlenme süresi(ms)	30/15	30/15	30/15	30/15
Öncül darbe süresi (ms)	15	15	15	15
Temizlenme süresi (ms)	30	30	30	30
Çalışma sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	80/250	80/250	80/250	80/250
Döngü	1000	1000	1000	1000

3.3. Isıl Buharlaştırma

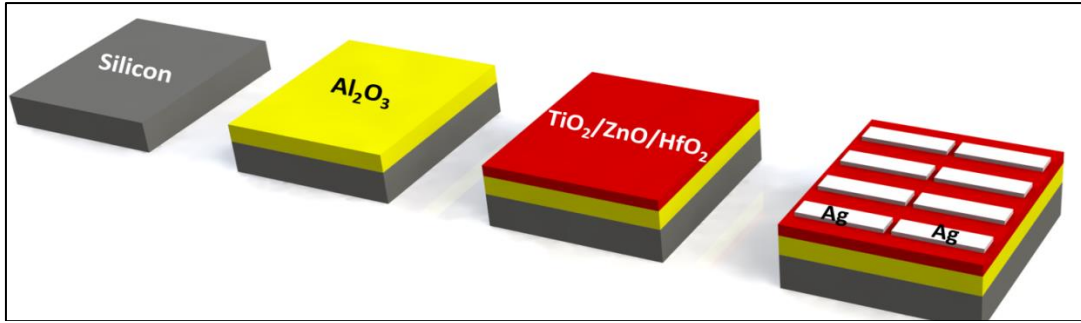
Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri arasında en basit ve en yaygın olanıdır. Isıl buharlaştırma yöntemi; vakum ortamında, kullanılan kaynak malzeme yüksek sıcaklıklarda ısıtılarak yüzeyindeki atomların buharlaşması ve alttaş üzerine tutulması ile gerçekleşmektedir. İçerisine buharlaştırılacak malzemelerin yerleştirildiği potalardan veya potayı saran rezistanslardan yüksek akım gönderilmekte ve istenilen yüksek buharlaşma sıcaklıklarına çıkılabilmektedir. Potadan geçen akım potayı ısıtmakta ve kullanılan malzemenin buharlaşması için gereken sıcaklığa ulaşıldığında malzemenin buharlaşmasıyla vakum içerisinde yukarı doğru hareket ederek alttaşlar üzerine toplanmaktadır. Tipik olarak, bir ısı buharlaştırıcı cihazında, kaynak odanın tabanına yerleştirilir ve hedef en üste yerleştirilir. Alttaşın sıcaklığı kullanıcı tarafından da ayarlanabilmektedir. Spesifik olarak, numunelerin 1.5 cm x 1.5 cm kadar küçük olduğu bu çalışmada, kaplamanın homojenliği oldukça iyidir. Ayrıca, numunenin tüm parçalarının aynı ortalama buharlaşma hızına maruz kaldığından emin olmak için numune tutucu yerinde dönen bir mekanizma vardır.

Bu tez çalışmasında gölgeleme maskesi için Ag kaplama işlemi Gazi Üniversitesi Fotonik Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan Bestec Thermal Evaporation System ile yapılmıştır. Diyotların elektrot kontaklarını oluşturmak amacıyla gölgeleme maskesi istenilen boyutlarda ve biçimlerde alüminyum, çelik vs. gibi çeşitli malzemelerden oluşturulmaktadır. Bu kontaklar aracılığı ile daha iyi elektriksel ölçümlerin alınması kolaylaşmaktadır. Metal gölgeleme maskesi ve yüzey temizlendikten sonra maske yüzeye serilir. Böylece kontak metali maske üzerinden yüzeye yukarıda bahsedilen ısı

buharlaştırma yöntemiyle yayılarak Ag film ile doğrultucu kontağın oluşturulmasıyla birlikte Schottky kontaklar elde edilmiştir.

Deneyimlerimiz yüksek biriktirme oranlarının pürüzlü bir film yüzeyine yol açtığını ve daha düşük biriktirme oranları durumunda, numunenin ortasıyla köşeler arasındaki uniformluğun, orta kısmın daha kalın olduğu bir kambur profiline yol açabileceğini gösterdiğini belirtmek gerekir.

Tasarımın genel üretim yolu şematik olarak Şekil. 3.2’de gösterilmiştir:

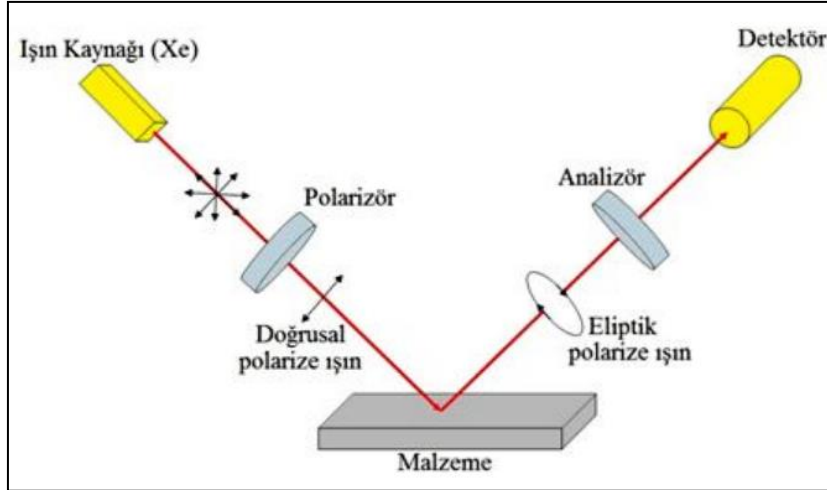


Şekil 3.2. Önerilen tasarımın imalat aşamaları

3.4. Karakterizasyon Teknikleri

3.4.1 Spektroskopik Elipsometri

Elipsometre tüm katı maddelerin (metaller, yarıiletkenler, yalıtkanlar olmak üzere) optik özelliklerini belirlemek için geçen yüzyılın ortalarından bu yana kullanılan deneysel bir metottur. Bu ölçüm tekniği ile filmin kalınlığı, sönüm katsayısı, kristallliği, kırılma indisi, kompozisyonu gibi pek çok özellikliği analiz edilebilmektedir. Ayrıca elipsometrik verilerin analizleri ile yarıiletken katmanların elektronik bant yapısı hakkında bilgiler elde edilebilmektedir [46]. Elipsometre cihazının çalışma prensibi; ışın kaynağından gelen kutuplanmamış ışık, polarizör yardımıyla numuneye doğru polarize bir ışık şeklinde gönderilir. Numune üzerine gelen polarize ışığın kutuplanma durumunu değiştirir. Böylece yansımadan sonra, yansıyan ışın polarizasyonuna duyarlı bir döner analizörde ölçülür. Böylece yansıma üzerine polarizasyon değişimi izlenebilir ve bu değişim malzemenin özelliklerini ortaya çıkarmakta kullanılır.



Şekil 3.3. Elipsometre cihazının çalışma prensibi.

Cihazda hassas sonuçlar elde edebilmek için dikkat edilecek iki önemli husus vardır. Bunlardan ilki film kalınlığının net bir oranı olmamakla birlikte kullanılan ışığın dalga boyunu geçmemeli veya altında kalmamalıdır. Bir diğer husus ise numunenin yüzey pürüzlülüğünün ışın kaynağının dalga boyunun yaklaşık %10'undan az olması gerektiğidir. Bu iki önemli noktaya dikkat edilmesi ölçüm sonuçlarının hassasiyetini artırmaktadır [5].

Elipsometrik parametreler olarak bilinen Δ (Faz bileşeni) ve Ψ (Genlik) terimlerinden faydalanılarak numunenin optik özelliklerini ve kalınlığını belirleyecek bir model tanımlamak gerekir. Optik modeldeki bilinmeyen parametrelerden kalınlık ve model parametreleri değiştirilerek deneysel verilere en uygun olana yaklaştırmaya çalışılır. Film kalınlığı ve optik sabitleri belirlemek için, ölçülen değerler ve teorik model arasında en iyi uyumu (fitting) sağlamak gerekir [5].

Cauchy denklemi malzemenin geçirgen olduğu bölgede sağlıklı sonuçlar veren, yarıiletken ve dielektrik malzemelerin veri analizinde yaygın olarak kullanılan bir optik modeldir. Kırılma indisinin dalga boyuna bağlılığını ifade eden ilişki,

$$n(\lambda) = B + \frac{C}{\lambda^2}$$

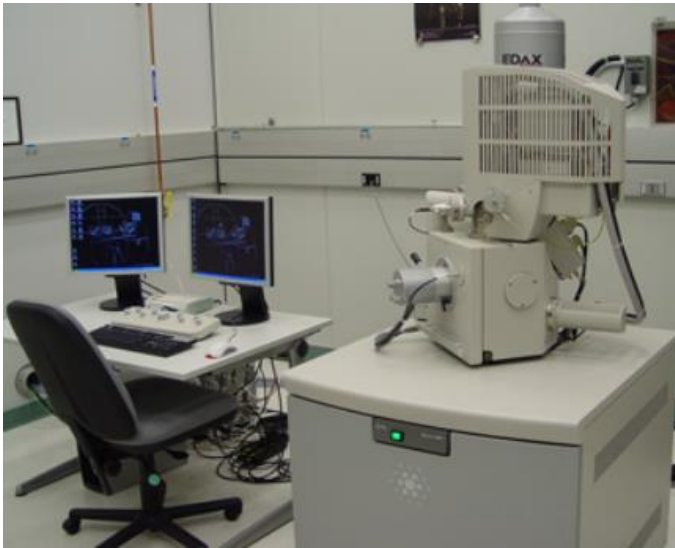
şeklinde verilir. Burada B ve C Cauchy parametreleridir ve denklemin bu şekli için özel olarak belirlenir [5].

Bu tez çalışmasında numunelerin kalınlıklarını ölçmek için elipsometri spektroskopik ölçümleri kullanılmıştır ve bu amaçla kırılma indislerinin dalga boyuna bağlı elde edilen verileri Cauchy modeli kullanılarak yapılmıştır.

3.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Diğer elektron mikroskobu yöntemlerinde olduğu gibi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) bir örneği görüntülemesi için hızlandırılmış elektronlar kullanır. Resim 3.1'de gösterildiği gibi bir SEM düzenlemesinde, bir elektron ışını yansır (geri saçılmış) ve ikincil elektronlar eşzamanlı olarak tespit edilirken yüzeyi tarar. Bu yöntem, tarama yapılmadan önce numunenin bir vakum odasına yerleştirilmesini gerektirir. Hem kırılğan elektron kaynağının vakumda sürdürülmesi gerektiğinden hem de gaz halindeki moleküller ile serbest elektronların çarpışmasının bu yöntemi işe yaramaz hale getireceğinden buna ihtiyaç duyulur. Optik fotonlara kıyasla düşük (De Broglie) hızlandırılmış elektronların dalga boyuna bağlı olarak, görüntü çözünürlüğü nispeten yüksektir. Yoğunluğun artması durumunda yöntem, numune için yıkıcı hale gelebilir.

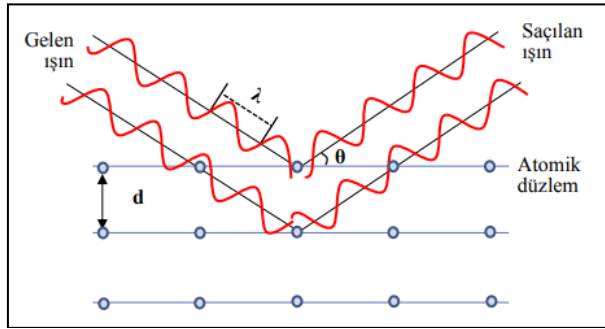
Ölçümlerimizde, SEM tekniği kullanarak yüzeyin morfolojisi kontrol edilmiştir. Bu tez çalışmasında üretilen numunelerin SEM ve EDX analizleri Bilkent Üniversitesi UNAM'da vakum altında ve daha iyi görüntü alabilmek adına 5 ve 10 kV'luk bir çalışma voltajında yapılmıştır.



Resim 3.1. Bilkent Üniversitesi-UNAM SEM cihazı

3.4.3. X-ışını kırınımı (XRD)

X-ışınları ölçümleri kristale zarar vermeksizin yapısı hakkında bilgi veren güçlü bir yöntemdir. Bir x-ışınları kırınım deseninden; bir katıdaki düzlemler arasındaki mesafe (atomların oluşturduğu sıralar), tek kristalin veya taneciğin yönelimi, bilinmeyen bir malzemenin kristal yapısı, tanecik boyutu, stresi ve şekli hakkında bilgi elde edilebilir [47].



Şekil 3.4. X-ışını kırınımı şematik gösterim [47].

Bu tekniğin prensibi ince filmdeki atomik düzlemler ile x-ışınlarının etkileşmesidir. Bu etkileşmenin şematik gösterimi Şekil 3.4'de gösterilmiştir. X-ışınlarının kristal yapılı malzemelerde kırınımı basit olarak Bragg yasası ile tanımlanır, yani belirli açılarla çarptıkları kristal yüzeylerinden kristalografik düzlem üstünde atomların periyodik düzenlenmesi nedeniyle yapıcı girişim yaparak yansır [47].

$$2 \sin \theta = \lambda / d \quad (3.1)$$

Burada, n tamsayı, λ x-ışınının dalga boyu, d düzlemler arası mesafe ve θ Bragg açısıdır. Ek olarak, grazing açısı ile düşük açılarda tarama yapılarak kalınlıkları oldukça ince filmlerin de XRD ölçümlerinin alınmasını sağlar. Böylece, ince film kalınlığına sahip örneklerden daha güçlü bir sinyal elde edilerek kristal yapısı ile ilgili bilgilere ulaşılır [47].

Bu tez çalışmasında üretilen numunelerin XRD ölçümleri Gazi Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde Resim 3.2'de fotoğrafı görülen Bruker D8 Advance X-ışını difraktometresi (XRD) ile $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), 40 kV, 40 mA) kullanılarak 2θ 'da 20-80 °C aralığında analizler yapıldı. Ölçümler oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında yapıldı.



Resim 3.2. X- ışını kırınım cihaz

3.4.4. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

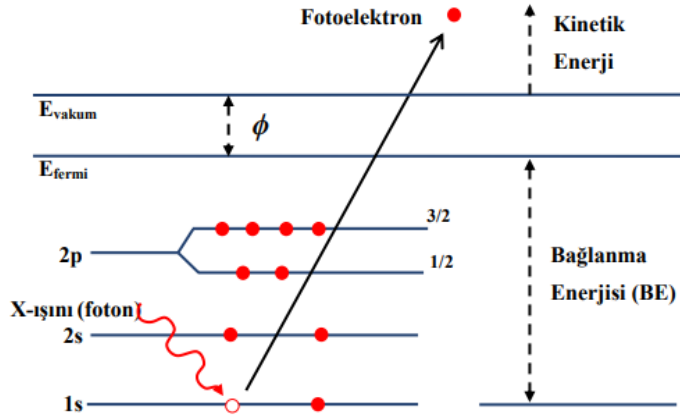
X-ışını fotoelektron spektroskopisi veya XPS, malzemelerin yüzeyinin kimyasal bileşimini ve yüzeydeki atomların kimyasal durumunu belirlemek için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. XPS, incelenecek bir yüzeyin X ışınları ile bombardımana tutulması ve daha sonra yüzeyden saçılan elektron sayısını ve bu elektronların kinetik enerjisini ölçerek çalışır. XPS ile 10-20 nm derinliğe kadar yüzey analizi yapılabilir [48].

XPS, ince filmde bulunan atomların iç kabuklarındaki enerji seviyelerinde bulunan elektronların fotoelektrik olay sonucu uyarılması mantığına dayanır (Şekil 3.5). Foton soğurulmasıyla dağılan elektronların kinetik enerjileri ölçülür. Elde edilen spektrumlar yüzeydeki atomların orbitallerinden iyonize olan atomik elektronların kinetik enerji grafiğidir. Yayınlanan elektronların kinetik enerjileri aşağıdaki şekilde ölçülür [47].

$$E_{\text{bağlanma}} = E_{\text{foton}} - (E_{\text{kinetik}} + \phi) \quad (3.2)$$

Burada, $E_{\text{bağlanma}}$ elektronun bağlama enerjisi, E_{foton} kullanılan x-ışını fotonlarının enerjisi, E_{kinetik} cihaz tarafından ölçülen elektronun kinetik enerjisi ve elektrostatik ortam için

düzeltilme faktörü olan ϕ ise spektrometrenin iş fonksiyonudur(g). Burada XPS'in yüzey hassasiyeti örnek yüzeyine gelen x ışınlarının açısı değiştirilerek arttırılabilir.



Şekil 3.5. X-ışını foto elektron spektroskopisinin çalışma prensibi [47].

Her bir elementin kendisine ait her bir elektronu için belli bir bağlanma enerjisi değerinin olmasından dolayı bir numunede bulunan belli elementler hakkında derinlemesine bilgi toplamak mümkündür.

Bu tez çalışmasında üretilen numunelerin XPS analizleri Bilkent Üniversitesi UNAM'da 3×10^{-9} Torr'luk vakumda Thermo K-Alpha monokromatik yüksek performanslı X- ışını foto elektron spektrometresi ile yapılmıştır.

3.4.5. UV-Visible spektrometresi

UV-Vis spektroskopisi ile ince filmlerin ultraviyole, görünür ve yakın kızılötesi bölgede yansıma, geçirgenlik ve soğurma (absorbsiyon) spektrumları elde edilir. UV-Vis spektroskopisi ince filmin elektronik özelliklerinin bulunmasını ve uygulama alanlarında kullanılan filmlerin geliştirilmesini sağladığı için önemlidir. Aynı zamanda bir yarıiletkenin yasak enerji aralığını belirlemek için sıklıkla kullanılan metotlardan birisidir [47]. Bu spektrometre ölçümünde, ışık kaynağından çıkan ışın monokromatörden geçerek bir ayırıcı aynaya gönderilir. Bu ayna sayesinde iki kısma ayrılan monokromatik ışık biri istenen dalga boyunda numune üzerine gönderilir, diğeri referans numunesine gönderilir. Numune ve referanstan çıkan ışın dedektörde toplanarak malzemelere ait soğurma spektrumları elde edilir. Soğurma kendini spektrumda hızlı artışla belli eder.

Uv-Vis ile absorbans ölçümünde öncelikle hiçbir yerde absorbansı olmayan transparan safir malzemesi referans malzemesi olarak cihaza konulur ve absorbansı alınır. Daha sonra her bir numune sırasıyla tek tek safir üzerine kaplanarak numunelerin absorbansı ölçülmektedir. Örneğin safir üzerine ZnO kaplayıp ölçümünü yaptığımızda Uv-Vis cihazı direk olarak ZnO'dan gelen absorbansı hesap ederek o absorbans değerini vermektedir. Burada dikkat edilmesi gereken Si ışığı geçirmediğinden dolayı Uv-Vis absorbans ölçümünde alttaş olarak kullanılamamaktadır.

Bu tez çalışmasında üretilen numunelerin absorpsiyon (soğurma)-dalga boyu grafikleri Gazi Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde Resim 3.3'de fotoğrafı görülen SHIMADZU marka UV-2600 cihazı kullanarak yapıldı. Bu spektrofotometre ile 300-1100 nm dalga boyu aralığındaki elektromagnetik dalganın madde ile etkileşmesi incelenebilmektedir. Bu aralık cihaza takılabilen iki dedektörlü bütünleşmiş bir küre ile 1400 nm dalga boyu aralığına uzatılabilir.



Resim 3.3. UV-Vis Cihazı

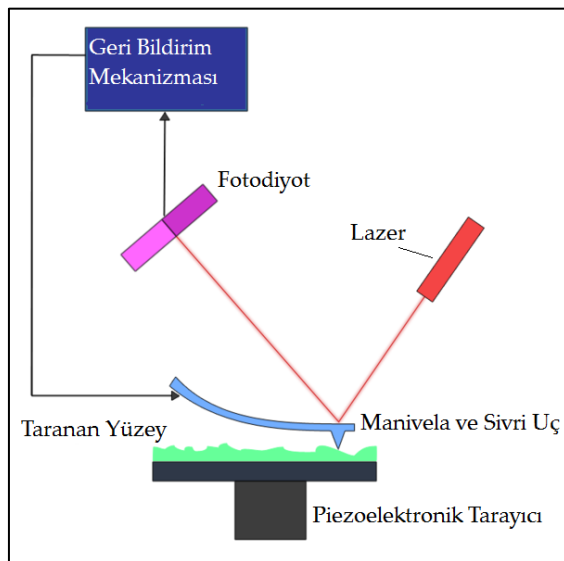
3.4.6. Akım-Gerilim (I-V) ölçüm sistemi

Numuneye uygulanan farklı gerilimler altında ölçülen akım, kapasitans ve kondüktans verilerinden yararlanılarak malzemenin dielektrik özellikleri, ara yüzey durumları sayısı, doyma akımı I_0 , taşıyıcı yoğunluğu, idealite faktörü (n), bariyer yüksekliği, seri direnç gibi pek çok parametresi hesaplanarak yapıların akım iletim mekanizmaları incelenir. Işık altında ve karanlıkta I-V ölçümleri yapılabilmektedir.

Malzemelerin öz dirençlerinin belirlenebilmesi için tipik olarak numune içinde bir elektrik alan yaratacak olan bir güç kaynağına, bu elektrik alan nedeniyle numune içinde meydana gelen I elektrik akımının büyüklüğünün ve keyfi seçilen herhangi iki nokta arasında meydana gelen V potansiyel düşmesinin belirlenmesine ihtiyaç vardır. Maddenin bu amaç için belirlenmesi gereken elektrik direnci, maddenin üzerinden geçen I akımı ve bunun meydana getirdiği V geriliminin oranı ile bulunur. İki metal iletken kontak tel (prob) ile yapılan bu ölçüm yöntemi 2'li prob yöntemi olarak adlandırılır. Burada direncin belirlenebilmesi için V ve I değerinin doğrudan belirlenmesi yeterlidir. Bağlantı ucu olarak kullanılan iletken teller iki parçalıdır ve bu da iki farklı dirençli bağlantı uçları kullanmak demektir. Bu bağlantı uçlarının bir bölümü ölçüm cihazlarına bağlı olan iletken tel kablolar ve diğer kısmı da bu kabloların numuneye temas eden uç kısımları olan kontak telleridir [49]. Akım-Gerilim ölçümü için Gazi Üniversitesi Metalurji Malzeme Mühendisliği bölümüne ait Keithley4200 marka güç kaynağı ile 2-nokta prob cihazı kullanılarak I - V ölçümü yapılmıştır. 2-nokta prob tekniği ile filmlere $-2V$ ile $2V$ verilerek akım değerleri ölçülerek dirençleri hesaplanmıştır.

3.4.7. AFM

Yüksek çözünürlüğe sahip olmasından dolayı atomik kuvvet mikroskobu yüzey analiz tekniği olarak sıkça kullanılmaktadır. Şekil 3.6'da AFM'nin çalışma mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 3.6. AFM çalışma mekanizması

Atomik kuvvet mikroskobu esnek bir manivela ve buna bağlı olan nanometre boyutlarında eğrilik yarıçapına sahip olan sivri bir uçtan oluşur. Malzeme yüzeyini taramak için bu sivri uç kullanılır. Bu sivri ucun keskinliğinin artması ile yatay çözünürlükte artmaktadır. İğne malzeme yüzeyinde gezindikçe iğne ile yüzey arasındaki kuvvetler Hooke kanunu ile manivelanın bükülmesine yol açar. İğne ile numune arasında itme kuvveti oluştuğunda kuvvet değişimi ile sivri uç yukarı yönde hareket eder ve bu da bize çıkıntının yaklaşık yükseklik değerini verir. Bir girinti ile karşılaşması durumunda ise bu itme kuvvetinde bir azalma olması sebebiyle gezici uç aşığı yönde hareket eder ve girintinin yaklaşık derinlik değerini verir. İtme-çekme kuvvetleri piezoelektrik malzeme kullanılarak ölçölür ve gezici uç numune üzerinde gezerken düşey doğrultuda oluşan hareketler gezici ucun bulunduğu desteğin ters yüzüne gönderilen lazer ışınıyla ölçölür. Destekten yansıyan lazer ışını ise desteğin yaptığı düşey hareket nedeniyle dedektörde farklı noktalara düşer. Dedektör de harekete duyarlı olduğundan numune yüzeyinin topografyasını gösterir [50]. Bu tez çalışmasında filmlerin yüzey morfolojisi Dinamik (Tıklamalı) mod taraması kullanılarak 1 $\mu\text{m/s}$ tarama hızında 3 x 3 μm^2 tarama alanında Gazi Üniversitesi Fotonik Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan yüksek performanslı AFM (Nanomagnetics Instruments) sistemi ile incelenmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Elipsometre ile yapılan ölçüm sonuçları

Üretilen ALD numunelerinin kaplama kalınlıkları ve kırılma indisleri, her bir öncünün birikme oranını anlamak için elipsometri ile gerçek cihaz imalatından önce karakterize edilmiştir. Bu amaçla kırılma indislerinin dalga boyuna ilişkin grafikleri Cauchy modeli kullanılarak yapılmıştır. Bu veriler doğrultusunda elipsometre cihazı bize 1000 çevrimde kaplanan numunelerin kalınlık değerlerini vermiştir.

Kırılma indisi, maddenin kaynama noktası, erime noktası, yoğunluğu gibi fiziksel özelliklerinden birisidir ve her maddeye özgü bir kırılma indisi vardır. Işığın farklı ortamlara geçerken yön değiştirmesine kırılma, ışığın boşluktaki hızının madde içerisindeki hızına oranına da kırılma indisi denir.

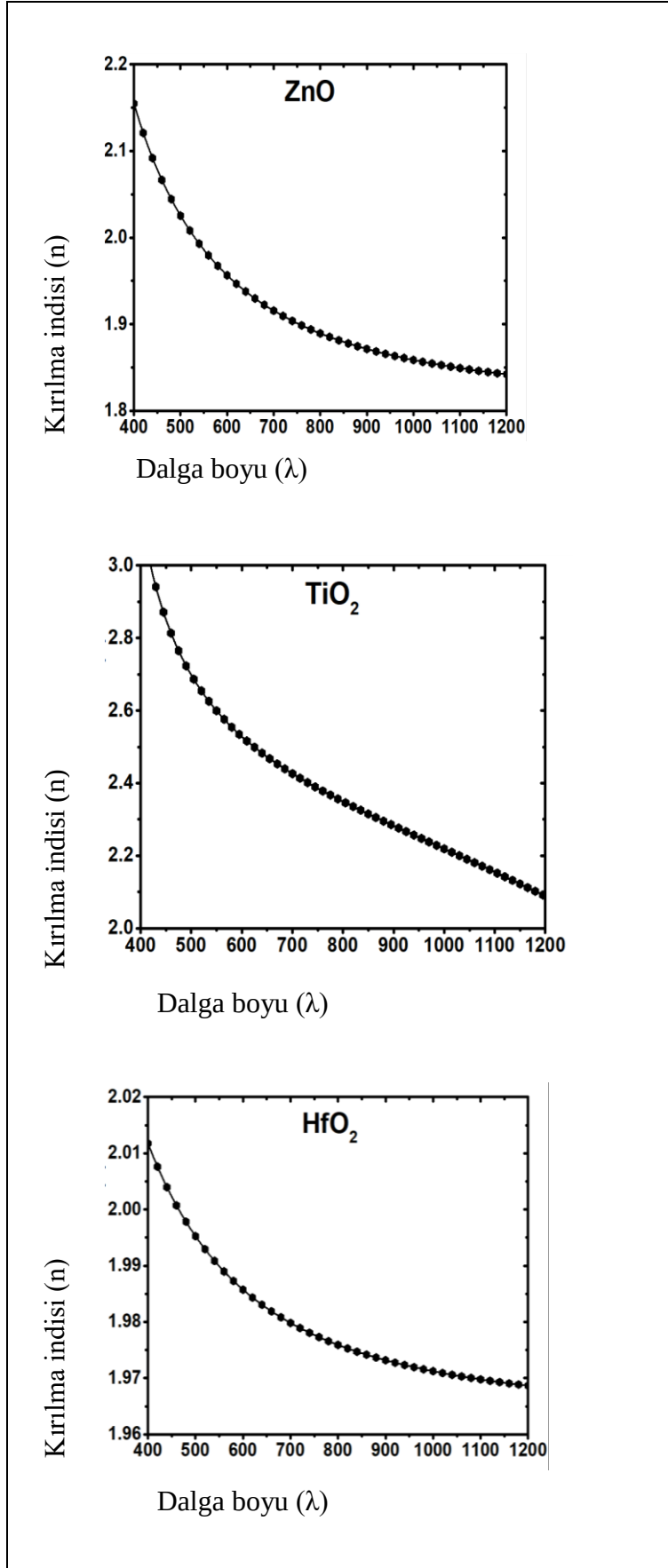
Kırılma indisi ile kalınlık ölçüm mantığı belirlenen bir model ile verilerin fit edilmesi ve kullanılan her malzemenin kendisine ait olan kırılma indislerine göre ölçülen kalınlık değerinin belirlenmesi prensibine dayanmaktadır. Şöyle ki öncelikle Cauchy modeli kullanılarak tüm parametreler belirlenir ve elipsometrenin veri almaya başlaması sağlanır. veri alma işlemi bittikten sonra data'lara fit işlemi yapılarak sonuca ulaşılır. Çıkan sonuçlara baktığımızda elde edilen kırılma indisi ve kalınlık değeri doğru değilse kırılma indisi ölçülen malzeme için olması gereken değer için değiştirilerek tekrardan fit edilir ve modele en uygun üretilen verilerin deneyde elde edilen verilerle uyuşması sağlanana kadar model üzerinde değişiklikler yapılır. Bunun sonucunda bulunan doğru kırılma indisi değerine göre elde edilen kalınlık değeri ölçülür.

Bu tezde kullanılan malzemeler için referans kırılma indisi (n) değerleri Al_2O_3 için 1.7682, ZnO için 2.0034, TiO_2 için 2.6142, HfO_2 için 2.1114'dir [51]. Aşağıdaki grafiklerde her üç ince film için ölçülen değerler birbirlerinden farklıdır çünkü her biri malzemelerin kendilerine ait kırılma indislerini vermektedir. Bu çalışmada Al_2O_3 yalıtım tabakası olduğundan sadece diyot yapısı için büyütülen ince filmlerin ölçümleri alınmıştır.

Barbosa, C. ve diğerleri yaptıkları çalışmada, n-tipi çift taraflı parlatılmış Si alttaş üzerine 250 °C'de 20 ile 1000 arasında değişen çevrimde, trimethylaluminium (TMA) öncüsü ile

film kalınlığı 2 ila 100 nm arasında değişen Al_2O_3 tabakası biriktirdiklerini raporlamışlardır [52]. Karaduman, I. ve arkadaşları çalışmalarında d aşına $1,01 \text{ \AA}^\circ$ bme ile p-tipi (100) Si alttaş üzerine 10 nm kalınlıkta HfO_2 biriktirmişlerdir. Ayrıca literatürde kırılma indisi 2,11 olarak verilen HfO_2 'nin kendi çalışmalarında kırılma indisini 2 olarak tespit etmişlerdir [53]. Min, Y.S. ve diğerleri çalışmalarında, ALD tekniğiyle 50 nm kalınlıkta, 150 ile 400 $^\circ\text{C}$ arasında, SiO_2/Si alttaş üzerine biriktirdikleri ZnO filmlerin kırılma indislerini bulk bir ZnO için 589 nm de 2.00 ± 2.02 olan değerden daha düşük bulduklarını rapor etmişlerdir [54]. Saleem, M.R. ve diğerleri yaptıkları çalışmada, 120 $^\circ\text{C}$ 'de kalınlıkları 60, 100, 200, 300, 400 ve 500 nm olan amorf TiO_2 filmlerinin kırılma indislerini ölçmüşlerdir. 640 nm dalga boyunda 60 nm film için oluşturdukları tabloda 85 $^\circ\text{C}$ sıcaklıkta kırılma indisi 2.3684 olarak tespit etmişlerdir [55].

Elipsometri sonuçlarına göre 1000 devir tabakasının kalınlığı, Al_2O_3 için d başına $1.01 \text{ \AA}^\circ/\text{devir}$ bme ile 101 nm'dir, ZnO için $1.32 \text{ \AA}^\circ/\text{devir}$ bme ile 132 nm, TiO_2 için $0.48 \text{ \AA}^\circ/\text{devir}$ bme ile 48 nm ve HfO_2 için $1.12 \text{ \AA}^\circ/\text{devir}$ bme ile 112 nm olarak lmş ve başarılı bir şekilde üretilmiştir.

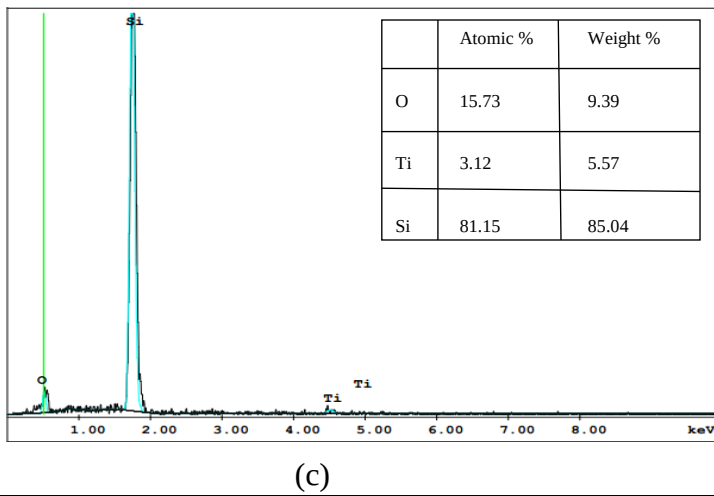
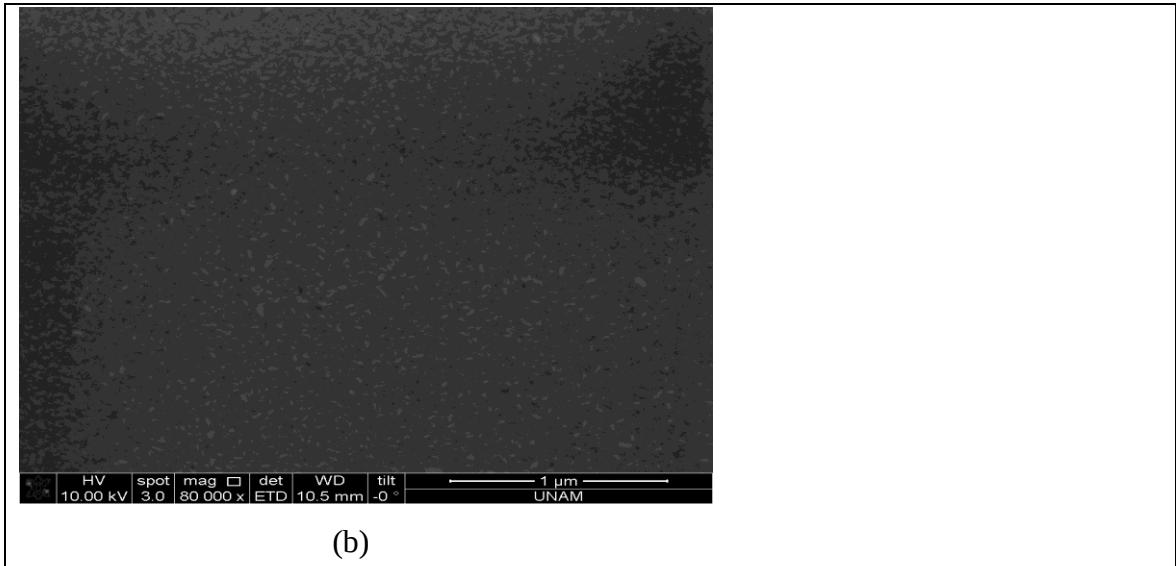
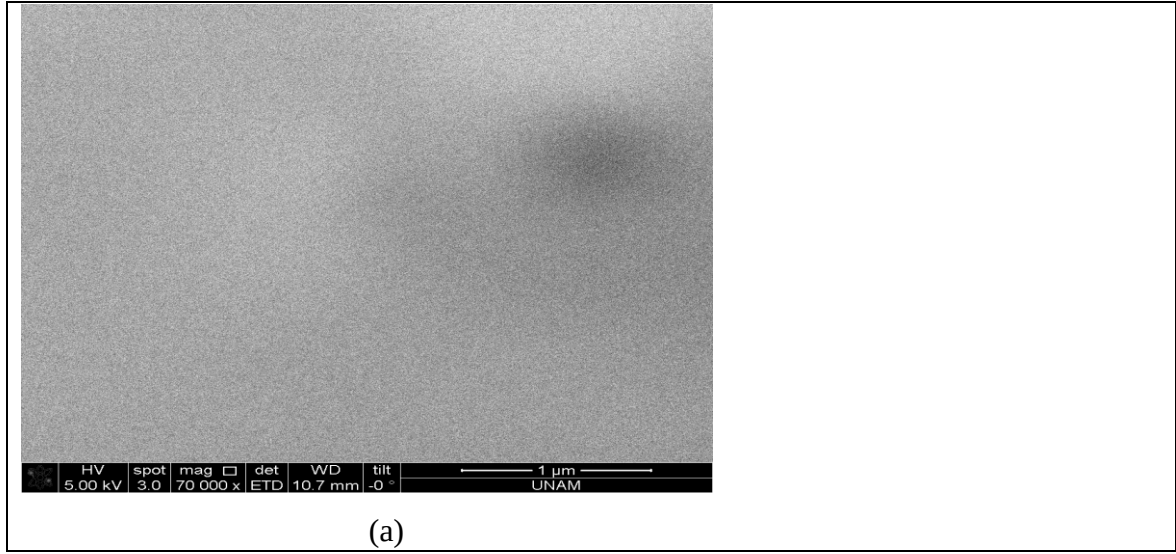


Şekil 4.1. ZnO, TiO₂ ve HfO₂ filmlerinin dalga boyuna karşı kırılma indisi grafikleri

4.2. ALD ile üretilen ZnO, TiO₂ ve HfO₂ filmlerinin SEM analiz sonuçları

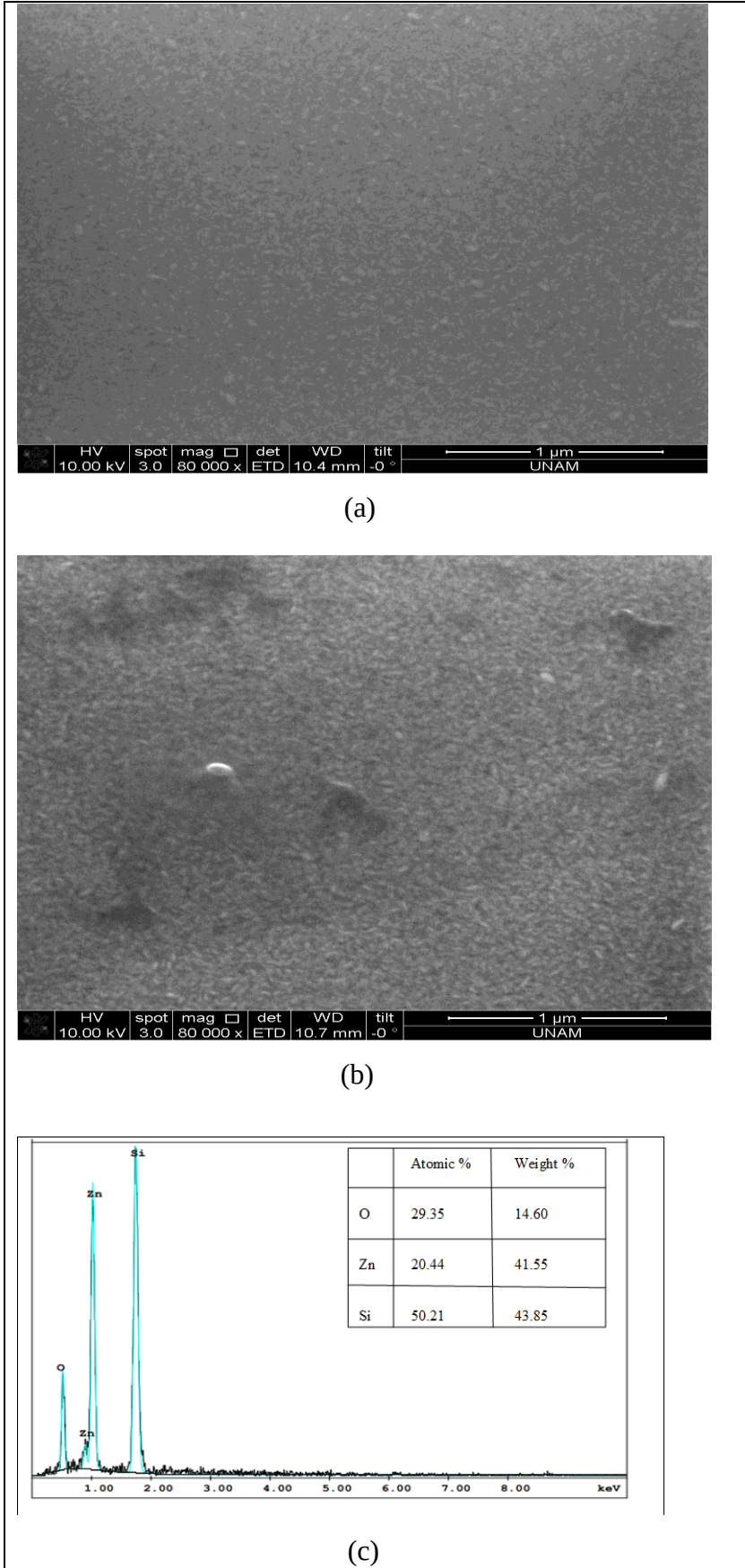
Biriktirilen filmlerin morfolojisi ve kompozisyonunu incelemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağıtıcı spektroskopisi (EDS) kullanılmıştır.

Huang, Y. ve arkadaşları çalışmalarında, 120 °C'de biriktirdikleri TiO₂ filmi için 0.24 nm'lik RMS ile çok düz bir yüzey elde etmişlerdir. Kristalin taneleri gözlemlememişlerdir. Pürüzsüz ve amorf yapıdaki TiO₂'nin, 150 °C'nin üzerindeki sıcaklıktaki ince filmlerde elde edilebilse de, kristalleşme ve dolayısıyla pürüzlülüğün belirli döngü sayılarına ulaştığında gerçekleşmesinin iyi bilindiğini izah etmişlerdir. Çalışmalarında, 3000 çevrime kadar olan daha kalın film testlerinin düşük sıcaklıktaki ALD TiO₂ için düzgünlüğü ve doğrusal büyümeyi doğrulayan sonuçlar verdiğini raporlamışlardır [56]. ALD tarafından biriktirilen TiO₂ ince film tabakalarının morfolojisi düzgün ve eşittir. (Şekil a-b). Yüzeyde kusur, çatlak, gözenek ve süreksizlik gibi herhangi bir olumsuz durum söz konusu değildir. Enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDS) ile hazırlanan ince filmlerin mikroanalizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.2.'de, ALD TiO₂'nin ince filminin EDS spektrumu gösterilmektedir. EDS'nin bilgi derinliği üretilen kaplama kalınlıklarından daha yüksek olduğu için EDS sinyalinin büyük kısmı temel olarak alttaştan geldi ve bunun sadece küçük bir kısmı TiO₂ filminden oluştu. Bu EDS spektrumunda sırasıyla oksijen ve titanyum için yaklaşık 0,5 ve 4,5 keV'de tepe noktaları gözlemlenmiştir. Bu durumda titanyum dioksitin varlığı analiz sonucu ile doğrulanabilir.



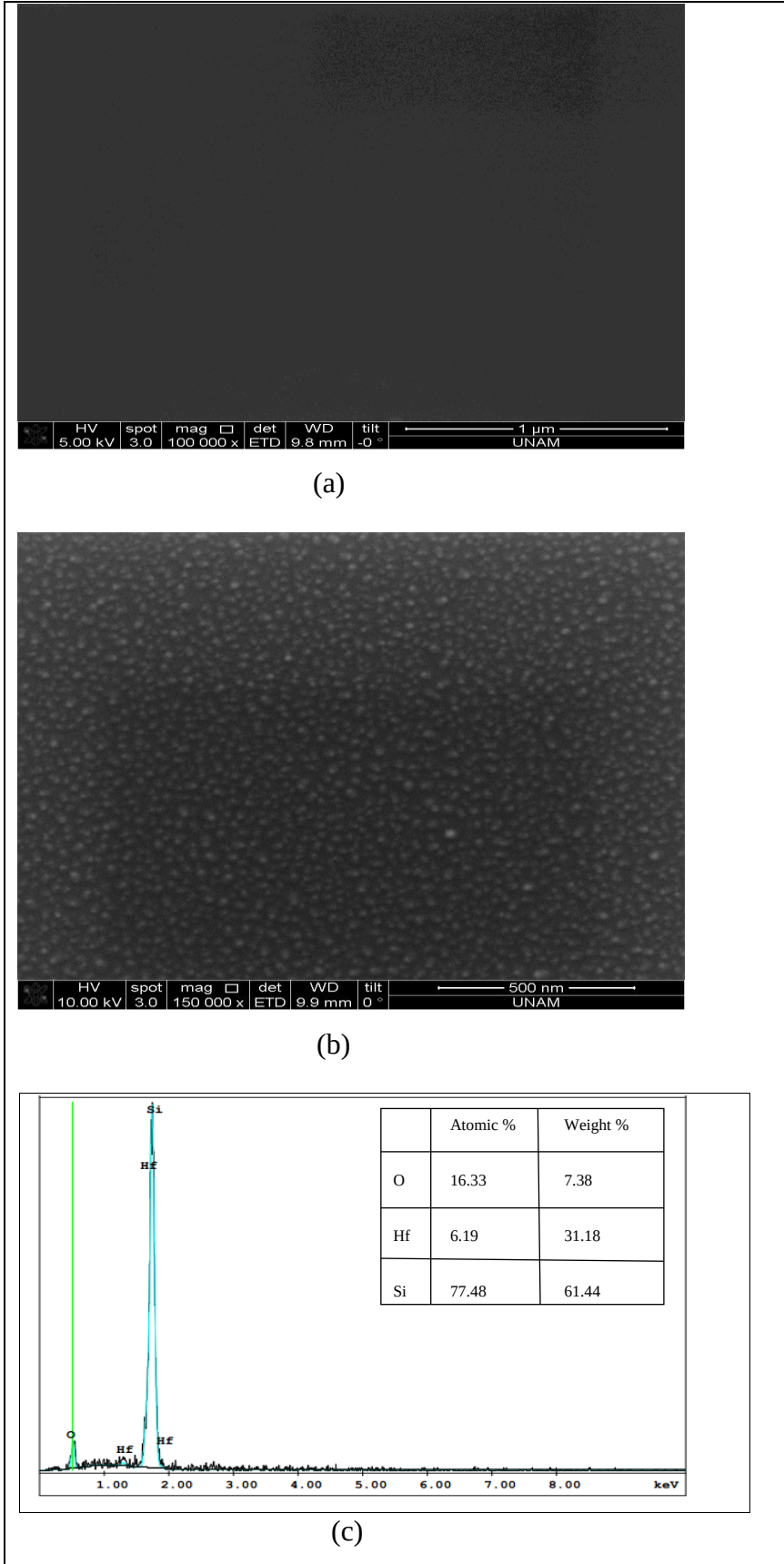
Şekil 4.2. 80 °C'de ve 250 °C 'de Si alttaş üzerine biriktirilmiş TiO_2 ince filmlerin yüzey topografyasının SEM görüntüleri (a)80 °C, (b) 250 °C ve (c) EDS spektrumu

Borylo, P. ve diğerleri çalışmalarında, 150 °C, 200 °C ve 350 °C'de biriktirilen 500 biriktirme döngüsünde hazırlanan ZnO filmlerin SEM görüntüsünden, artan ALD işlemi sıcaklığı ile ZnO ince filmlerin yapısının değiştiğini göstermiştir. 150 °C'de taneler düzenlemelerinin baskın bir yönü olmadan rastgele dağılmıştır, tane büyüklüğü düzensizdir ve taneler uzun şekil ile karakterize edilmiştir. 200 °C'de depolanan numunede de, durumun benzer olduğunu ancak tanelerin birbirleriyle karşılaştırılabilir büyüklüğe ve 150 °C'de depolanan numuneye kıyasla daha küçük bir çapa sahip olduğunu ifade etmişlerdir. 350 °C'de depolanan numunedeki tanelerin, küresel bir şeklinin olduğunu ve tanelerin ebadının, 200 °C'de biriktirilen numuneye benzediğini rapor etmişlerdir. Biriktirme sıcaklığının daha da düşürülmesiyle, yüzey morfolojisi farklı bir özellik sergilemiştir [57]. Değişim sıcaklığına bağlı olarak ALD işlemi ince filmlerin morfolojisini değiştirir fakat tek tek tanelerin boyutunu büyük ölçüde değiştirmez. Şekil 4.3. 'de görüldüğü üzere 80 °C'de ve 250 °C 'de Si alttaş üzerine biriktirilmiş ZnO filmlerin şekilleri düzensizdir. Çünkü Zn katman olarak büyümeyip adacık şeklinde büyüdüğünden yüzeyde düzgün olmayan pürüzlü görüntü vermektedir. ZnO'nun başarılı bir şekilde biriktirilmesi, Si alttaş üzerinde ALD tarafından büyütülen ZnO filminin EDS spektrumunda Zn'nin varlığıyla açıkça gösterilmiştir (Şekil 4.3. (c)). Bu EDS spektrumunda sırasıyla oksijen ve çinkoya atanan yaklaşık 0,5 ve 1,0 keV'de tepe noktaları gözlemlenmiştir Kompozisyon analizinden elde edilen sonuçlar Şekil 4.3.(c) 'de sunulmuştur.



Şekil 4.3. 80 °C'de ve 250 °C'de Si alttaş üzerine biriktirilmiş ZnO ince filmlerin yüzey topografyasının SEM görüntüleri (a)80 °C, (b) 250 °C ve (c) EDS spektrumu

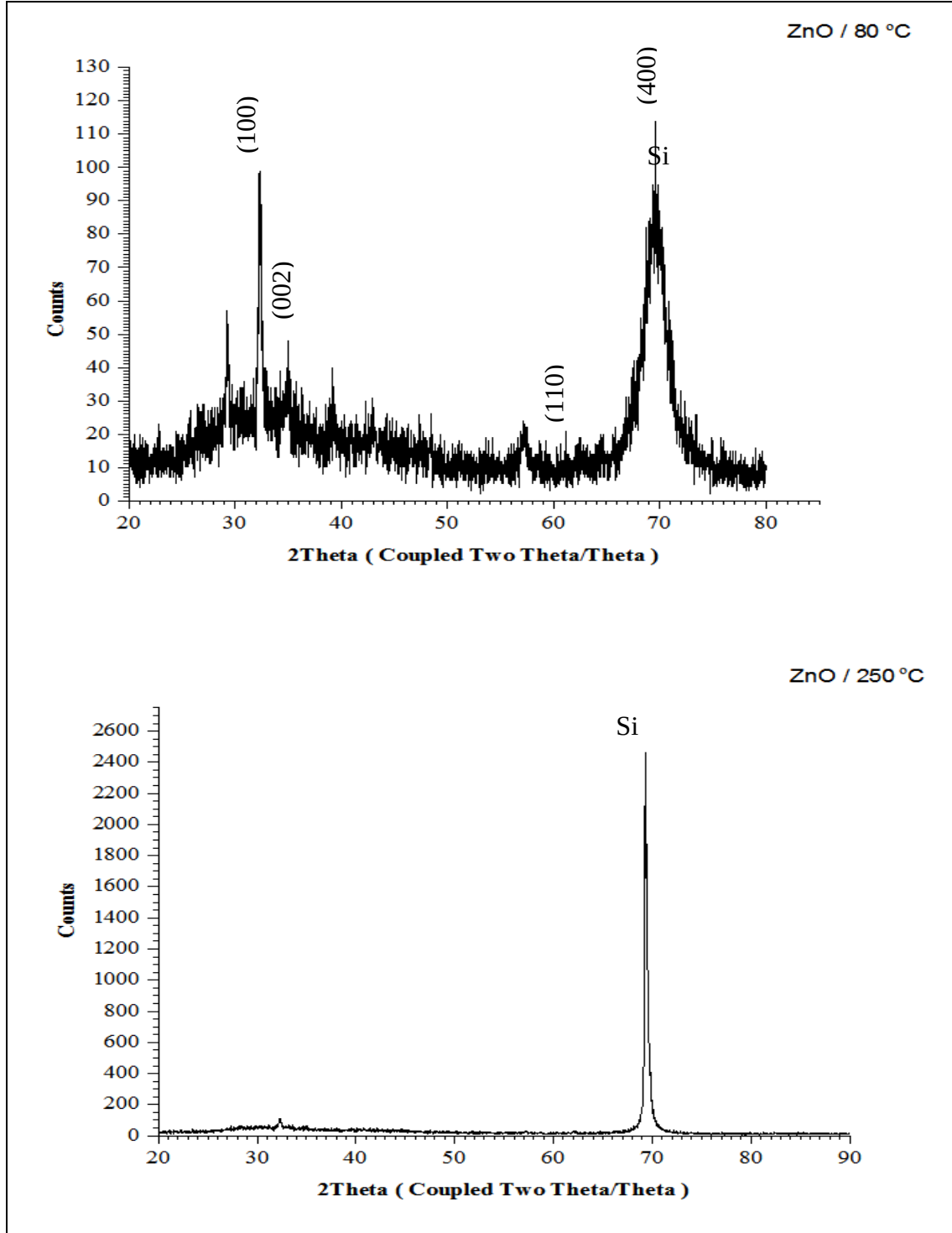
ALD tarafından Si alttaş üzerine biriktirilen HfO_2 ince film tabakalarının şekilleri ince taneler halindedir (şekil 4.4. (a-b)). Yüzeyde çatlak, gözenek vs. gibi herhangi bir hata söz konusu değildir. ALD ile hazırlanan HfO_2 'nin mikroanalizi EDS ile gerçekleştirilmiştir. şekil 4.4.'de, HfO_2 'nin EDS spektrumu gösterilmektedir. EDS sinyalinin büyük çoğunluğu alttaştan geldi ve bunun sadece küçük bir kısmı HfO_2 filminden geldi. Bu durumda hafniyum dioksitin yüzeydeki varlığu analiz sonucu ile tespit edilebilir.



Şekil 4.4. 80 °C'de ve 250 °C'de Si alttaş üzerine biriktirilmiş HfO₂ ince filmlerin yüzey topografyasının SEM görüntüleri (a)80 °C, (b) 250 °C ve (c) EDS spektrumu

4.3. ALD ile üretilen ZnO, TiO₂ ve HfO₂ filmlerinin XRD analiz sonuçları

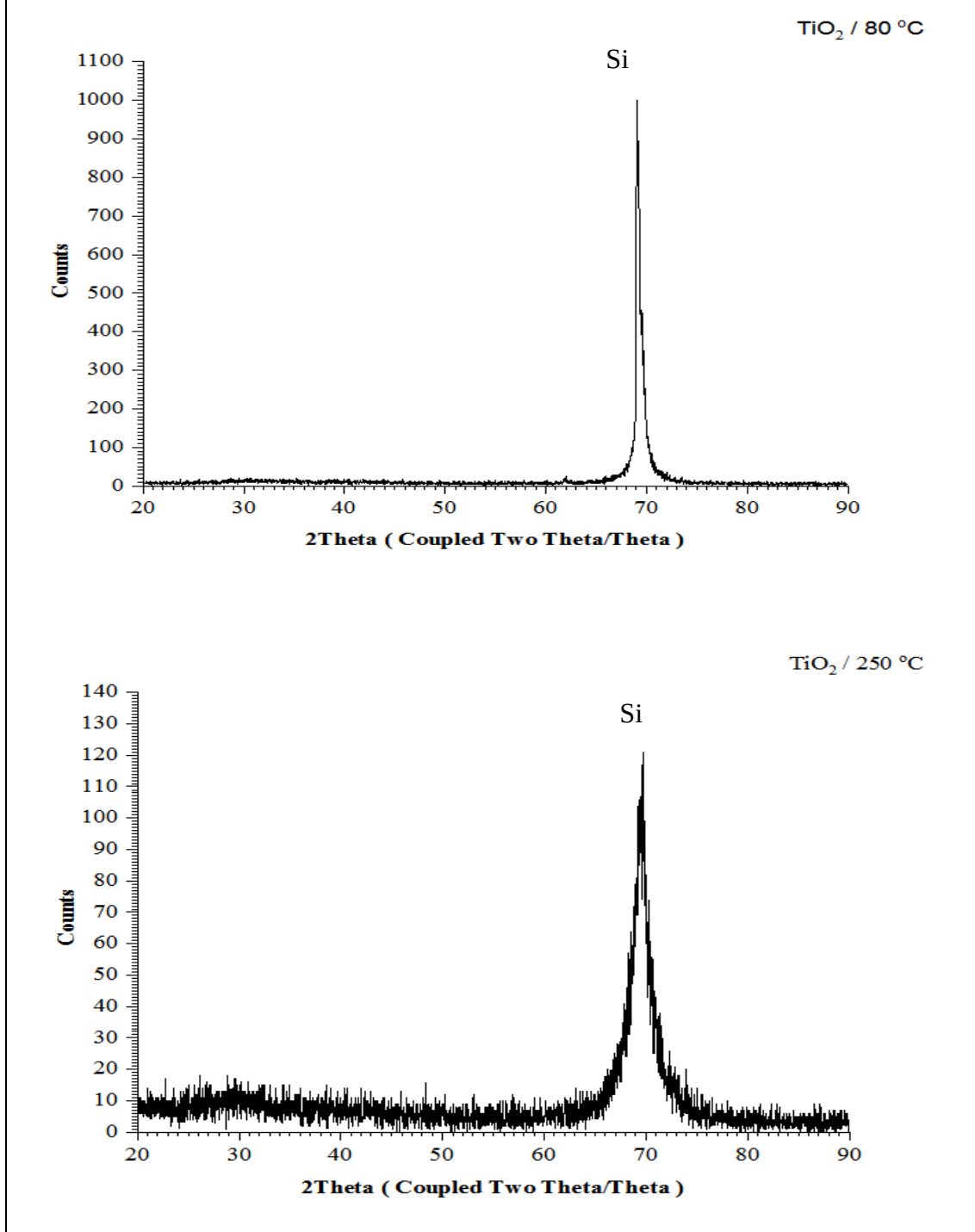
XRD ile karakterize edilen ZnO örneklerinin, farklı biriktirme sıcaklığının ve ALD ZnO'nun kristallenmesinin etkisini gözlemledik. Sonuçlar, depolanan ZnO'nun kristalliliğinin, alttaşlardan (SiO₂ ve Si) değil, biriktirme sıcaklığına büyük ölçüde bağlı olduğunu gösterir. P. Borylo ve arkadaşları, cam alttaş üzerine AKB ile büyüttükleri ZnO filminin XRD sonuçlarından 150-200 °C sıcaklığında (100) piki baskın iken 350 °C'de (002) pikinin baskın olduğunu tespit etmişlerdi. Araştırmalarına göre çalışma sıcaklığının, incelenen ZnO filmlerinin kristal yönelmesinin belirlenmesinde önemli bir rol oynadığını rapor etmişlerdir [57]. Şekil 4.5. 1000 işlem döngüsü için 80 °C ve 250 °C'de termal SiO₂ alttaş üzerindeki ALD ZnO 'nun tipik XRD grafiklerini gösterir. Kırınım çizgilerinin PDF 2015: 01-071-6424 sayılı ZnO (JCPDS) kartı veri tabanında bildirilen değerlerle tutarlı olduğu görülmüştür. 80 °C birikme sıcaklığında ZnO (100), (002) ve (110) yönelimine karşılık gelmesi gereken $2\theta=32.3^\circ$, 35.0° ve 57.2° değerinde 3 farklı tepe noktası bulunmuştur. Birikme sıcaklığı 250 °C olduğunda, ortaya çıkan ZnO, (100) yönelimi ile ilişkili olarak bir kırınım çizgisi sergiler ve diğer tepeler görülmemektedir. Buradan şunu diyebiliriz ki, ALD ZnO'nun kristalliliği büyük oranda biriktirme sıcaklığına bağlıdır. ZnO kristalinde, sıcaklığın 250 °C'ye yükseltilmesi üzerine, (002) pikinde azalma olur ve geriye (100) yönelimine ait kırınım çizgisi baskın hale gelir. Film, tercihli olarak (100) kristalografik yönelmesinde büyüme eğilimi gösterir. XRD sonuçlarından açıkça anlaşılmaktadır ki, birikmiş ZnO, 80 °C kadar düşük birikme sıcaklıklarında bile doğal olarak iyi kalitede polikristal altıgen wurtize yapıda filmler oluşturabilir. Ancak analiz sonuçlarını incelediğimizde piklerde küçük oranda bir kaymanın olduğu da dikkati çekmiştir.



Şekil 4.5. 80 °C ve 250 °C'de ALD tarafından üretilen ZnO'nun tipik XRD grafikleri

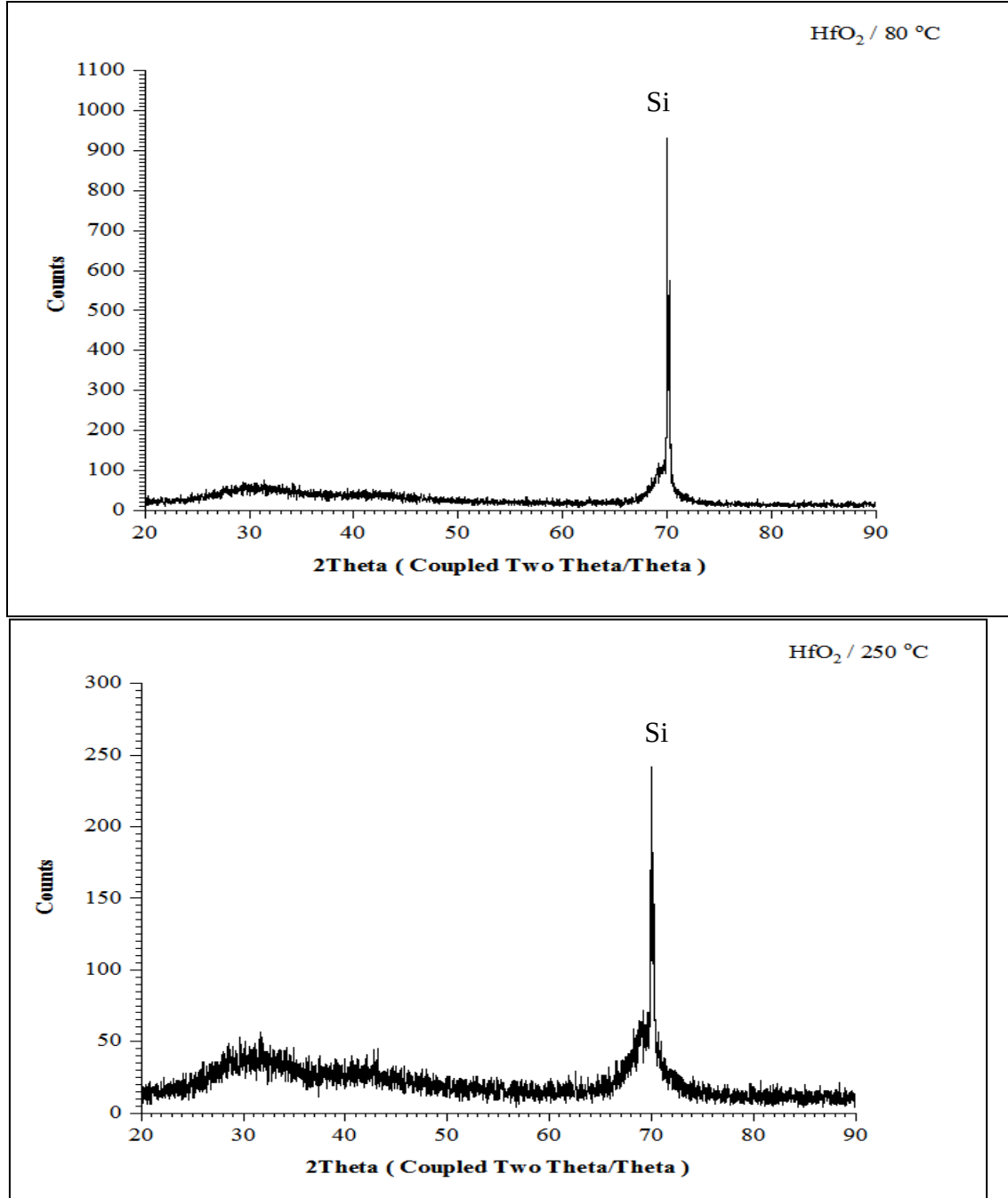
Nam T. ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, esas olarak büyüme özelliklerine ve filmin özelliklerine odaklanılarak, TiO_2 , Al_2O_3 ve ZnO ince filmlerin düşük sıcaklıkta atomik tabaka birikimi oda sıcaklığına kadar düşük sıcaklıklarda çalışılmıştır. Burada, TiO_2 ve Al_2O_3 filmlerinin, amorf benzeri bir yapıya işaret eden herhangi bir önemli kırılma

özelliğinin olmadığı ifade edilmiştir [58]. Şekil 4.6.'da XRD ile karakterize edilen TiO_2 örneklerinin, farklı birikme sıcaklıklarındaki XRD sonuçlarına baktığımızda kristalli faz saptanmadı, bu da biriken TiO_2 'nin herhangi belirgin bir tepe noktası sergilememesinden dolayı bu malzemenin amorf olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.6. 80 °C ve 250 °C'de ALD tarafından üretilen TiO_2 'nin tipik XRD grafikleri

Vargas M. ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, 25-700 °C aralıklarında değişen birikme sıcaklıklarında püskürtme yöntemi ile HfO₂ büyütülmüştür. XRD sonuçlarına göre, film oda sıcaklığında amorf kalmıştır. Bununla birlikte, Ts=200 °C'ye karşılık gelen tepe küçük ve geniştir. Geniş tepe noktasının ortaya çıkmasının nedeni amorf yapıdaki küçük kristalitlerin olabileceği şeklinde ifade edilmiştir. Yani Ts≤200 °C sıcaklıklarda HfO₂ filminin amorf, ancak Ts≥200 °C'de büyütülen HfO₂ filmlerinin ise, monoklinik ve nanokristal olduğu belirlenmiştir. HfO₂ filmlerinin ortalama kristalit büyüklüğünün, artan Ts ile birlikte 10 nm'den 20 nm'ye yükseldiği saptanmıştır [59]. HfO₂ filmlerinin X-ışını kırınım desenleri, Şekil 4.7.'de gösterilmiştir. Yapılan XRD ölçümü sonrasında işlem sıcaklığı 250 °C'deki kısmen zayıf olarak nitelendireceğimiz XRD grafiğindeki desen, monoklinik HfO₂ için 250 °C'lik bir kristalleşme sıcaklığına işaret eden, (111) yönelimindeki kristalli bir yapının daha yüksek sıcaklıklarda veya daha kalın HfO₂ ince filminde oluşabileceğini göstermektedir. Ancak ALD HfO₂ filmi düşük sıcaklıklarda kristalli bir yapı göstermediğinden dolayı XRD grafiğinde bir tepe noktası görülmemektedir. Bu nedenle HfO₂ filmi 80 °C ve 250 °C'de amorf olarak kalır. HfO₂ kristalinde (111) düzlemlerinin, yüzey serbest enerjisi en düşük olduğu için öncelikle bu yönelimdeki taneler büyüyerek kendini göstermesi beklenmektedir. Ancak monoklinik HfO₂ kristalitine bağlı diğer küçük pikler de yüzey serbest enerjileri daha yüksek olduğundan yüksek sıcaklıklarda tanelerin büyümesi ile kendilerini gösterir.



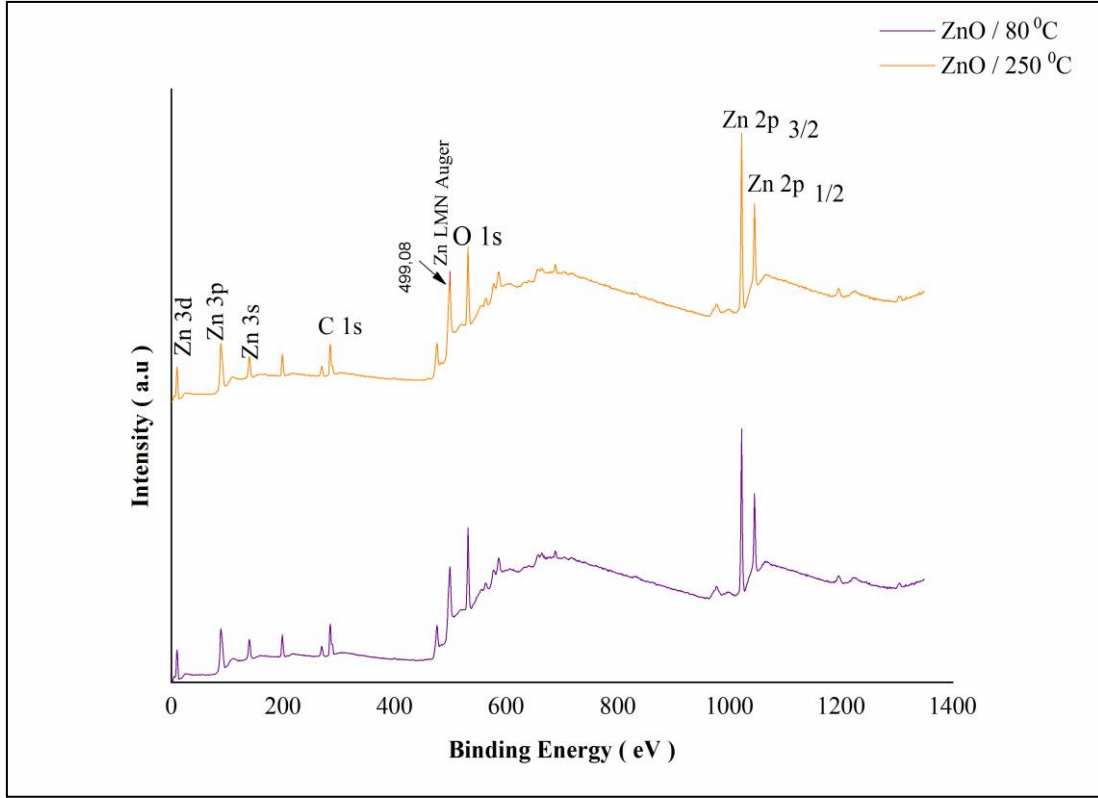
Şekil 4.7. 80 °C ve 250 °C'de ALD tarafından üretilen HfO₂'nin tipik XRD grafikleri

4.4. ALD ile üretilen ZnO, TiO₂ ve HfO₂ filmlerinin XPS analiz sonuçları

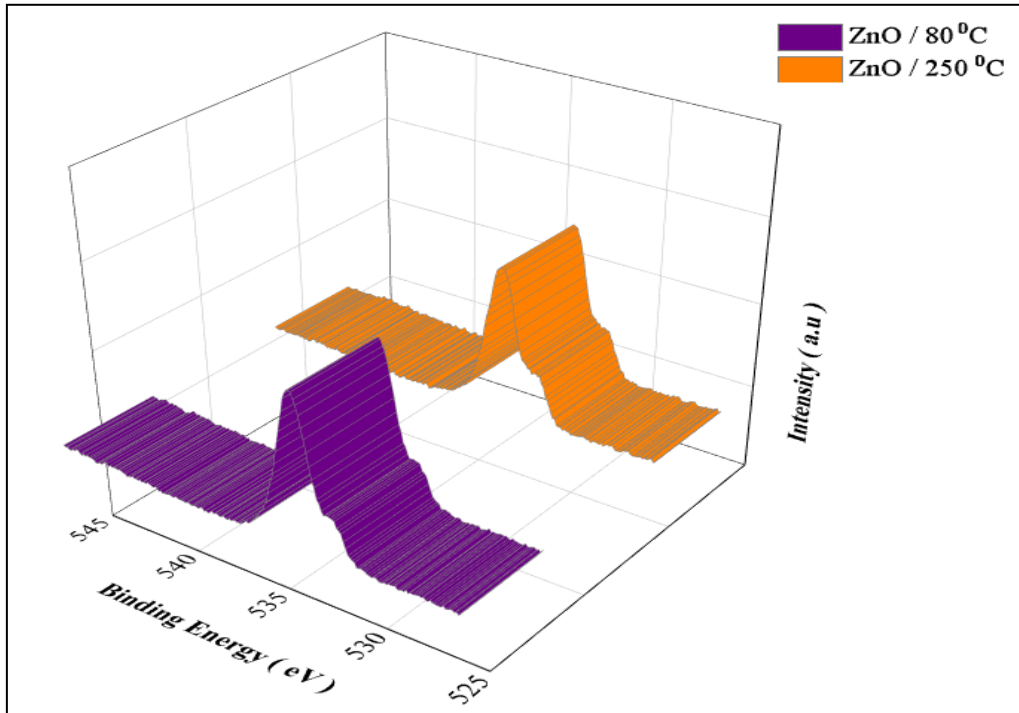
Yüzey bileşimi ve kimyasal durumlar, farklı elementlerin malzeme yüzeylerinde karakterize edici bağlanma enerjilerine göre XPS spektrumu vasıtasıyla belirlenebildiği için ALD tekniği ile üretilen ince filmlerin kimyasal analizini araştırmak amacıyla, X-ışını foto elektron spektroskopisi (XPS) yöntemiyle yüzey kimyası incelendi. C1s'in spektral çizgisi 284.8 eV'ye standardize edildi ve bu tezde ifade edilen bağlanma enerjileri bu

enerjiye göre ayarlandı. Farklı sıcaklıklarda üretilen ZnO, TiO₂ ve HfO₂ ince filmlerin XPS spektrumları aşağıda verilmektedir.

Guziewicz ve diğerlerinin çalışma raporlarında, düşük sıcaklıkta büyütülen ZnO filmlerin daha yüksek oksijen içeriğine sahip olduğu, yüksek sıcaklıklarda ise ZnO'nun daha fazla çinko içeriğine sahip olduğu ve en iyi O:Zn oranının düşük birikim sıcaklığında elde edildiği belirtilmiştir. ZnO filmleri için gözlemlenen düşük elektron konsantrasyonunun ise malzemedeki yüksek oksijen içeriğinden kaynaklandığı ifade edilmiştir [60]. Şekil 4.8. (b) 80 °C ve 250 °C'de üretilen ZnO filmlerinin O1s XPS spektrumlarını gösterir. Analiz sonucuna göre, ZnO filminin O1s spektrumunda 80°C ve 250 °C için sırasıyla, 532.18 eV ve 532.08 eV'de Zn-O bağından kaynaklanan bir tek ana pik görülmektedir. Bununla birlikte, ZnO filminin ALD reaksiyonları, düşük sıcaklıklarda eksik şekilde işlenebilir çünkü termal aktivasyon enerjisi ALD reaksiyonu için nispeten düşüktür ve düşük işlem sıcaklığında H₂O fazlalığının temizlenmesi yetersiz kalır. Bu durum ZnO filmlerinde kalıntı O-H iyonlarına sebep olabilir. Bu kalıntı O-H bağlarının ZnO özellikleri üzerinde iki önemli etkisi bulunur. İlk olarak, bu O-H bağları bölünmüş kusur bölgesinde bulunduğu için bir tuzak görevi görür ve kirlilik saçılması nedeniyle taşıyıcı hareketliliğini azaltabilirler. İkinci olarak, bağlar oksijen boşluğu bölgesine yerleştirilir ve O/Zn oranını arttırır, çünkü O-H bağlarındaki oksijen oranı sabit bir Zn oranı ile artar [61]. İşlem sıcaklığı arttıkça O1s piki, 530.64'ten 531.23 eV'ye doğru yüksek bir bağlanma enerjisine geçer. Bu kayma, ZnO filmindeki oksijen boşluğundaki artışı açıklayabilir. Genel olarak, bir ZnO filmindeki bir oksijen boşluğu, esas olarak filmin iletken özelliklerinden sorumlu olan iletim bandına iki elektron verir. Oksijen boşluğundan kaynaklanan artan taşıyıcı yoğunluğu, Fermi seviyesini iletim bandına yaklaştırır ve iş fonksiyonunda bir düşüşe yol açar. Sonuç olarak, O 1s'in zirvesi, XPS spektrumunda yüksek bir bağlanma enerjisine doğru kaymıştır. Şekil 4.8. (c) 80 °C ve 250 °C'de üretilen ZnO filmlerinin Zn 2p XPS spektrumlarını gösterir. Çinko, Zn 2p_{3/2} bölgesinde (1021eV-1023eV) yalnızca küçük bir bağlanma enerji kayması gösterir. Zn 2p spektrumunda 80 °C için Zn 2p_{1/2} ve Zn 2p_{3/2} sırasıyla yaklaşık 1045.58 eV ve 1022.58 eV'de gözlenmiştir. 250 °C için Zn 2p_{1/2} ve Zn 2p_{3/2} sırasıyla yaklaşık 1045.48 eV ve 1022.38 eV'de gözlenmiştir. 80 °C'de biriktirilmiş ZnO filminin O/Zn oranı 2.340 ve işlem sıcaklığı 250 °C' ye yükseldiğinde 2.126'ya düşer. O/Zn oranları arasındaki bu fark, ZnO filmindeki kalıntı O-H bağları ile ilgili olabilir, çünkü O-H bağları kolayca oksit boşluğuna yerleştirilebilir [61].

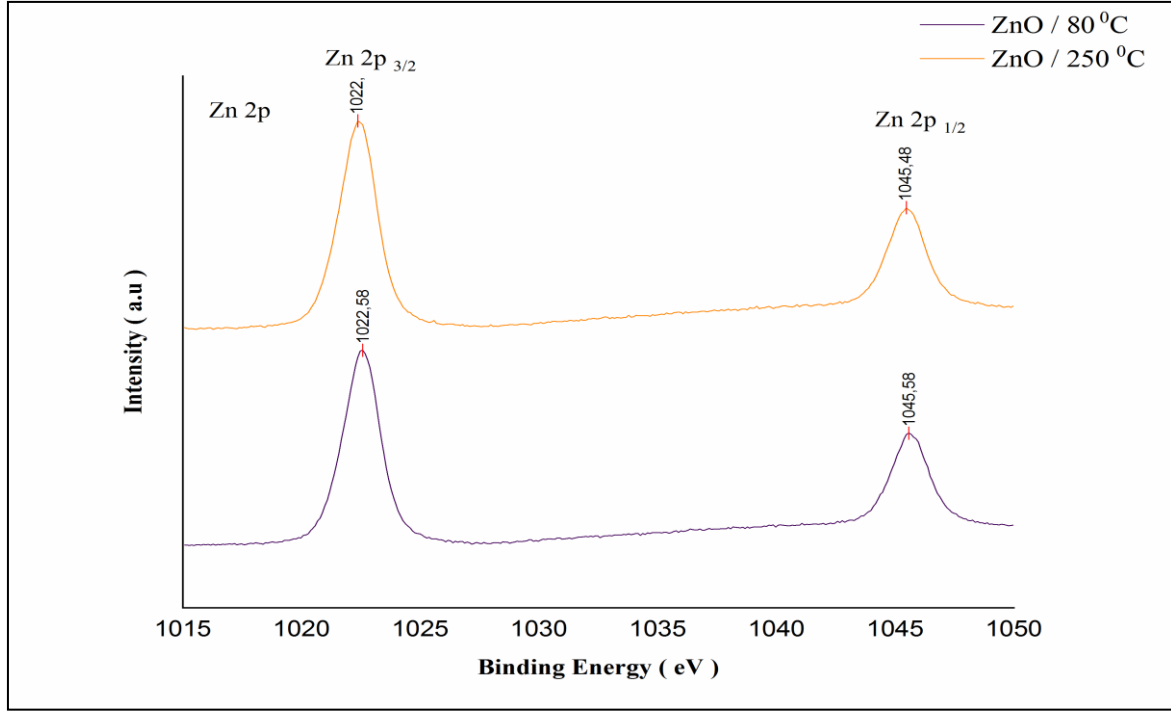


(a)



(b)

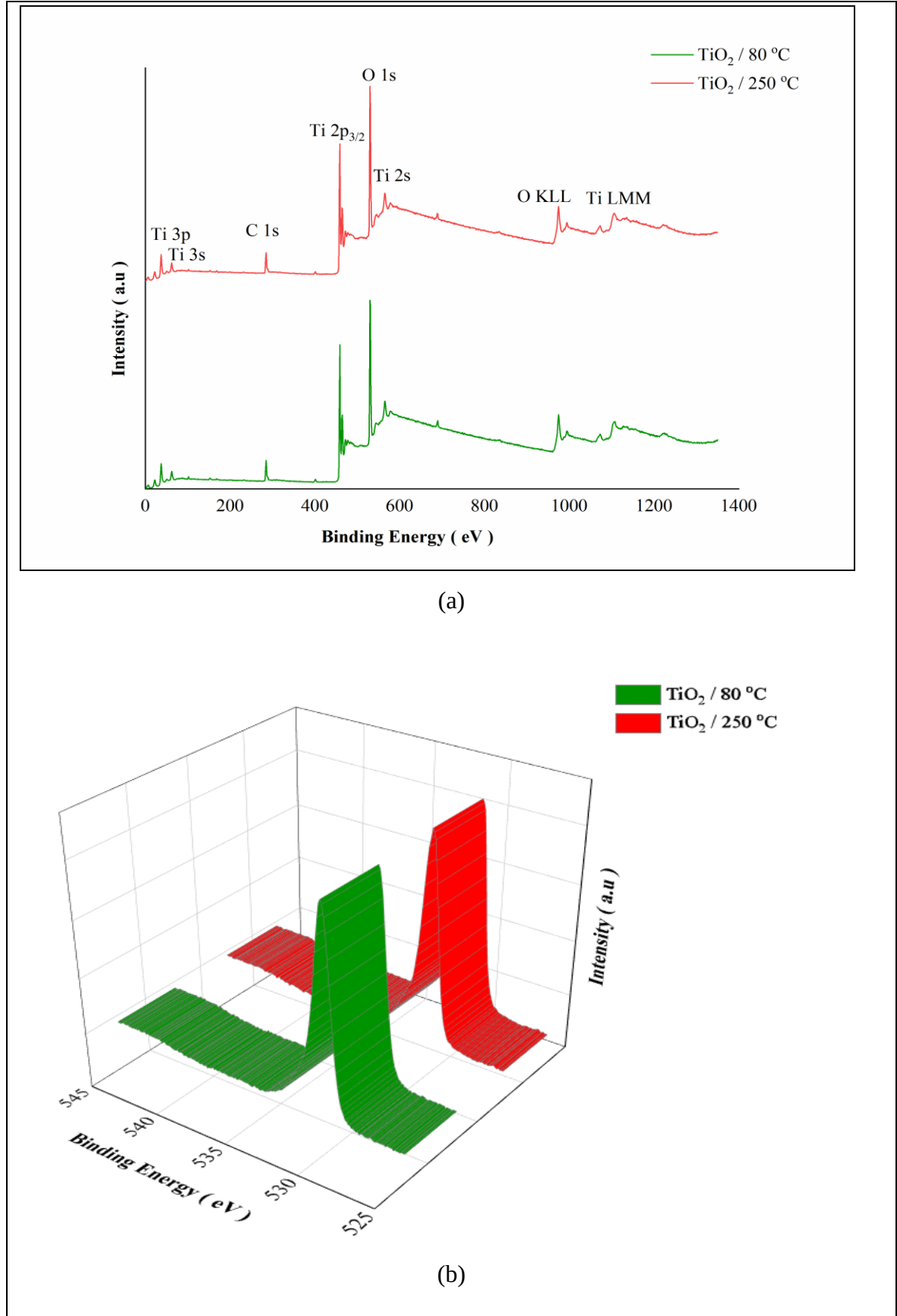
Şekil 4.8. a) ZnO filmin XPS spektrumunun geniş taraması, b) O 1s bölgesinde XPS spektrumu, c) Zn 2p bölgesinde XPS spektrumu



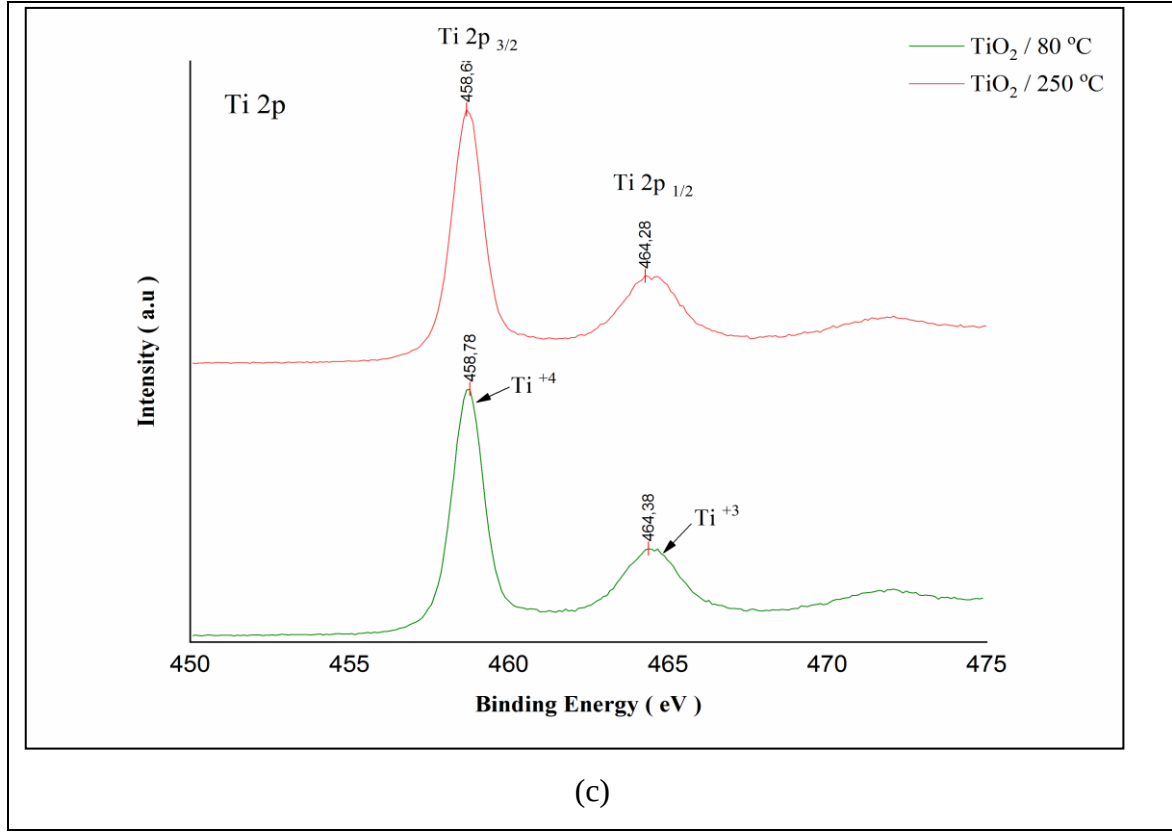
(c)

Şekil 4.8. (devam) a) ZnO filmin XPS spektrumunun geniş taraması, b) O 1s bölgesinde XPS spektrumu, c) Zn 2p bölgesinde XPS spektrumu

Teori, O 1s ve C 1s spektral çizgilerinin, tek bir tepe noktasından oluşmasını, Ti 2p spektrumunun ise iki tepe noktasından oluşmasını gerektirir [62]. Analiz sonucuna göre de Şekil 4.9. (b)'de TiO₂ filminin O1s spektrumunda, 530.2 eV'de oksijen kafesi ve Ti-O bağından kaynaklanan bir tek ana pik görülmektedir. Şekil 4.9. (c)'de Ti 2p spektrumunda, 80 °C için Ti 2p_{1/2} piki 464.3 eV ve Ti 2p_{3/2} piki 458.7 eV olarak belirlendi. 250 °C için Ti 2p_{1/2} piki 464.2 eV ve Ti 2p_{3/2} piki 458.6 eV olarak belirlendi [63]. İki tepe pik arasındaki uzaklık ise 5.6 eV olarak hesaplandı. Bu değer bize TiO₂ kaplamalarının anataz fazında normal bir Ti⁺⁴ durumunu gösterir. Ti 2p_{3/2}'de bağlanma enerjisinin düşmesi, Ti⁺⁴ değerlik seviyesinin düşmesinin doğrudan bir ölçüsüdür. Yüksek sıcaklıktaki işlem sonucu oksijen boşluğu oluşumu, elektron yoğunluğu azalması ve Ti⁺⁴'den Ti⁺³'e ve Ti⁺²'ye kısmi olarak azalmasıyla sonuçlanır, bu da Ti 2p_{3/2} bağlanma enerjisinde bir azalma olarak yansır. Bu tür bağlanma enerjisindeki azalma oksijen boşluklarının varlığına ve oksijen zengin TiO₂ de bulunan Ti⁺⁴'ün varlığına işaret eder [64]. 80 °C'de biriktirilmiş TiO₂ filminin O/Ti oranı 2.40 ve işlem sıcaklığı 250 °C'ye yükseldiğinde 2.37 olarak hesaplanmıştır.



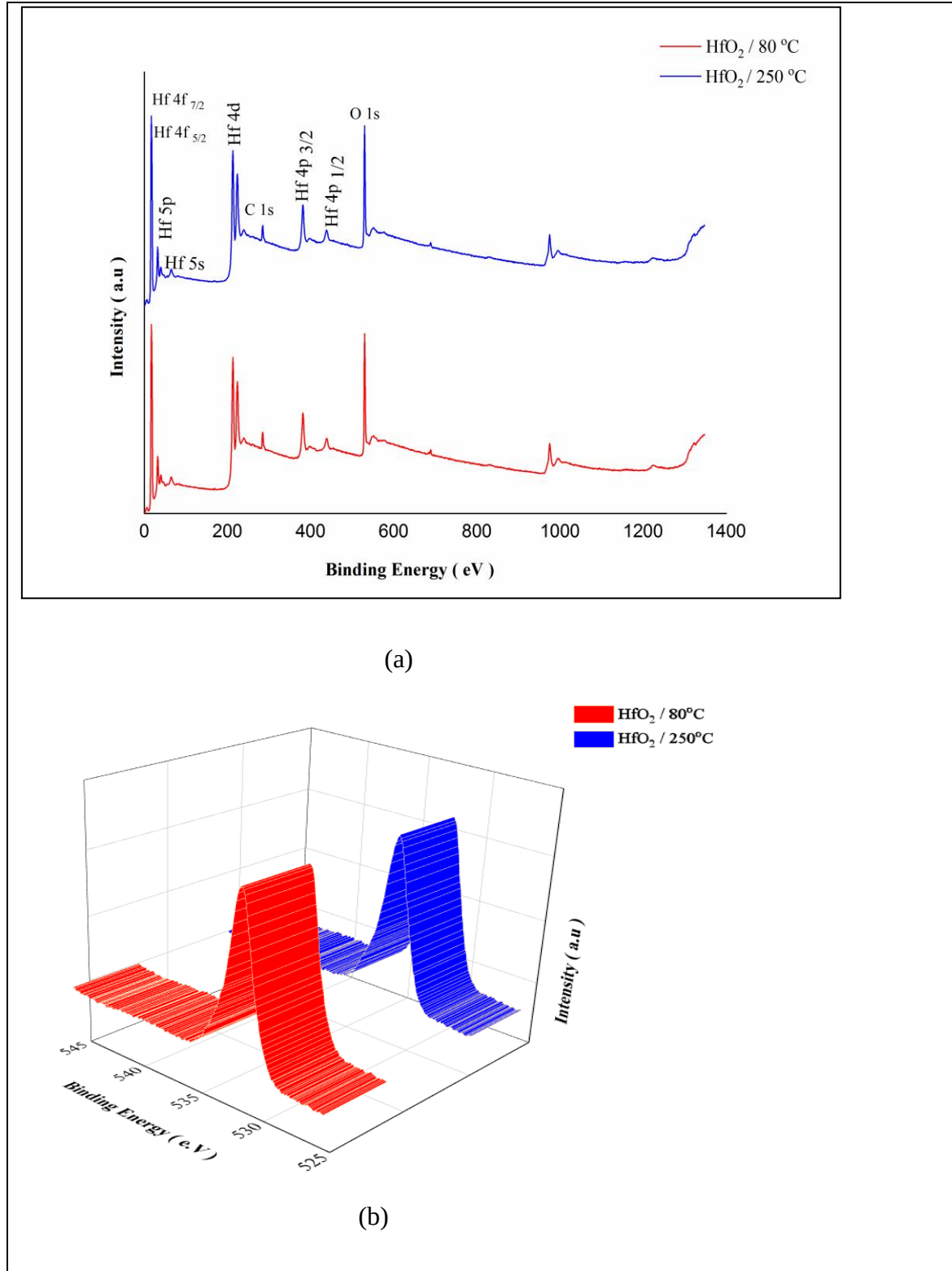
Şekil 4.9. a) TiO₂ filmin XPS spektrumunun geniş taraması, b) O 1s bölgesinde XPS spektrumu, c) Ti 2p bölgesinde XPS spektrumu



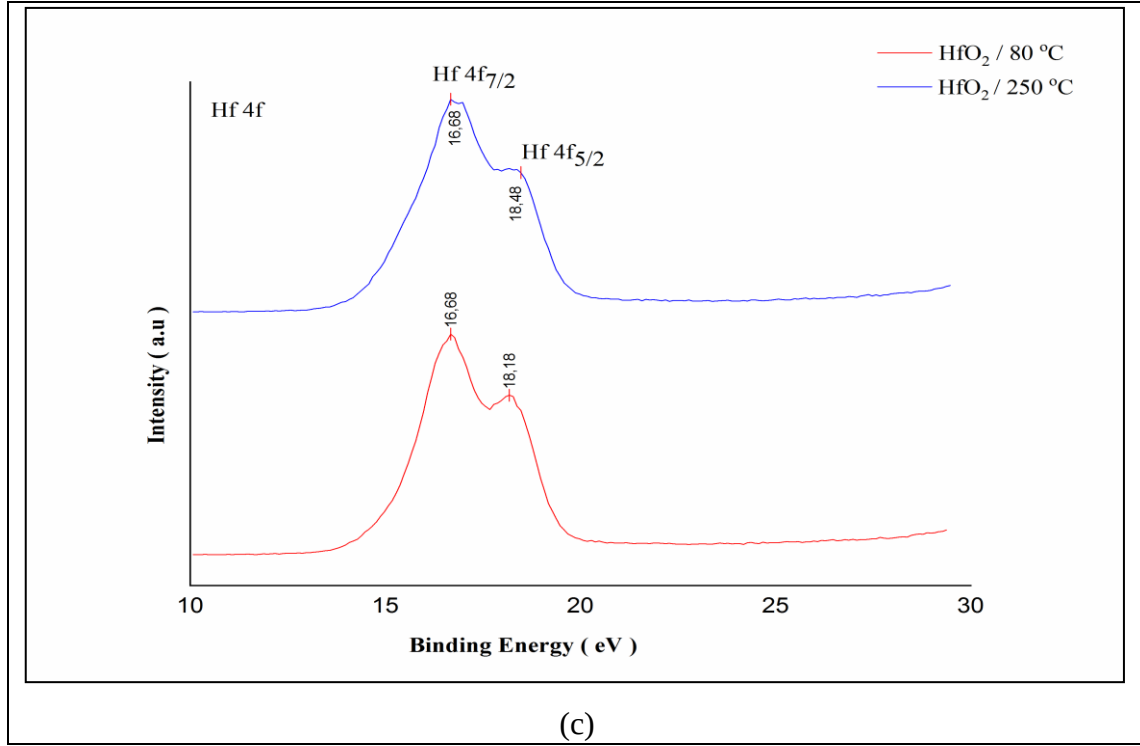
Şekil 4.9. (devam) a) TiO₂ filmin XPS spektrumunun geniş taraması, b) O 1s bölgesinde XPS spektrumu, c) Ti 2p bölgesinde XPS spektrumu

Afshar, A. yaptığı tez çalışmasında, 50-300 °C aralığında biriktirdiği HfO₂ filminin XPS spektrumunda Hf4f_{7/2} ve Hf4f_{5/2} piklerinin bağlanma enerjilerini sırasıyla 17.2 ve 18.9 eV olarak göstermiştir. Spin-orbital ayrılma değeri, yani Hf4f_{7/2} ve Hf4f_{5/2}'nin bağlanma enerjileri arasındaki farkın, Kaichev ve diğerleri tarafından bildirilen 1.66 eV ile eşleştiğini raporlamıştır. O1s spektrumunda 530.5 eV'da görülen ana pikin HfO₂'de Hf-O bağına atfedildiğini söylemiştir [65]. 80 °C'de biriktirilmiş HfO₂ filminin O/Hf oranı 2.150 ve 250 °C'de biriktirilmiş HfO₂ filminin O/Hf oranı ise 2.159 olarak hesaplandı. Şekil 4.10. (b) 80 °C ve 250 °C'de üretilen HfO₂ filmlerinin O1s XPS spektrumlarını gösterir. Analiz sonucuna göre de HfO₂ filminin O1s spektrumunda 80°C ve 250 °C için sırasıyla, 529.78 eV ve 529.88 eV'da Hf-O bağından kaynaklanan tek bir pik görülmektedir. Şekil 4.10. (c)'de 80 °C ve 250 °C'de üretilen HfO₂ filmlerinin Hf 4f XPS spektrumlarını gösterir. 80 °C'de biriktirilmiş HfO₂ filminin Hf 4f spektrumunda Hf 4f_{7/2} 16.68 eV ve Hf 4f_{5/2} 18.18 eV olduğu görülmüştür.

250 °C'de biriktirilmiş HfO_2 filminin Hf 4f spektrumunda Hf 4f_{7/2} 16.68 eV ve Hf 4f_{5/2} 18.48 eV olduğu görülmüştür. Hf 4f_{7/2} ve Hf 4f_{5/2} bağlanma enerjileri arasındaki fark 80 ve 250 °C için sırasıyla 1.5 eV ve 1.8 eV'dur.



Şekil 4.10. a) HfO_2 filmin XPS spektrumunun geniş taraması, b) O 1s bölgesinde XPS spektrumu, c) Hf 4f bölgesinde XPS spektrumu



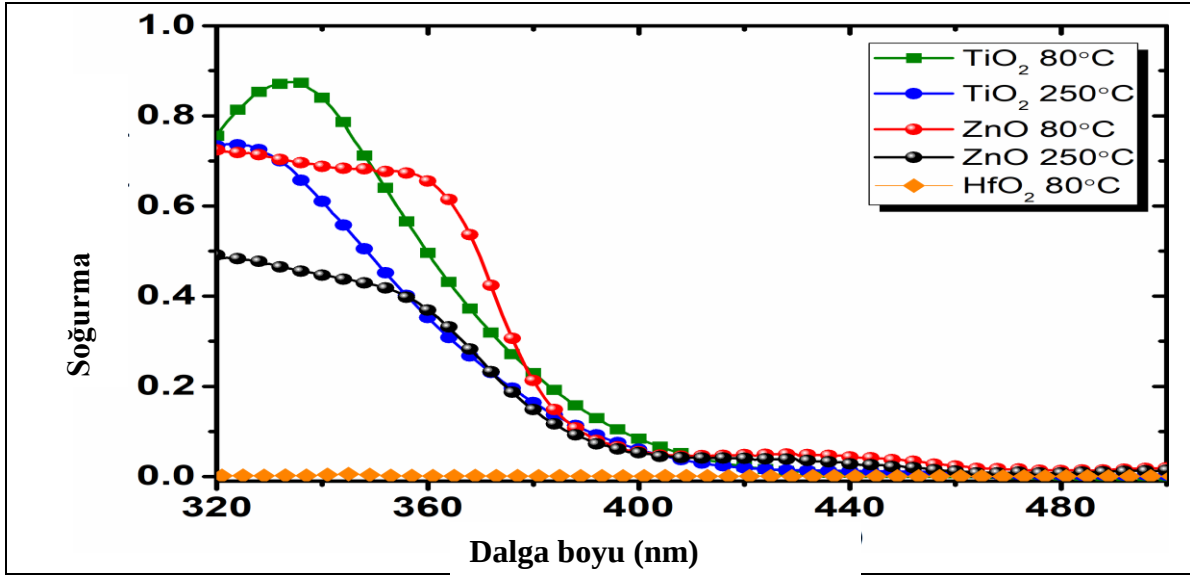
Şekil 4.10. (devam) a) HfO₂ filmin XPS spektrumunun geniş taraması, b) O 1s bölgesinde XPS spektrumu, c) Hf 4f bölgesinde XPS spektrumu

4.5. ALD ile üretilen ZnO, TiO₂ ve HfO₂ filmlerinin UV-VİS analiz sonuçları

Eşik frekansa sahip fotonun, valans bandındaki elektronu iletkenlik bandına uyarılmasıyla yani elektronik geçişlerle soğurma meydana gelir. Bant aralığında kusur seviyeleri varsa; elektron, valans bandından bu kusur seviyelerine uyarılabildiği gibi kusur seviyelerinden de iletkenlik bandına uyarılabilir. Bu durumda, soğurma spektrumunun yasak enerji aralığında soğurma görülür. Işığın soğurulma miktarı kusur konsantrasyonu ve onun soğurma tesir kesiti ile orantılıdır [66].

UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten veya bir örnek yüzeyinden yansıtıldıktan sonraki azalmasının ölçülmesidir. Işığın şiddetinin azalması absorplamanın arttığını gösterir. Farklı sıcaklıklarda hazırlanan ZnO ve TiO₂ ince filmlerin optik karakterizasyonu için filmlerin dalga boyuna bağlı soğurma eğrileri 320-500 nm dalga boyu aralığında UV-Visible spektrometresi kullanılarak ölçülmüştür. Şekil 4.11.'de görülen grafik incelendiğinde verilen sıcaklıklarda ZnO ince filmine ait soğurma spektrumu yaklaşık 360-380 nm civarında soğurma keskin bir artış gösterirken TiO₂ ince filmine ait soğurma spektrumu ise yaklaşık 320-340 nm arasında soğurma keskin bir artış

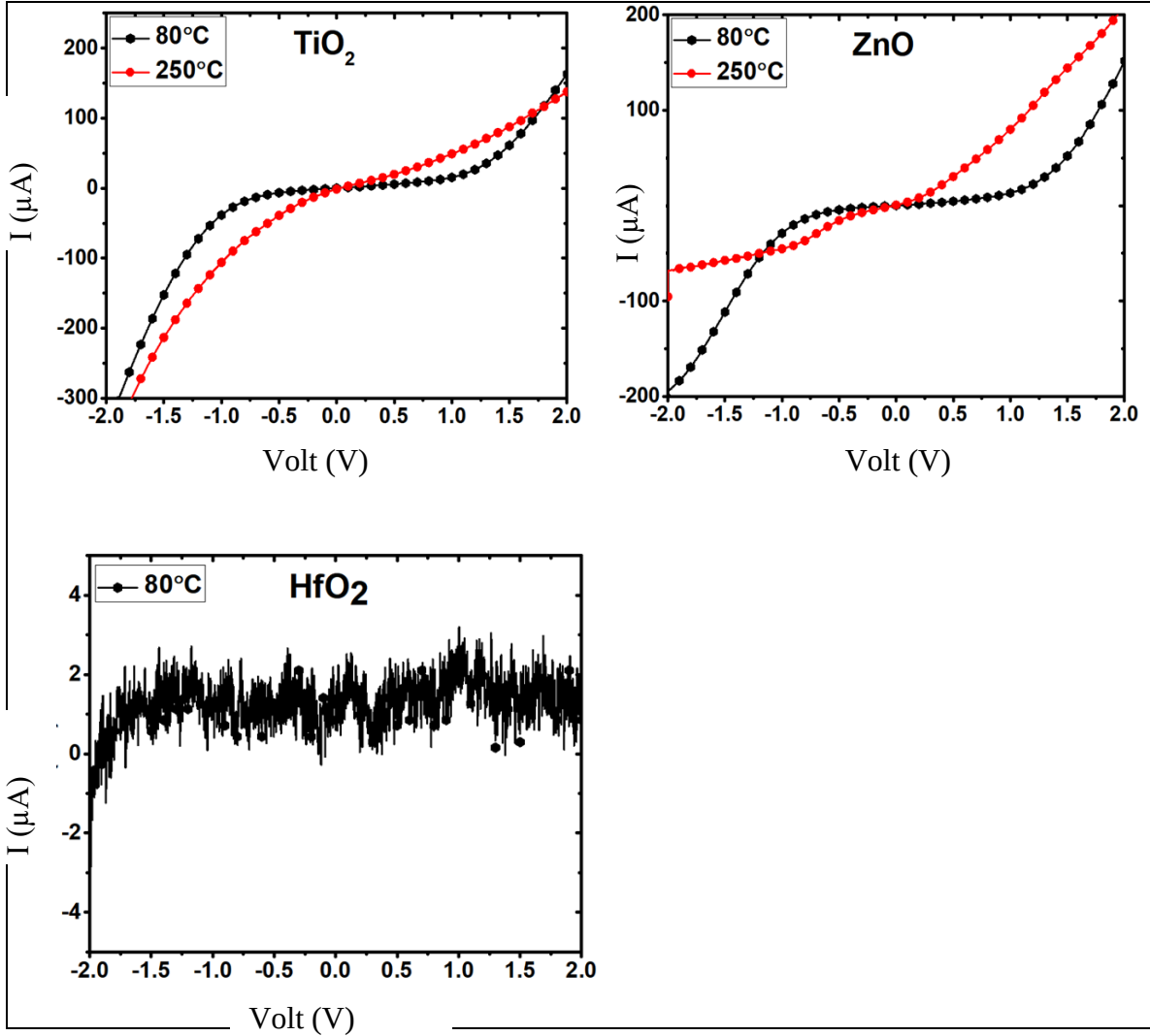
göstermiştir. Ancak HfO_2 ince filmi yüksek band aralığına (~ 6 eV) sahip olması nedeniyle görünür bölgede absorpsiyon gerçekleştirilmiyor (örneğin, elmas gibi) üzerine gelen tüm ışığı yansıtmaktadır. HfO_2 absorpsiyon sınırına kadar saydamdır ve bu değer yaklaşık olarak 240 nm civarındadır. Bu yüzden de 240 nm'den sonra görünür bölgede yüksek oranda geçirgenlik sergiler [67,68]. Hazırlanan ince filmlerden ZnO ve TiO_2 dalga boyu 400 nm'den aşağıya doğru küçülürken filmlerin soğurma özelliklerinin artmasından dolayı absorbans değerlerinde keskin bir artış olmaktadır. Absorbans değerlerinde keskin artışın gözlemlendiği bu bölgeler, filmlerin temel soğurma bölgeleridir. HfO_2 ince filmi bu sınırlar içerisinde soğurma göstermediğinden herhangi bir artış gözlenmemektedir.



Şekil 4.11. ZnO, TiO_2 ve HfO_2 ince filmlerin 80 ve 250 °C'deki dalga boyuna bağlı soğurma eğrileri

4.6. ALD ile üretilen ZnO, TiO_2 ve HfO_2 filmlerinin I-V ve I-t grafikleri

Schottky yapıların akım iletim mekanizmaları optoelektronik, yüksek frekans uygulamaları, güneş pilleri, fotovoltaik sistemler gibi alanlarda büyük önem taşıdığından bu çalışmalar literatürde çokça yer almaktadır. Yarıiletken Parametre Analiz Cihazı (SPA) tasarımının akım gerilimini (I-V) elde etmek için kullanıldı. Diyot ince filmlerin I-V ölçümleri Keithley 4200 SPA cihazı ile yapıldı. Bu amaçla örnek üzerinde -2V ile 2V arası voltaj taraması gerçekleştirildi ve diyot için akım kaydedildi. Şekil 4.12.'de beş farklı cihazın I-V ölçüm grafiği çizilmiştir.



Şekil 4.12. ZnO, TiO₂ ve HfO₂ ile üretilen cihazların I-V grafikleri

Burada Şekil 4.12'de görülebileceği gibi, 80 °C'de üretilen HfO₂ ince filminin I-V ölçümünün alınması ile diyot davranışı göstermediği belirlenmiştir. Bu sebeple 250 °C'de üretilen HfO₂ ince filmi için tekrar bir ölçüm alınmamıştır. Çünkü HfO₂, serbest taşıyıcı içermeyen bir dielektrik olduğu için beklenen elektriksel bir iletkenliğe sahip değildir. Ancak, bir yarıiletken tabakanın elektriksel iletkenliğe sahip olması gereken beklentilerimiz doğrultusunda TiO₂ ve ZnO ince filmleri için doğrultma davranışı ile diyot davranışı görülmektedir.

Metal-yarıiletken arasında doğal ya da yapay olarak oluşturulan yalıtkan tabaka bu yapıyı metal-yalıtkan-yarıiletken yapısına dönüştürür. Bu yalıtkan tabaka I-V karakteristiklerine ait parametreleri önemli ölçüde etkiler. Belirli sıcaklık ve tüm gerilim aralığında tek bir akım iletim mekanizması etkili olabileceği gibi aynı anda iki ya da daha fazla akım iletim

mekanizması da etkili olabilir [69]. Yüzeyin hazırlık işlemleri, metalden yarıiletkenle engel yüksekliği, yarıiletkenin safsızlık yoğunluğu, sıcaklık, diyot üzerine uygulanan voltaj gibi birçok parametre baskın akım iletim mekanizmasını etkiler. Bu sebeple hangi akım iletim mekanizmasının baskın olduğunu belirlemek oldukça zordur [70].

Schottky bariyer diyot için, akımın termiyonik emisyonu ile ilgili varsayımıyla, uygulanan ileri bias ve akım arasındaki ilişki aşağıdaki formülle ifade edilebilir.

$$I = I_0 \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \left[- \exp\left(\frac{-qV}{kT}\right) \right] \quad (4.1)$$

İdeal Schottky diyotlarında uygulanan voltaj yüksek olmadıkça akım iletimi termiyonik emisyon modeline uyar. Buna göre denklem (4.1) $V > \frac{3kT}{q}$ için düzenlenirse akım ifadesi;

$$I = I_0 \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \quad (4.2)$$

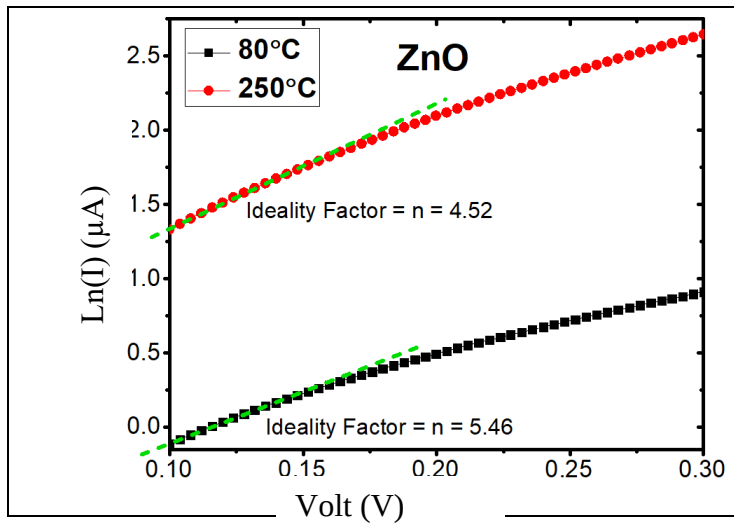
şeklinde ifade edilir. Burada n idealite faktörüdür, T , Kelvin cinsinden sıcaklık, q elektronik yük, k Boltzmann sabiti ve I_0 ters doygunluk akımıdır. $\ln I$ 'nin V 'ye göre grafiğinin bir doğru olması beklenir. Eğer grafik doğrusal değil ise, idealite faktörü büyüktür ve diyot ideallikten uzaklaşmıştır. Pratikte birçok Schottky diyot TE teorisinden sapmalar gösterir. Bu ideal olmayan diyot davranışları, idealite faktörü denilen boyutsuz bir n parametresi akım ifadesinde kullanılarak açıklanmıştır. Genel olarak pratik diyotların ideal termiyonik emisyon modelinden sapmasını ölçmek için kullanılan bir parametre olan idealite faktörü, $\ln I$ - V grafiğinin lineer bölgesinin eğiminden çıkarılabilir ve denklem (4.2) 'den:

$$n = \frac{q}{kT} \left(\frac{\partial V}{\partial (\ln(I))} \right) \quad (4.3)$$

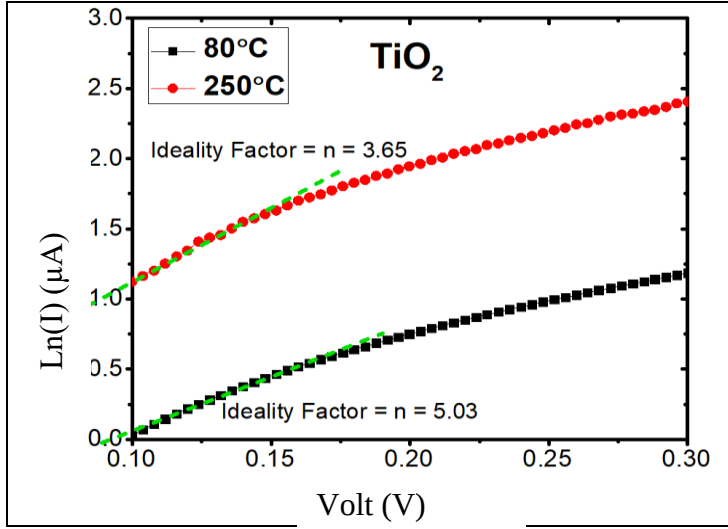
elde edilir. Şekil 4.12. Schottky diyotumuzun deneysel I - V özelliklerini karanlıkta oda sıcaklığında göstermektedir. Ön biasdaki mevcut eğri seri direnç tarafından hızlı bir şekilde baskın hale geldiğinden ve doğrusallıktan saptığından, ölçmek için I - V karakteristiklerinin düşük ileri bias kısmı I_0 ölçmek için kullanıldı. Denklem (4.2) 'nin doğal logaritmasını aldığımızda:

$$\ln I = \ln I_0 + \frac{q}{nkT} V \quad (4.4)$$

olur ve bu doğru denklemden idealite faktörü hesaplanabilir. Termiyonik emisyon teorisine göre idealite faktörünün 1 olması gerekir. İdealite faktörü, metal yarıiletken arasındaki yalıtkan tabaka varlığına, seri direnç ve yasak enerji band aralığındaki ara yüzey durum yoğunluğunun (N_{ss}) dağılımına bağlıdır [69,70,71]. Gerçekte $n=1$ olan ideal duruma rastlanılmamıştır. Çünkü uygulanan gerilim engel yüksekliğini bir miktar etkilemektedir. Bu etkinin nedeni ideale yakın Schottky diyotlarda bile metal-yarıiletken ara yüzeyinde yaklaşık 5–20 Å kalınlığında yalıtkan oksit tabakanın doğal olarak oluşmasıdır [69]. Bu şekilde görüldüğü gibi, $\ln I$ - V eğimi, düz çizginin ekstrapolasyonu ile elde edilebilir ve bu, diyot tasarımının idealite faktörünü çıkarmak için kullanılabilir. Bu diyotun her sıcaklık için $\ln I$ - V eğrisinden elde edilen, idealite faktörü (n) değerleri Şekil 4.13'te verilmiştir.



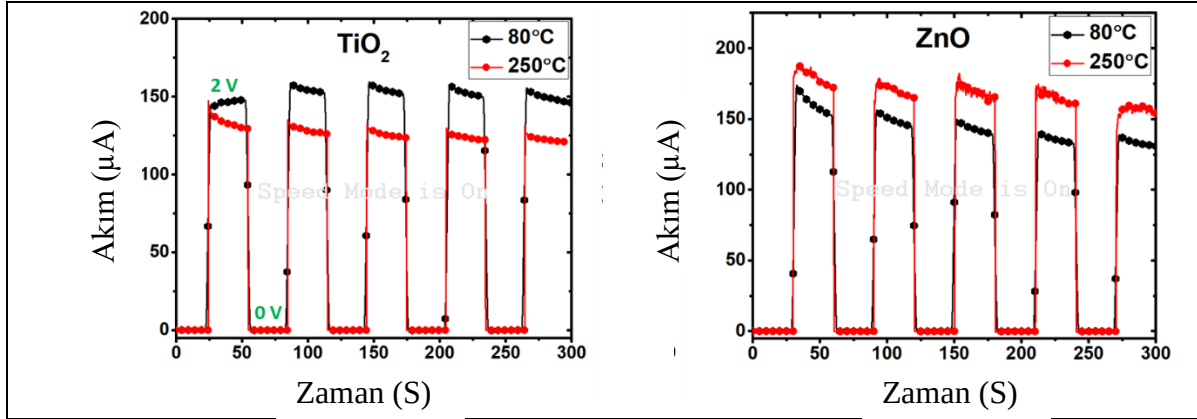
Şekil 4.13. ZnO ve TiO₂ yapılarının 80 ve 250 °C'deki idealite faktörlerinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.13. (devam) ZnO ve TiO₂ yapılarının 80 ve 250 °C'deki idealite faktörlerinin sıcaklıkla değişimi

Hazra, P. ve diğerleri yaptıkları çalışmada, 100 nm kalınlığındaki ZnO ince filmi, atomik tabaka biriktirme (AKB) tekniği ile (100) silikon (Si) alttaş üzerine biriktirerek n-tipi ZnO/p-tipi Si düzlemsel hetero-eklem foto diyotu üretmişler ve bu yapının karanlık koşullarda I-V özelliklerinden doğrultma davranışı ile p-n eklem davranışı sergilediğini raporlamışlardır. Termiyonik emisyon modelinden yararlanarak idealite faktörü yaklaşık olarak 2.72 olarak bulmuşlardır [72]. Sahu, V.K. ve ark., (100) p-Si alttaşları üzerinde, 100-250 °C aralığındaki farklı büyüme sıcaklıklarında büyütülen ZnO/p-Si hetero-eklemlerin akım-voltaj karakterizasyonu bir p-n eklem diyotunun gerçekliğini gösteren bir davranış sergilemiştir. Düşük sıcaklıklarda büyütülen diyotlar için idealite faktörünün 2'den biraz daha az olduğu, bunun düşük sıcaklıkta büyütülen filmlerde tünel açma akım mekanizmasının hâkimiyetinin göstergesi olduğunu ayrıca daha yüksek sıcaklıklarda idealite faktörü 2' den büyük olup, üretim rekombinasyon mekanizmasının baskın olduğunu raporlamışlardır. İdealite faktörünün büyüme sıcaklığındaki artışla birlikte artması nedeniyle düşük sıcaklıkta büyütülen filmin, diyot idealite faktörü açısından I-V karakteristiği üzerinden yapılan ölçümlere dayanarak yüksek sıcaklıklarda büyütülenlere kıyasla daha iyi bir sonuç verdiğini ifade etmişlerdir [73]. Aydın, S.B.K. ve diğerleri yaptıkları çalışmada, oda sıcaklığında Al/TiO₂/p-Si Schottky diyotlarının yarı logaritmik ileri ve ters beslemede I-V karakteristiğine göre doğrultma davranışı sergilediğini ve termiyonik emisyon teorisinden yararlanarak idealite faktörünü 1.8 olarak bulduklarını raporlamışlardır [36]. Diyotun idealite faktörünün sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 4.13.'te verildi. Burada görüldüğü üzere, idealite faktörü n, 80 °C'de TiO₂ kaplı numune için 5,03'e

eşittir, 250 °C için 3,65'dir. ZnO bazlı diyotlar için bu değerler 5.46 (80 °C) ve 4.52 (250 °C). İdealite faktörünün 1'den büyük olduğu ve sıcaklığın artmasıyla azaldığı gözlemlendi. Bu durum akım iletiminde termiyonik emisyon yanında başka akım iletim mekanizmalarının varlığını göstermektedir.



Şekil 4.14. Farklı ALD kaplamalı tasarımların I-t özelliği.

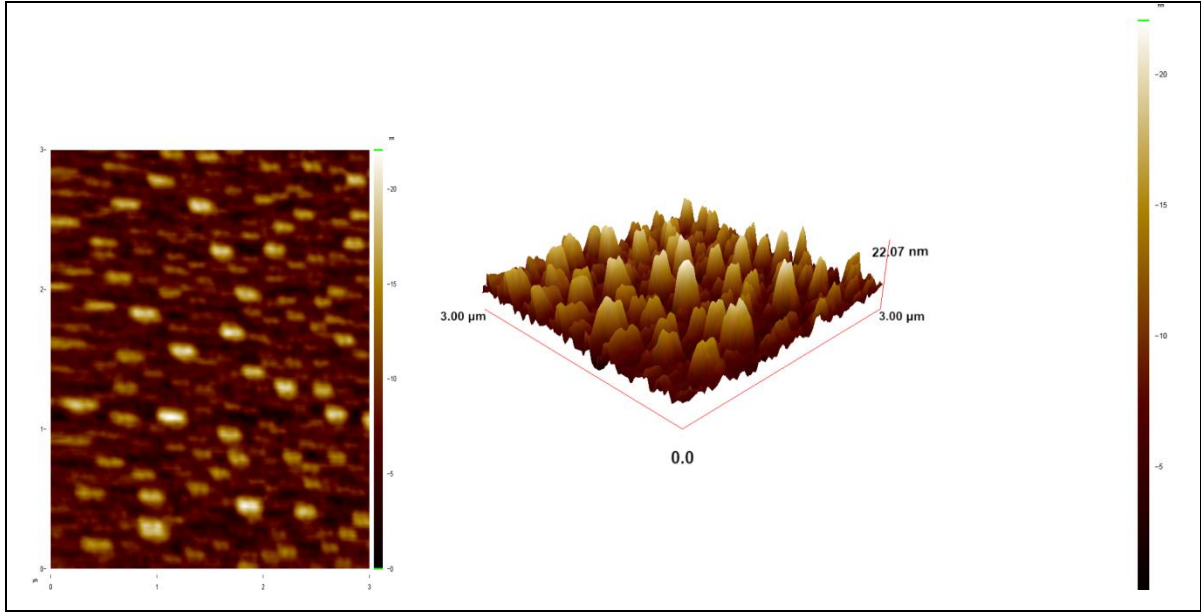
Ayrıca Şekil 4.14.'de sistemin zaman cevabı bir osiloskop cihazı kullanılarak elde edilir. Bu amaçla, öngerilim, 0V ila 2V arasında değiştirilerek ve darbe akımı yanıtı, toplam 300 saniyelik bir süre boyunca kaydedilir. Bu şekilde görebildiğimiz gibi, diyot yapısı da hızlı yükselme ve düşüş tepki sürelerine sahiptir. Ayrıca Şekil 4.14'e bakıldığında 80 °C'de TiO₂'nin ve 250 °C'de ZnO'nun akım değerinin yüksek olduğu görülmektedir. Fakat ZnO I-t grafiğinde 2V uygulandığında 250 °C'de büyütülen numunenin 80 °C'de ki ile kıyaslandığında daha pürüzlü, dalgalı olduğu yani net ve hızlı bir cevap verme gösteremediği görülmektedir. Çünkü farklı sıcaklıklarda farklı elektron konsantrasyonu elde edilir. Elektronları değerlik bandından iletkenlik bandına hareketlendirmek için daha fazla ısı enerjisi temin edildiği için sıcaklık arttıkça serbest elektron konsantrasyonu artar. Bu iletkenliğin artacağını ama diyot davranışı özelliğinin kötüleştiğini ifade eder. Bu sebeple yüksek sıcaklıklardaki yapılar bazı durumlarda diyot ile resistör karışımı bir yapı görüntüsü verebilir. 80 °C'de üretilen numunenin direnci yüksektir ve serbest elektron sayısı düşüktür. Bu durum bu tez çalışmasında ispat edilmiştir. Bu nedenle 80 °C'de üretilen numunelerin daha iyi diyot özelliği gösterdiğini söylemek mümkündür. Bu sonuca göre üretilen diyot yapısının hızlı tepki süresine bağlı olarak düzgün çalıştığını söylemekte mümkündür.

4.7. ALD ile üretilen ZnO, TiO₂ ve HfO₂ filmlerinin AFM analiz sonuçları

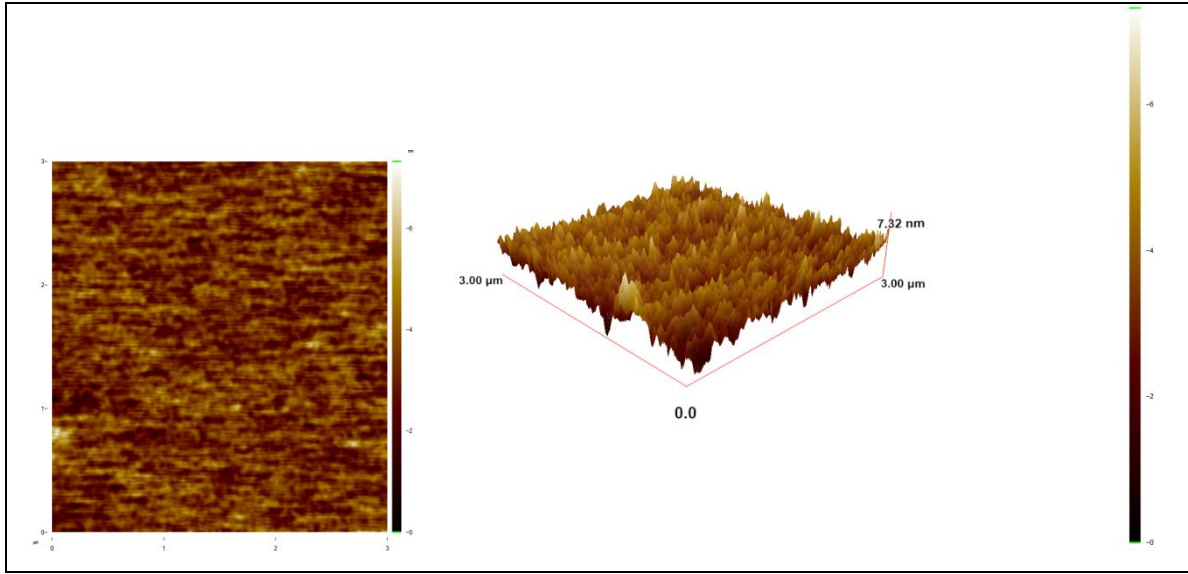
Numunelerin yüzey karakterizasyonları; Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan AFM cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Ölçümler, vakum ortamında alındı. Yüzey morfolojisindeki değişimlerde; yüzey pürüzlülüğünü değerlendirmede kullanılan en önemli parametrelerden olan Yüzey Pürüzlülüğünün Karekök Ortalaması değeri RMS (Root Mean Square) ve Ortalama Yüzey Pürüzlülüğü değeri (Roughness Average), AFM ölçümleri sonucunda elde edilmiştir. AFM ölçümlerinde belirlenen RMS değeri büyük tarama alanı üzerinden ölçüldüğü için numuneyi daha iyi ifade etmektedir. Ortalama Yüzey Pürüzlülüğü değeri (Roughness Average) ise Ra birimi ile ifade edilmektedir. Bu nedenle bu çalışma numunelerinin 9 μm^2 'lik tarama alanı üzerindeki yüzey pürüzlülüğü Ra ve Rms değerleri Çizelge 4.1.'de görülmektedir. Ayrıca burada düzgün pürüzsüz bir yüzeyin optimize edilmiş ALD işlemi ile geliştirildiğini görmek mümkündür. İnce filmlerin yüzeylerinde herhangi bir süreksizlik, çatlak, gözenek ve kusur görülmemektedir.

Çizelge 4.1. ZnO, TiO₂ ve HfO₂ filmlerinin yüzey pürüzlülüğü Ra ve Rms değerleri

	80 °C / ZnO	250 °C / ZnO	80 °C / TiO ₂	250 °C / TiO ₂	80 °C / HfO ₂	250 °C / HfO ₂
Ra	2.38 nm	0.61 nm	0.61 nm	0.57 nm	0.26 nm	0.29 nm
RMS (Rq)	3.16 nm	0.76 nm	0.76 nm	0.71 nm	0.33 nm	0.56 nm



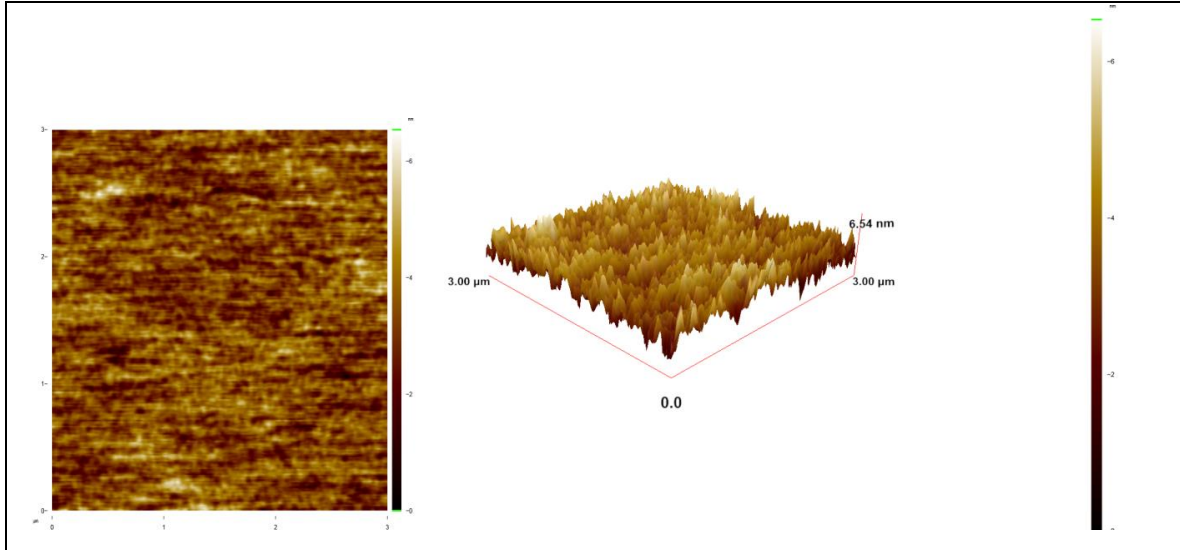
Şekil 4.15. 80 °C'de üretilen ZnO ince filminin (2D) ve (3D) AFM görüntüsü



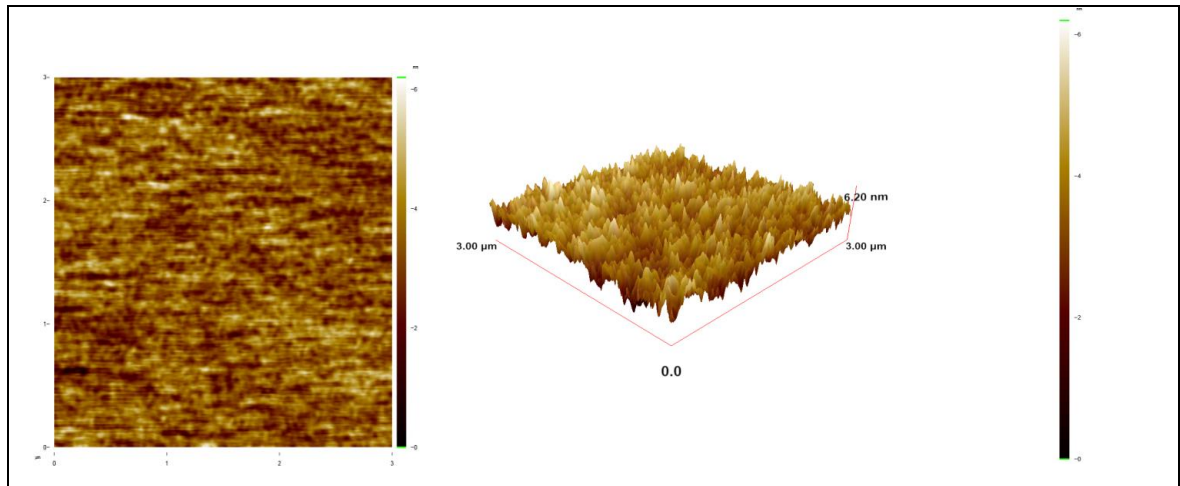
Şekil 4.16. 250 °C'de üretilen ZnO ince filminin (2D) ve (3D) AFM görüntüsü

Kowalik, I.A. ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, pürüzlülüğün açıkça büyüme sıcaklığına, filmin kalınlığına ve temizleme zamanına bağlı olduğunu görmüşlerdir. 100 °C'de (109 nm film kalınlığı), 140 °C'de (93 nm) ve 170 °C'de (83 nm) yetişen bu seriden seçilen ZnO numuneler için pürüzlülüğün büyüme sıcaklığının artması ile açıkça azaldığını farketmişlerdir. 100 ila 200 °C büyüme sıcaklığı için pürüzlülük değerlerinin (III. serideki numuneler için) 0.9 ila 3.9 nm arasında değişmekte olduğunu, 100 °C'nin altında pürüzlülüğün büyük ölçüde arttığını ve pürüzlülükleri, 130 °C ve üstünde büyütülen katmanlardan üç kat daha yüksek olduğunu raporlamışlardır. Aynı zamanda, 160 °C'nin

üzerindeki sıcaklıkta pürüzlülüğün neredeyse kararlı olduğunu ve yüzey kalitesinin sıcaklıkla daha da artmayacağını ve araştırmalarına göre pürüzlülüğün, filmlerin kalınlığına bağlı olduğunu rapor etmişlerdir [74]. Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da ZnO filmlerinin, AFM sonucuna göre çinko oksitin büyüme şeklinden dolayı yüzeyi adacık şeklinde görülmektedir. RMS değeri, büyüme sıcaklığına bağlı olarak 3.2 ila 0.6 nm arasında değişmiştir. Daha düşük biriktirme sıcaklığı için (90 ila 140 °C arası) RMS değerleri sıcaklığın artması ile önemli ölçüde düşüş gösterir. 80 °C'de 22.07 nm'den 250 °C'de 7.32 nm'ye sıcaklık yükselmeye devam ettiğinde RMS değeri 3.16 nm'den 0.76 nm ye azalmıştır. 150 °C'de ve üzerinde büyütülen ZnO tabakaları için bu değer 1 nm'nin altına düşer ve yüzey morfolojisi sıcaklıkla daha da iyileşme göstermez [75].

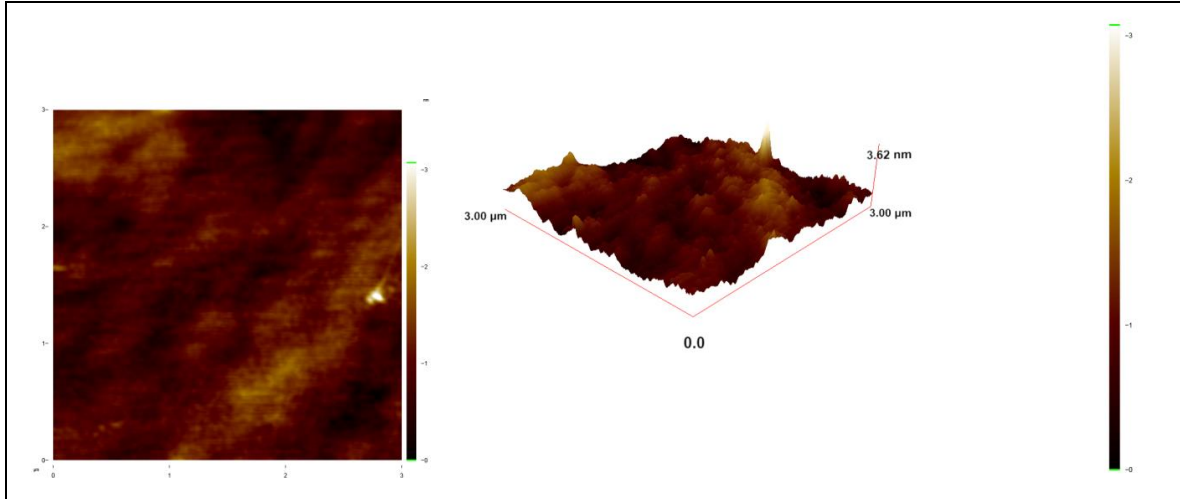


Şekil 4.17. 80 °C'de üretilen TiO₂ ince filminin (2D) ve (3D) AFM görüntüsü

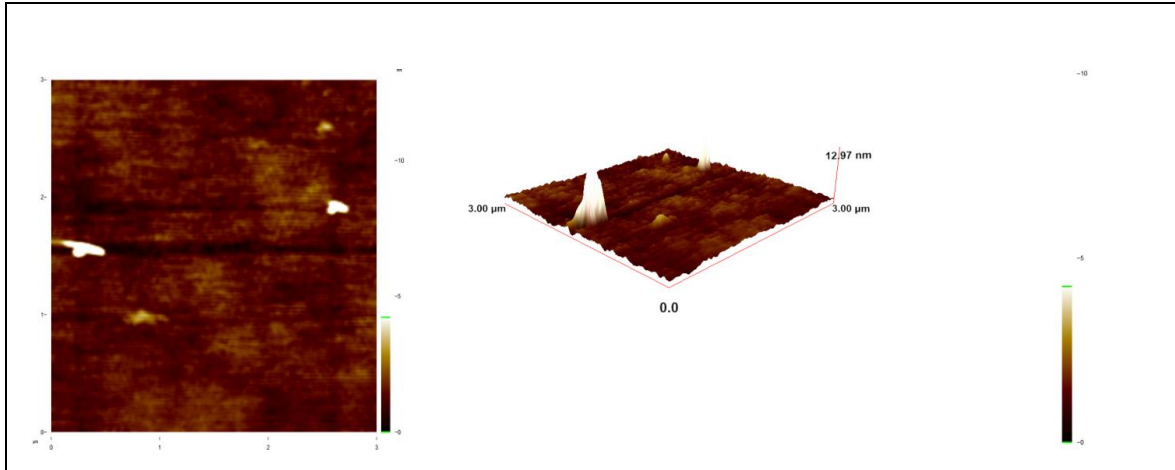


Şekil 4.18. 250 °C'de üretilen TiO₂ ince filminin (2D) ve (3D) AFM görüntüsü

Literatüre baktığımızda, Liu, G.X. ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, PEALD tarafından biriktirilen TiO_2 ince filmlerin yüzeylerinin çok pürüzsüz olduğunu ve artan büyüme sıcaklığı ile ince filmin yüzey pürüzlülüğünün arttığını belirtmişlerdir. RMS pürüzlülükleri, 100, 200 ve 300 °C'de büyütülen ince filmler için sırasıyla 0.31 nm, 0.67 nm, 0.86 nm olarak bulmuşlardır [76]. Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de TiO_2 filmlerinin AFM analiz sonucuna göre, 80 °C ve 250 °C'de film yüzeyinin RMS değerlerine bakıldığında pürüzsüz bir görüntü vermektedir. Yüksek biriktirme sıcaklığı, AFM görüntülerinden gözlenebilen parçacıkların daha düzenli bir şekilde belirginleşmesini sağlar [77]. 80 °C'de 6.54 nm'den 250 °C'de 6.20 nm'ye sıcaklık yükselmeye devam ettiğinde RMS değeri azalmıştır. ALD'de 250 °C'nin üzerindeki alttaş sıcaklıkları için, kristal fazlar direkt olarak alttaş üzerinde çekirdeklenir bu da kristal tabakaların oluşumu ile sonuçlanır [78].



Şekil 4.19. 80 °C'de üretilen HfO_2 ince filminin (2D) ve (3D) AFM görüntüsü



Şekil 4.20. 250 °C'de üretilen HfO_2 ince filminin (2D) ve (3D) AFM görüntüsü

Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de HfO_2 filmlerinin AFM analizlerine baktığımızda 80 °C'de 3.62 nm'den 250 °C'de 12,97 nm'ye sıcaklık yükseldikçe RMS değerinde artış olmuştur. HfO_2 'nin yüzey pürüzlülüğü, film kalınlığının bir fonksiyonu olarak artar. Düşük sıcaklıklarda biriktirilen HfO_2 filmlerin (50 °C'de 100 nm bir film için) morfoloji analizi bize % 1'den az olan yüzey pürüzlülüğü gösterir. Ancak daha yüksek sıcaklıklarda (150-250 °C'de 100 nm film için) morfoloji analizinde yüzey pürüzlülüğü % 5'e kadar ulaşır [79].

5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında ince filmlerin üretiminde diğer ince film üretim tekniklerine göre daha homojen, daha zor geometrik formlarda dahil kalınlık kontrollü, daha düşük sıcaklıklarda düzgün filmlerin üretilmesinde yüksek bir potansiyele sahip bir yöntem olarak çeşitli uygulamalarda ön plana çıkan bir teknik olan ALD tekniği ile nanometre boyutunda ince film katmanlar, pek çok yönetime kıyasla düşük sıcaklıklarda, amorf yapıda, homojen, düşük sıcaklıklarda yüksek direnç sahip Schottky diyot yapılarının üretimi yapılmıştır. ALD tekniği ile değişken parametrenin sıcaklık seçildiği 80 ve 250 °C'de, 1000 çevrimde üretilen Schottky diyot yapısında alttaşı n-tipi Si, yalıtkan tabakayı Al_2O_3 ve aktif katmanları ZnO ve TiO_2 oluşturmuştur. HfO_2 hem dielektrik malzeme olduğundan hem de serbest taşıyıcı içermediğinden dolayı bir elektriksel iletkenliğe sahip olmaması sebebiyle diyot özelliği göstermemiştir. Isıl buharlaştırma yöntemi kullanılarak gölge maske ile Ag kontaklar büyütülen ince film katmanlarının üzerine yerleştirilmiştir. Bunun sonunda yerli ALD cihazı ile ZnO , TiO_2 ve HfO_2 metal oksitlerinin büyütülüp diyot özelliği kazanması ve bu yapıların yarı iletken teknolojik cihazların içerisinde kullanılabilir olması amaçlanmıştır. Üretilen ince film Schottky diodun üretim aşamaları elipsometri, SEM, XPS, XRD, UV-Vis., I-V, I-t ve AFM ölçüm sistemleri ile analiz edildi.

Li, H.Y. ve diğerleri yaptıkları çalışmada, Si alttaşı üzerine 80 °C'de 2500 döngüde 223,76 nm (2500 döngüden sonra Al_2O_3 ince filminin tahmini kalınlığı 225 nm) kalınlığında Al_2O_3 tabakası biriktirdiklerini raporlamışlardır [80]. Aygül, L.E. çalışmasında, Al_2O_3 tabakasını TMA kullanarak 250 °C'de 200 döngüde 20 nm kalınlıkta, ZnO tabakasını dietilzinc kullanarak 80 ve 250 °C'de 100 döngüde 14 nm olarak biriktirdiğini rapor etmiştir [81]. Chaaya, A.A. ve diğerleri çalışmalarında, sırasıyla, 100, 200, 500 ve 1000 biriktirme döngülerinde 25, 49.8, 124 ve 250 nm kalınlığında ZnO filmleri elde ettikleri raporlamışlardır. Tüm sonuçlardan hesaplanan ortalama büyüme hızı döngü başına 2,5 Å'dır [82]. Yang, Z.P. ve diğerleri yaptıkları çalışmada, farklı alttaşı sıcaklıklarında float-zone (FZ) Si alttaşı üzerine döngü başına 0.066 nm kalınlıkta TiO_2 birikimi ile 1000 çevrimde 66 nm olduğunu, 125 çevrim, 250 çevrim ve 530 çevrimde ise TiO_2 filmlerinin kalınlıklarının sırasıyla 8 nm, 15 nm ve 35 nm olduğunu rapor etmişlerdir [83]. McNeill, D.W. ve diğerleri çalışmalarında 250 °C'de n-tipi (100) Si ve p-tipi (100) germanyum alttaşı üzerine döngü başına 0.082 nm büyüme ile 50 nm kalınlıkta HfO_2 biriktirmişlerdir [84].

Tüzemen E.Ş. ve diğerleri çalışmalarında cam alttaş üzerine darbeli filtreli katodik vakumlu ark yöntemi ile 139 nm, 227 nm ve 427 nm kalınlıklarında ZnO filmi biriktirmişlerdir. Tüm numuneler için kırılma indisinin, görünür bölgedeki dalga boyunun artmasıyla azaldığını ve kalınlık arttıkça kırılma indisinin 368 nm, 366 nm ve 364 nm ile 1100 nm dalga boyu aralığında azaldığını rapor etmişlerdir [85]. Üretim parametreleri belirlendikten sonra temizlenen Si alttaş üzerine 80 °C ve 250°C’de Al₂O₃ yalıtkan katmanı onun üzerine ise ZnO, TiO₂ ve HfO₂ aktif katmanı 1000 ALD döngüsüyle Al₂O₃ için 101 nm, ZnO için 132 nm, TiO₂ için 48 nm, HfO₂ için 112 nm kalınlıkları ile başarılı bir biçimde üretilmiştir. Sonuç olarak bu malzemeler için farklı reçeteler ve farklı öncü kaynakları ile kaplama süresinin azaltılabileceği yapılan çalışmalardan anlaşılmaktadır.

Lim, J. ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, ALD ile farklı sıcaklıklarda biriktirilen ZnO ince filmlerin SEM analizinde, 130 °C’de yetiştirilen ZnO filminin küçük ve yuvarlak bir şekle sahip olduğunu, 150 °C’den daha yüksek sıcaklıklarda yetişen filmde bir kurtçuk gibi uzunca bir şekle sahip olduğunu belirtmişlerdir. 150 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda yetişen ZnO filmlerinde taneciklerin solucan benzeri şeklinin, reaktiflerin tamamlanmamış termal ayrışmasından kaynaklanabileceğini rapor etmişlerdir [86]. Bradley, J.D.B. ve diğerleri yaptıkları çalışmada, Si üzerine büyütülen TiO₂ filminin yüzeyinin SEM görüntülerinden amorf yapının küçük taneli gibi olduğunu, anataz filminin ise yoğun paketlenmiş nanokristallerden oluştuğunu göstermişlerdir. Amorf yapının pürüzsüz ancak anataz filminin pürüzlülüğünün amorf yapıya kıyasla daha yüksek olduğunu AFM ile ölçülen RMS değerleri ile ifade etmişlerdir [87]. Vargas, M. ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, SEM analizinde oda sıcaklığında biriktirilen HfO₂ filmin amorf doğası gereği belirgin bir görüntü sergilediğini, kristalimsi numunelerin (Ts = 200-700 °C), küresel biçimde yoğun parçacıkların düzgün bir dağılımına sahip olduğunu rapor etmişlerdir [88]. Bu tez çalışmasında elde edilmiş ZnO’nun yapısı gereği adacık şeklinde büyümesinden dolayı küçük şekilli pürüzlü görüntü verdiği, TiO₂’nin düzgün ve homojen bir şekilde kaplandığı, HfO₂’nin yüksek sıcaklıkta şeklinin daha belirgin ince taneler şeklinde olduğu sonuçları literatürle uyumluluk içerisindedir. SEM görüntülerinin XRD, XPS, EDS verileri ile eşleştiği ve metal oksitlerin yüzeye sorunsuz şekilde kaplandığı görülmektedir.

Boyardjiev S.I. ve arkadaşları, ZnO filmleri kuvars rezonatörlerinde biriktirmişler ve XRD incelemelerinde, 200 °C’de biriktirilen ALD ZnO filmlerinin polikristal olduğunu, kristalin ZnO için en tipik üç tepe noktası, PDF 01-074-9940’a karşılık gelen 31.7 (100), 34.4 (002)

ve 36.2 (101)'de olduğunu gözlemlemişlerdir. Filmin, tercihli olarak (100) kristalografik yönlenmesinde büyüme eğiliminde olduğu rapor edilmiştir [89]. Dias V. ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, ALD ile 100 °C'nin altındaki sıcaklıklarda Al alttaş üzerine kaplanan TiO_2 ve Al_2O_3 ince filmleri büyütme sırasında ALD kristalizasyon işlemini başlatamadığı için yapının amorf olduğu saptanmıştır. Yine bu çalışmada Chiappim ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada TiO_2 filmler için yaklaşık 100 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen ALD'nin, film büyümesi sırasında kristalleşme işlemini başlatamadığı ifade edilmiştir [90]. Jin C. ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, Si alttaş üzerine büyütülen TiO_2 filmleri 165 °C'lik büyüme sıcaklıklarında amorf yapıda iken 250 °C'lik büyüme sıcaklıklarında anataz kristal fazı göstermiştir. İlk amorf TiO_2 numunesinin, N_2 atmosferinde başlangıçta 300 °C ile 1,100 °C arasında değişen bir tavlama sıcaklığına sahip anataz fazına kristalize olurken, ilk anataz TiO_2 filminin 950 °C'nin üzerinde yüksek tavlama sıcaklığında rutil faza geçtiği belirtilmiştir [91]. Niinisto J. ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, 250 ila 400 °C arasındaki sıcaklıklarda büyütülen HfO_2 ince filmleri uzun süreli yapısal düzensizliğe neden olan olası artmış safsızlık seviyelerine ve artık türlere bağlı olarak 250 °C'de amorf kalmıştır. Biriktirme sıcaklığının arttırılması, 350 °C'de daha fazla artan kristalleşmeye neden olmuştur. 300 °C'de veya üzerinde biriktirilen 50 nm kalınlığındaki HfO_2 filmleri, monoklinik ve kübik veya tetragonal fazların karışımı halinde kristalleştirilmiştir [92]. Bu çalışmada ALD ile büyütülen ZnO filminin tercihli olarak polikristal altıgen wurtize yapıda (100) yöneliminde büyüme eğilimi gösterdiği ancak 250 °C'de (100) pikindeki baskınlığın azaldığı görülmektedir. Bu biriktirme işleminin sıcaklığa bağlı olarak her tepe noktasının yoğunluğunda bir değişikliğe sebep olduğunu açıkça göstermiştir. TiO_2 'nin ve HfO_2 'nin filmlerinin düşük sıcaklıklarda kristalli bir yapı göstermediğinden dolayı herhangi belirgin bir kırınım piki göstermeyerek amorf olduğu görülmektedir. Metal oksit ince filmlerinin kristalizasyonu ALD işlemi için döngü sayısına, işlem sıcaklığına ve filmin kalınlığına büyük oranda bağlıdır. Kristalitenin önemli olduğu çalışmalar için çalışma sıcaklığı arttırılabilir veya kaplanan numuneler ısıtma işlemine tabi tutulabilir. ZnO ince filminin kristallenmesi, işlem süresinin arttırılmasıyla arttırılabilir. TiO_2 ve HfO_2 filmi için ise işlem sıcaklığı arttırılarak istenilen kristalli yapı elde edilebilir. Üretilen diyotların ZnO aktif katmanının bahsedilen yönelime sahip olması ve çalışma sıcaklıklarında aktif katmanların amorf kalması hem yapılan literatür araştırmalarına uymaktadır hem de kullanılan yöntemin amaca uygun olduğunu göstermektedir.

Lim, S.J. ve diğerlerinin çalışmalarında, Zn 2p spektrumunda, zirve konumunun, Zn 2p_{3/2}'nin bağlanma enerjisine 1022.4 eV'de iyi uyduğunu bildirmişlerdir. 1021.5 eV'de metalik Zn gözlemlenmediklerini ve bunun, tüm Zn atomlarının Zn⁺² durumunda olduğunu göstergesi olduğunu açıklamışlardır. O1s spektrumunun ise, 531.05 eV'de tek bileşenli zirveden oluştuğunu ve bunun da oksijen eksikliği durumunda O⁻² iyonları ile ilgili olduğunu rapor etmişlerdir [93]. Wilson, R.L. ve arkadaşlarının çalışmasında, 200 °C'de ALD tarafından biriktirilen TiO₂ film yüzeyinde Ti ve O elementlerinin varlığı, minimum kirletici madde varlığı ile bulunmuştur. 2p_{3/2} ve 2p_{1/2} tepe bağlama enerjileri sırasıyla 5.7 eV'lik bir tepe ayrımı ile literatür değerlerinin ± 0.2 eV'si olarak 458.0 eV ve 464.0 eV olarak tespit edilmiştir. Ti 2p pikinin yüksek çözünürlüklü yüzey taramaları, Ti⁺⁴ varlığını doğrulamıştır. O1s'in Ti⁺⁴'e bağlı O⁻² pikine atfedilir ve bu piklerin literatür ile uyumlu olduğu ifade edilmiştir [94]. Luo, X. ve diğerleri yaptıkları çalışmada, Si alttaşları üzerinde büyütülmüş (33-70 nm) HfO₂ ince filmlerin XPS analizinde, Hf4f_{7/2} ve Hf4f_{5/2} iki piki arasındaki enerji farkını 1.67 eV olarak tespit etmişlerdir. Hf bağının (O–Hf–O) Hf4f⁴⁺_{7/2} ve Hf4f⁴⁺_{5/2} piklerine ait bağlanma enerjilerini 17.16 eV ve 18.83 eV olarak bulmuşlardır. O1s zirvesinin O-Hf-O'nun Hf-O bağı 530.28 eV olduğunu belirlemişlerdir. S1, S2 ve S3 olarak isimlendirdikleri üç numunenin O ve Hf elementlerinin yüzey oranlarını, Myoung-Seok Kim ve ark.nın hesapladığı aralığa göre 1.70 ile 2.13 arasında olduğunu rapor etmişlerdir [95]. Bu tez çalışmasında Si alttaş üzerine yalıtım tabakası kaplı yüzeye kaplanan metal oksit ince filmlerin XPS sonucu bize filmlerin literatürde yapılan çalışmalar ile uyum sağlayarak yüzeye düzgün bir şekilde kaplandığını göstermektedir. Elde edilen sonuçlar EDS analizi ile birbirini destekler niteliktedir.

Shan, C.X. ve diğerleri yaptıkları çalışmada, ZnO filmin absorpsiyon spektrumunda, yaklaşık 380 nm'de ani bir absorpsiyon kenarı gözlemlendiğini ve filmin, 380 nm'den daha kısa spektrum aralığında güçlü bir absorpsiyon gösterirken görünür aralıkta neredeyse saydam olduğunu söylemişlerdir [96]. Vasu, K. ve ark., atomik tabaka biriktirme kullanarak, c-ekseninde Al₂O₃ alttaş üzerinde p-tipi epitaksiyel katkısız ve n-katkılı anataz TiO₂ (001) ince filmleri büyütmüşlerdir. Filmlerin UV-Vis ile ölçüm sonucuna göre görünür bölgede bir geçirgenlik bandı, ultraviyole bölgesinde ise bir soğurma (absorbsiyon) band kenarı sergilediklerini ve epitaksiyel anataz TiO₂ ince filminin bant kenarı 317 nm, N-doping ince filmin 323 nm olan bant değerinin üzerine kırmızıya kayma gösterdiğini rapor etmişlerdir [97]. Soğurma eğrisine göre ince filmlerin dalga boyu 400 nm'den aşağıya doğru küçülürken filmlerin soğurma özelliğinin UV bölgesinde artış

gösterdiği, görünür bölgede saydam oldukları görülmüştür. ZnO ve TiO₂ ince filmlerinin absorpsiyon değerlerinin literatür ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

Schottky diyot ince filmlerin akım gerilim ölçümleri Keithley 4200 SPA cihazı ile numune üzerinde -2V ile 2V arası voltaj uygulanarak bu aralıkta I-V grafiği elde edilmiştir. Elde edilen I-V sonucunda HfO₂ hem dielektrik malzeme olduğundan hem de serbest taşıyıcı içermediğinden dolayı bir elektriksel iletkenliğe sahip olmadığı belirlenmiştir. Buna göre AKB ile Si alttaş üzerine büyütülen HfO₂'nin tez çalışması kapsamında elde etmeye çalıştığımız diyot yapısının bu malzeme ile mümkün olmadığı görülmüştür.

Shan, C.X. ve diğerleri yaptıkları çalışmada, 150 °C'de ALD ile 450 nm kalınlıkta biriktirilen ZnO foto detektörün I-V ölçümüne göre doğrultma etkisinin Schottky davranışlarının Au/ZnO ara yüzünde oluşturulan metal-yarıiletken kontağında elde edildiğini gösteren eğriden belirgin bir şekilde görülebildiğini rapor etmişlerdir [96]. Al/ZnO/p-tipi Si hetero-yapısının yarı logaritmik I-V karakterististiğini sırasıyla karanlıkta ve aydınlatma koşullarında incelemişler ve Al/ZnO/p-tipi Si yapısının karanlık durumda Schottky diyot özelliklerine sahip olduğu ve aydınlatma altında fotovoltaiik davranış sergilediğini göstermişlerdir. Termiyonik emisyon teorisinden yararlanarak hesapladıkları idealite faktörünü Al/ZnO/p-tipi Si hetero-yapısı için 2.36 olarak bulmuşlardır. ZnO ince film yapısının hem optoelektronik uygulamalarda fotovoltaiik hem de devrelerde diyot olarak kullanılabileceğini rapor etmişlerdir [98]. Saha, D. ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, kırılma indisinin, 50 ° C amorf TiO₂ filmi için 550 nm'de n=2.3, 400 ° C nanokristal TiO₂ filmi için 400 nm'de n=2.6 olarak arttığını göstermişlerdir. İnce bir filmin kırılma indisinin, film malzemesinin yoğunluğuyla orantılı olduğunu rapor etmişlerdir [99]. Üretilen ZnO ve TiO₂ Schottky diyot yapılarının I-V grafiklerinden elektriksel iletkenliğe sahip olduğu ve diyot davranışı sergiledikleri görülmüştür. I-t grafiğine göre de ileriye dönük çalışmalar ve cihaz uygulamaları için kullanılabilirliği açısından faydalı bir sonuç elde edilmiştir. Hesaplanan (n) değerinin grafiklerden de görüldüğü üzere yalıtkan tabaka etkisinden dolayı ve seri dirençlerinin varlığı sonucu olması gereken 1 değerinden çok büyük olduğu söylenebilir. Aradaki oksit tabakası daha ince kalınlıklarda üretilerek ve malzemedeki direncin düşürülmesi ile ideal duruma yaklaşılabilir.

Pung, S.Y. ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, ALD ile biriktirdikleri ZnO filminin RMS yüzey pürüzlülüğünü 2.850 nm olarak bulmuştur. Filmin yüzeyinin nanolaşmış taneler (<20 nm) ile kaplı olduğunu görmüşlerdir. ZnO ince filminin yüzeyinde birkaç daha büyük ve uzun taneler de gözlemlemişlerdir. Uzun taneciklerin varlığının öncüllerin eksik termal ayrışmasından kaynaklanabilir olduğunu ifade etmişlerdir [100]. Jeong, S.W. ve diğerleri yaptıkları çalışmada, HfO₂ filmin pürüzlülüğü, tavlama sıcaklığı arttıkça arttığını açıklamışlardır. Tavlama yapılmamış, 300 °C, 500 °C ve 700 °C tavlama yapılmış numunelerin RMS değerleri sırasıyla 0.527, 0.758, 1.542 ve 4.459 nm bulunmuştur. Bu durumun yüksek sıcaklıkta tavlamanın neden olduğu yapısal değişiklik nedeniyle olabileceğini, çünkü HfO₂ filmlerinin yüksek sıcaklıkta kolayca poli-kristalize olduğu bilgisine dayanarak raporlamışlardır [101,102]. Literatür araştırmalarını ve kendi AFM sonuçlarımızı karşılaştırdığımızda 80 °C'deki ZnO filmi için RMS değerinin sıcaklığın artması ile düşüş göstermesi, HfO₂ için 80 °C'de 3.62 nm'den 250 °C'de 12,97 nm'ye sıcaklık yükseldikçe RMS değerindeki yükseliş olması ve. bu durumun HfO₂'nin literatürde verilen artan sıcaklıkla yapısında bazı değişimlerin olması ile ilgili olduğu, bu durumda RMS değerinde artış olabileceği bilgisine dayanması bu sonuçların önceki çalışmalarla uyum içinde olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak bu tez çalışmasında düşük sıcaklıklarda diyot üretimi için atomik katman biriktirme yönteminin kendi alanında muadili olan CVD ve PVD'ye kıyasla çok daha düşük birikme sıcaklıklarında düzgün, homojen ve katman-katman kaplama yaparak ince film üretimi için son zamanların en uygun yöntemlerinden biri olduğu açıkça görülmüştür. Farklı sıcaklıklarda, farklı elektron konsantrasyonu elde edilir. Sıcaklık arttıkça serbest elektron yoğunluğu artar. Yani iletkenlik artar ama diyot davranışı özelliği kötüleşir. I-V grafiklerinden HfO₂'nin diyot davranışı sergilemediği, TiO₂ ve ZnO'nun diyot davranışı sergilediği ancak üretim sıcaklıkları göz önüne alındığında düşük sıcaklıklarda AKB ile üretilen filmlerin diğer kaplama tekniklerine kıyasla çok daha iyi diyot davranışı gösterdiği belirlenmiştir. AFM ve SEM sonuçları ile atomik katman biriktirme yöntemi bize geleneksel yöntemlere kıyasla genel olarak her üç film için pürüzsüz, homojen yüzeyler ortaya koymuştur. Büyütülen metal oksit ince filmlerin kaplanan yüzeydeki kimyasal bileşimlerinin varlığı XPS ve EDS analizleri ile tespit edilmiştir. UV-Vis ile optik soğurma ölçümleri alınan filmlerin gelecekte çalışılması muhtemel optik, opto-elektronik, güneş pilleri, kaplamalar, fotokatalitik gibi uygulamalar için sıcaklığa bağlı yasak enerji

aralığındaki değişimler hesaplanarak ve farklı analizler yapılarak ZnO ve TiO₂ filmlerinin optik ve elektriksel özellikleri yeni bir inceleme ve araştırma konusu olarak düşünülebilir.

Teknolojik uygulamalarda önemli bir yeri olan yarıiletken ince film üretimine yönelik bu çalışma, özellikle maliyet açısından pahalı vakumlu sistemlere ve kalınlık kontrolü, düzgün, homojen ve katman-katman kaplama gibi özellikleri ile diğer üretim yöntemlerine alternatif AKB tekniğiyle ZnO, TiO₂ ve HfO₂ filmlerinin üretilmesi ve istenilen kalınlığa bağlı olarak işlem sıcaklığı, işlem çevrim sayısı, gaz akışı gibi sistemin bazı parametrelerini malzeme özelliklerini de dikkate alarak değiştirme, hatta daha farklı çalışmalar için malzemelere katkılama yapma imkanı ile özelliklerinin değiştirilmesine olanak sağlaması açısından önem arz etmektedir. Ayrıca bu çalışma, gelecekte metal oksit ince filmlerinin farklı özelliklerinin incelenmesi ve ileri elektronik uygulamalarında kullanım potansiyelinin araştırılması üzerine yapılacak çalışmalar için alt yapı oluşturmaları açısından ayrı bir öneme sahip olup, metal oksit ince film yapısı ile oluşan Schottky diyotların hızlı anahtarlama yapamama gibi var olan sorunlarına çözüm olma, günlük hayatta kullandığımız elektronik cihazların iç donanımına dahil olma, optik uygulamalarda, güneş pillerinde vb. alanlarda kullanılabilir olması açısından da umut vaat etmektedir. Kullanılan AKB sisteminin tamamen yerli üretim bir cihaz olması bu tez çalışmasını önemli kılan diğer bir husustur. Yapılan değerlendirmeler sonucunda metal oksit ince filmlerden Schottky diyot üretmede özellikte düşük sıcaklıkta AKB yönteminin gayet başarılı sonuçlar vermesinden dolayı bu yöntem gelecek çalışmalarda kullanılmak üzere önerilmektedir. Ara yüzey tabakasının iyileştirilmesi, katkılama yapılması, kaliteli, homojen, kararlı ince filmlerin büyütülmesi, elektriksel özelliklerinin daha da iyileştirilmesi ve sıcaklık, kalınlık, işlem döngüsü, pürüzlülük gibi önemli hem cihaz hem malzeme özelliklerini etkileyen parametrelerin geliştirilmesi ile birlikte diyot yapısının kalitesinin ve performansının daha da artacağı, ideal diyot yapısına daha da yaklaşılabileceği ve seri üretim için daha da uygun diyotların elde edilebileceği önerilmektedir.

KAYNAKLAR

1. Sönmezoğlu, S., Koç, M. ve Akın, S. (2012). İnce film üretim teknikleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28(5), 389-401.
2. Çalışkan, M. D. (2014). *Yeni Nesil İnce Filmler ile Optoelektronik Uygulamaların Araştırılması*. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
3. Selvaraj, S.K. (2015). *Atomic Layer Deposition of Metal Oxides for Emerging Applications*. Doctoral Dissertation, Illinois University, Chicago, Illinois.
4. Özyurt Kuş, F. (2010). *Bakır Oksit/Çinko Oksit Heteroeklem Yapıların Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi*. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
5. Gençyılmaz, O. (2013). *ZnO Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri Üzerine Co Katkısının Etkisi*. Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
6. Tekin, B. (2011). *Katkılı Yarı İletken Alaşımların Yapısal Analizlerinin Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
7. Mutlu, T. (2010). *Au/p-GaAs_{1-x}P_x/n-GaAs Yapılı P-N Eklem Diyotun Tavlama Sıcaklıklarına Göre Elektriksel Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
8. Çavaş, M. (2011). *Nano Yapılı Metal Oksit Yarıiletkenler Kullanılarak Foto Diyotların Üretilmesi*. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
9. Oruç, E. (2007). *Silisyum Güneş Pillerinin Elektriksel Karakteristikleri Ve Üretim Teknolojileri*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
10. Aydın, C. (2010). *Metal Oksit Katkılı Yarıiletken Malzemelerin Üretilmesi ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
11. Demirel, N. (2013). *CO, CO₂ Gazlarının Al/Al₂O₃/ p-Si Yapısının Elektriksel Özelliklerine Etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
12. Çetinkaya, S. (2011). *Al/ZnO/p-Si ve Au/CuO/p-Si Schottky Yapıların Farklı Metotlarla Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Antakya/Hatay.
13. Cıbrı, İ. (2017). *Kurşunoksit Katkılı Metal-Oksit-Yarı İletken Yapıların Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

14. Tanrıku, H. (2017). *Au/TiO₂/N-Si (MIS) Yapının Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
15. Karabulut, A. (2014). *Atomik Katman Kaplama Tekniği ile Sentezlenen Nano-Ölçekli Al₂O₃ Ara Katmanlı, Yarıiletken Malzeme Temelli Schottky Diyotların Sıcaklığa Bağlı Elektriksel Karakterizasyonu*. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
16. Alasağ, S.G. (2014). *Plazmonik Davranış Gösteren Metal-Dielektrik Nanokompozit Filmlerin Atomik Kaplama Metodu ile Üretilmesi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
17. Kim, D. H. (2013). *Atomic Layer Deposition for Dye-Sensitized Photovoltaic Cells*. Doctoral Dissertation, Graduate Faculty of North Carolina State University, Raleigh, North Carolina.
18. Ritala, M., Kukli, K., Rahtu, A., Räisänen, P. I., Leskelä, M., Sajavaara, T. and Keinonen, J. (2000). Atomic Layer Deposition of Oxide Thin Films with Metal Alkoxides as Oxygen Sources. *Science*, 288(5464), 319-321.
19. Lemaire, P. C. (2017). *Atomic Layer Deposition and Controlling Film and Crystal Nucleation*. Doctoral Dissertation, Graduate Faculty of North Carolina State University, Raleigh, North Carolina.
20. Dönmez, İ. (2013). *Atomic Layer Deposition of Metal Oxide Thin Films and Nanostructures*. Yüksek Lisans Tezi, Bilkent Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
21. Schaefer, M. (2015). *In Vacuo Fabrication and Electronic Structure Characterization of Atomic Layer Deposition Thin Films*. Doctoral Dissertation, South Florida University, Florida.
22. Sirviö, S. (2014). *Characterization of Atomic Layer Deposited Thin Films: Conformality in High Aspect Ratio Pores and the Electrical Properties of Capacitors*. Doctoral Programme, Aalto University School of Electrical Engineering, Finland.
23. Wächtler, T. (2009). *Thin Films of Copper Oxide and Copper Grown by Atomic Layer Deposition for Applications in Metallization Systems of Microelectronic Devices*. Doctoral Dissertation, Chemnitz University, Germany.
24. Eren, H. (2016). *Atomic Layer Deposition of Metal Oxides on Self-Assembled Peptide Nanofiber Templates for Fabrication of Functional Nanomaterials*. Yüksek Lisans Tezi, Bilkent Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
25. Haider, A. (2014). *Growth And Characterization of Boron Nitride Thin Films and Nanostructures Using Atomic Layer Deposition*. Yüksek Lisans Tezi, Bilkent Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

26. Heil, S.B.S. (2007). *Plasma-assisted atomic layer deposition of metal oxides and nitrides*. Dissertaion, Technische Universiteit Eindhoven.
27. Dendooven, J. and Detavernier, C. (2017). Basics of atomic layer deposition: Growth characteristics and conformality. Bachmann J. (Ed.), *Atomic Layer Deposition in Energy Conversion Applications*. First Edition. Ghent University, Department of Solid-State Sciences, Ghent, Belgium, 3-40.
28. 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 & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 29(5), 050801/26.
29. Napari, N. (2017). *Low-Temperature Thermal and Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of Metal Oxide Thin Films*. Doctoral Dissertation, Faculty of Mathematics and Science, Jyväskylä University, Finland.
30. 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.
31. Kim, H., Lee, H.B.R. and Maeng, W.J. (2009). Applications of atomic layer deposition to nanofabrication and emerging nanodevices. *Thin Solid Films*, 517, 2563–2580.
32. Bosund, M. (2018). *Development of Atomic Layer Deposition Processes for Nanotechnology Applications*. Doctoral Dissertations, Aalto University, Department of Electronics and Nanoengineering, Finland.
33. Hazra, P. , Singh, S. K. and Jit, S. (2013). Studies on ZnO/Si heterojunction diode grown by atomic layer deposition technique. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 8, 1-5.
34. Sorar, İ. (2008). *Katkılı Ve Katkısız Çinko Oksit (Zno) İnce Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu*. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
35. Cömert, B. (2015). *TiO₂ İnce Film Gaz Sensörlerinin Geliştirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
36. Aydın, S.B.K., Yıldız, D.E., Çavuş Kanbur, H. and Şahingöz, R. (2014). ALD TiO₂ thin film as dielectric for Al/p-Si Schottky diode. *Bulletin of Materials Science*, 37(7), 1563–1568.
37. Das, C., Henkel, K., Tallarida, M., Schmeiber, D., Gargouri, H., Karkkanen, I., Schneidewind, J., Gruska, B. and Arens, M. (2015). Thermal and plasma enhanced atomic layer deposition of TiO₂: Comparison of spectroscopic and electric properties. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 33(1), 01A144/8.

38. Lo Nigro, R. Schiliro, E., Greco, G., Fiorenza, P. and Roccaforte, F. (2016). Surface treatments on AlGaIn/GaN heterostructures for gate dielectric Al₂O₃ thin films grown by Atomic Layer Deposition. *Thin Solid Films*, 617, 138–142.
39. Groner, M.D., Elam, J.W., Fabreguette, F.H. and George, S. M. (2002). Electrical characterization of thin Al₂O₃ films grown by atomic layer deposition on silicon and various metal substrates. *Thin Solid Films*, 413, 186–197.
40. Abari, A. F. (2012). *Atomic Layer Deposition of Metal Oxide Thin Films on Metallic Substrates*. Doctoral Dissertation, Alberta University, Edmonton.
41. Zhang, X-Y., Hsu, C-H., Cho, Y-S., Lien, S-Y., Zhu, W-Z., Chen, S-Y., Huang, W., Xie, L-G., Chen, L-D., Zou, X-Y. and Huang, S-X. (2017). Simulation and fabrication of HfO₂ thin films passivating Si from a numerical computer and remote plasma ALD. *Applied Sciences*, 7(12), 1244.
42. Vinod, A., Rathore, M. S. and Rao, N. S. (2018). Effects of annealing on quality and stoichiometry of HfO₂ thin films grown by RF magnetron sputtering. *Vacuum*, 155, 339–344.
43. Kukli, K., Aarik, J., Uustare, T., Lu, J., Ritala, M., Aidla, A., Pung, L., Harsta, A., Leskela, M., Kikas, A. and Sammelselg, V. (2005). Engineering structure and properties of hafnium oxide films by atomic layer deposition temperature. *Thin Solid Films*, 479, 1–11.
44. Fu, W-E., He, B-C. and Chang, Y-Q. (2013). Surface mechanical property assessment of ultra-thin HfO₂ films. *Thin Solid Films*, 544, 212–217.
45. Tan, T., Liu, Z., Lu, H., Liu, W. and Tian, H. (2010). Structure and optical properties of HfO₂ thin films on silicon after rapid thermal annealing. *Optical Materials*, 32(3), 432–435.
46. Çetin, S. Ş. (2010). *GaAsP/GaAs ve InGaIn/GaN P-N Eklem Yapılarının Optik ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
47. Güngör, N. (2013). *Plazma ile Etkilendirilmiş Atomik Katman Büyütme Yöntemi ile Büyütülen AlN İnce Filmlerin Optik Özellikleri*. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
48. Jacobsen, E. C. (2015). *Analysis of the ZnO/Cu₂O Thin Film Heterojunction for Intermediate Band Solar Cell Applications*. Master of Science in Physics, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway.
49. Şat, F. (2010). *Yarıiletkenlerde İletkenlik Ölçümleri*. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
50. Pişkin, E. (2014). *GaAsP/GaP Yarıiletken Yapılarının Si Üzerine Epitaksiyel Büyütülmesi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

51. İnternet: Malzemeler için referans kırılma indisi değerleri. URL: <https://refractiveindex.info/>
52. Barbosa, C., Blanc-Pelissiera, D., Favea, A., Blanquetb, E., Criscib, A., Fourmonda, E., Albertinia, D., Sabaca, A., Ayadia, K., Girarda, P. and Lemitia, M. (2015). Characterization of Al₂O₃ thin films prepared by thermal ALD. *Energy Procedia*, 77, 558 – 564.
53. Karaduman, I., Barin, Ö., Yıldız, D.E. ve Acar, S. (2016). Atomik tabaka biriktirme metodu ile üretilen HfO₂ tabanlı sensörlerin hidrojen gaz algılama özelliklerinin incelenmesi. *Politeknik Dergisi*, 19 (3), 223-229.
54. Min, Y.S., An, C.J., Kim, S.K., Song, J. and Hwang, C.S. (2010). Growth and characterization of conducting ZnO thin films by atomic layer deposition. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 31, 9, 2503.
55. Saleem, M.R., Honkanen, S. and Turunen, J. (2014). *Thermal properties of TiO₂ films fabricated by atomic layer deposition*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 60, 012008.
56. Huang, Y., Pandraud, G. and Sarro, P.M. (2013). Characterization of low temperature deposited atomic layer deposition TiO₂ for MEMS applications. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 31, 01A148.
57. Boryło, P., Matus, K., Lukaszewicz, K., Kubacki, J., Balin, K., Basiaga, M., Szindler, M. and Mikuła, J. (2019). The influence of atomic layer deposition process temperature on ZnO thin film structure. *Applied Surface Science*, 474, 177–186.
58. Nam, T., Kim, J.M., Kim, M.K. and Kim, H. (2011). Low-temperature atomic layer deposition of TiO₂, Al₂O₃, and ZnO thin films. *Journal of the Korean Physical Society*, 59(2), 452-457.
59. Vargas, M., Murphy, N.R. and Ramana, C.V. (2014). Structure and optical properties of nanocrystalline hafnium oxide thin films. *Optical Materials*, 37, 621–628.
60. Guziwicz, E., Godlewski, M., Wachnicki, L., Krajewski, T. A., Luka, G., Gieraltowska, S., Jakiela, R., Stonert, A., Lisowski, W., Krawczyk, M., Sobczak, J. W. and Jablonski, A. (2012). ALD grown zinc oxide with controllable electrical properties. *Semiconductor Science and Technology*, 27, 074011, 11.
61. Kwon, S., Bang, S., Lee S., Jeon, S., Jeong, W., Kim, H., Gong, S. C., Chang, H.J., Park, H. and Jeon, H. (2009). Characteristics of the ZnO thin film transistor by atomic layer deposition at various temperatures. *Semiconductor Science and Technology*, 24, 035015, 6.
62. Kupa, I., Unal, Y., Cetin, S.S., Durna, L., Topallı, K., Okayay, A.K. and Ates, H. (2018). Optical, electrical, and crystal properties of TiO₂ thin films grown by atomic layer deposition on silicon and glass substrates. *Journal of Electronic Materials*, 47(8), 4502- 4507.

63. Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E. and Bomben, K. D. (1992). *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin Elmer, Eden Prairie, Minnesota.
64. Etacheri, V., Seery, M. K., Hinder, S. J. and Pillai, S. C. (2011). Oxygen Rich Titania: A Dopant Free, High Temperature Stable, Visible Light Active Anatase Photocatalyst. *Advanced Functional Materials*, 21, 3744–3752.
65. Luo, X., Li, Y., Yang, H., Liang Y., He, K., Sun, W., Lin, H.H., Yao, S., Lu, X., Wan, L. and Feng, Z. (2018). Investigation of HfO₂ thin films on Si by x-ray photoelectron spectroscopy, rutherford backscattering, grazing incidence x-ray diffraction and variable angle spectroscopic ellipsometry. *Crystals*, 8, 248.
66. Çankaya, A.(2015). *Farklı Yöntemlerle Büyütülen ZnO İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Nevşehir.
67. Sel, M. (2012). *Au/TiO₂/n-Si/Au Schottky Engelinin Diyot Parametrelerinin Sıcaklığa ve Frekansa Bağlı İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
68. Tan, T., Liu, Z., Lu, H., Liu, W. and Tian, H. (2010). Structure and optical properties of HfO₂ thin films on silicon after rapid thermal annealing. *Optical Materials*, 32, 432–435.
69. Kong, M., Li, B., Guo, C., Zeng, P., Wei, M. and He, W. (2019).The optical absorption and photoluminescence characteristics of evaporated and IAD HfO₂ thin films. *Coatings*, 9, 307.
70. Yıldız, D.E. (2008). *Al/ SiO₂/p-Si (MY) Yapıların Akım-İletim Mekanizması ve Elektriksel Özelliklerinin Sıcaklığa Bağlı İncelenmesi*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
71. Ergen, D.E. (2009). *Au/n-GaAs Metal Yarıiletken Kontakların Optik Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
72. Hazra, P., Singh, S. K. and Jit, S. (2014). Ultraviolet photodetection properties of ZnO/Si heterojunction diodes fabricated by ALD technique without using a buffer layer. *Journal Of Semiconductor Technology And Science*, 14, 1.
73. Sahu, V.K., Misra, P., Ajimsha, R.S., Das, A. K. and Singh, B. (2016). Effect of growth temperature on diode parameters of n-ZnO/p-Si heterojunction diodes grown by atomic layer deposition. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 54, 1–5.
74. Kowalik, I.A., Guziewicz, Kopalko, E. K., Yatsunenko, S., Wojcik-Godowska, A., Godlewski, M., Dluzewski, P., Lusakowska, E. and Paszkowicz, W. (2009). Structural and optical properties of low-temperature ZnO films grown by atomic layer deposition with diethylzinc and water precursors. *Journal of Crystal Growth*, 311, 1096–1101.

75. Guziewicz, E., Kowalik, I. A., Godlewski, M., Kopalko, K., Osinniy, V., Wójcik, A., Yatsunenko, S., Łusakowska, E., Paszkowicz, W. and Guziewicz, M. (2008). Extremely low temperature growth of ZnO by atomic layer deposition. *Journal Of Applied Physics*, 103, 033515.
76. Liu, G. X., Shan, F. K., Lee, W. J. and. Shin, B. C (2007). Growth temperature dependence of TiO₂ thin films prepared by using plasma-enhanced atomic layer deposition method. *Journal of the Korean Physical Society*, 50(6), 1827-1832.
77. Hussin, R., Choy, K. L. and Hou, X. (2016). Deposited TiO₂ thin films by atomic layer deposition (ALD) for optical properties. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 11(12), 7529-7533.
78. Abendroth, B., Moebus, T., Rentrop, S., Strohmeier, R., Vinnichenko, M., Weling, T., Stöcker, H. and Meyer, D. C. (2013). Atomic layer deposition of TiO₂ from tetrakis(dimethylamino) titanium and H₂O. *Thin Solid Films*, 545, 176–182.
79. Hausmann, D. M. and Gordon, R. G. (2003). Surface morphology and crystallinity control in the atomic layer deposition (ALD) of hafnium and zirconium oxide thin films. *Journal of Crystal Growth*, 249, 251–261.
80. Li, H.Y., Liu, Y.F., Duan, Y., Yang, Y.Q. and Lu, Y.N. (2015). Method for aluminum oxide thin films prepared through low temperature atomic layer deposition for encapsulating organic electroluminescent devices. *Materials*, 8, 600-610.
81. Aygül, L.E. (2013). *ZnO Based Photo-Thin-Film-Transistors with Actively Tunable Photoresponse in The Visible Spectrum*. Yüksek Lisans Tezi, Bilkent Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
82. Chaaya, A.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, 690–698.
83. Yang, Z.P., Cheng, H.E., Chang, I.H. and Yu, I.S. (2016). Atomic layer deposition TiO₂ films and TiO₂/SiN_x stacks applied for silicon solar cells. *Applied Sciences*, 6, 233.
84. McNeill, D.W., Bhattacharya, S., Wadsworth, H., Ruddell, F.H., Mitchell S.J.N., Armstrong, B.M. and Gamble H. S. (2008). Atomic layer deposition of hafnium oxide dielectrics on silicon and germanium substrates. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 19, 119–123.
85. Tüzemen, E.Ş., Eker, S., Kavak, H. ve Esen, R. (2009). Dependence of film thickness on the structural and optical properties of ZnO thin films. *Applied Surface Science*, 255, 6195–6200.
86. Lim, J. and Lee, C. (2007). Effects of substrate temperature on the microstructure and photoluminescence properties of ZnO thin films prepared by atomic layer deposition. *Thin Solid Films*, 515, 3335-3338.

87. Bradley, J.D.B., Evans, C.C., Choy, J.T., Reshef, O., Deotare, P.B., Parsy, F., Phillips, K.C., Loncar, M. and Mazur, E. (2012). Submicrometer-wide amorphous and polycrystalline anatase TiO₂ waveguides for microphotonic devices. *Optics Express*, 20(21), 23821-23831.
88. Vargas, M., Murphy, N.R. and Ramana, C.V. (2014). Structure and optical properties of nanocrystalline hafnium oxide thin films. *Optical Materials* 37, 621–628.
89. Boyadjiev, S.I., Georgieva, V., Yordanov, R., Raicheva, Z. and Szilagyi, I.M. (2016). Preparation and characterization of ALD deposited ZnO thin films studied for gas sensors. *Applied Surface Science*, 387, 1230–1235.
90. Dias, V., Maciel, H., Fraga, M., Lobo, A., Pessoa, R. and Marciano, F. (2019). Atomic layer deposited TiO₂ and Al₂O₃ thin films as coatings for aluminum food packaging application. *Materials*, 12, 682.
91. Jin, C., Liu, B., Lei, Z. and Sun, J. (2015). Structure and photoluminescence of the TiO₂ films grown by atomic layer deposition using tetrakis-dimethylamino titanium and ozone. *Nanoscale Research Letters*, 10, 95.
92. Niinisto, J., Mantymaki, M., Kukli, K., Costelle, L., Puukilainen, E., Ritala, M. and Leskela, M. (2010). Growth and phase stabilization of HfO₂ thin films by ALD using novel precursors. *Journal of Crystal Growth*, 312, 245–249.
93. Lim, S.J., Kwon, S. and Kim, H. (2008). ZnO thin films prepared by atomic layer deposition and rf sputtering as an active layer for thin film transistor. *Thin Solid Films*, 516, 1523–1528.
94. Wilson, R.L., Simion, C.E., Blackman, C.S., Carmalt, C.J., Stanoiu, A., Maggio, F.D. and Covington, J.A. (2018). The effect of film thickness on the gas sensing properties of ultra-thin TiO₂ films deposited by atomic layer deposition. *Sensors*, 18, 735.
95. Luo, X., Li, Y., Yang, H., Liangi Y., He, K., Sun, W., Lin, H.H., Yao, S., Lu, X., Wan, L. and Feng, Z. (2018). Investigation of HfO₂ thin films on Si by x-ray photoelectron spectroscopy, rutherford backscattering, grazing incidence x-ray diffraction and variable angle spectroscopic ellipsometry. *Crystals*, 8, 248.
96. Shan, C. X., Zhang, J. Y., Yao, B., Shen, D. Z. and Fan, X. W. (2009). Ultraviolet photodetector fabricated from atomic-layer-deposited ZnO films. *Journal of Vacuum Science & Technology B Microelectronics and Nanometer Structures*, 27(3), 1765-1768.
97. Vasu, K., Sreedhara, M. B., Ghatak, J. and Rao, C. N. R. (2016). Atomic Layer Deposition of p-Type Epitaxial Thin Films of Undoped and n-Doped Anatase TiO₂. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8, 7897-7901.
98. Orak, İ. (2016). The performances photodiode and diode of ZnO thin film by atomic layer deposition technique. *Solid State Communications*, 247, 17–22.

99. Saha, D., Ajimsha, R.S., Rajiv, K., Mukherjee, C., Gupta, M., Misra, P. and Kukreja, L.M. (2014). Spectroscopic ellipsometry characterization of amorphous and crystalline TiO₂ thin films grown by atomic layer deposition at different temperatures. *Applied Surface Science*, 315, 116–123.
100. Pung, S.Y., Choy, K.L., Hou, X. and Shan, C. (2008). Preferential growth of ZnO thin films by the atomic layer deposition technique. *Nanotechnology* 19, 435609, 8.
101. Jeong, S.W., Lee, H.J., Kim, K.S., You, M.T., Roh, Y., Noguchi, T., Xianyu, W. and Jung, J. (2006). Effects of annealing temperature on the characteristics of ALD-deposited HfO₂ in MIM capacitors. *Thin Solid Films*, 515, 526–530.
102. Kaya, A. (2017). *HfO₂ İnce Filmlerin Atomik Katman Biriktirme Tekniği ile Büyütülmesi ve Akım-İletim Mekanizmalarının İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çankırı.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ALTAN,Yağmur
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 15.06.1990, Ankara
 Medeni hali : Evli
 e-mail : yagmurunal6@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Metalurji-Malzeme Mühendisliği	Devam ediyor
Lisans	Erciyes Üniversitesi / Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Mühendisliği	2014
Lise	Sincan Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi / Fen Bilimleri	2008

YabancıDil

İngilizce

Yayınlar

1. Kupa, I., Unal, Y., Cetin, S.S., Durna, L., Topalli, K., Okyay, A.K. ve Ates, H. (2018). Optical, electrical and crystal properties of TiO₂ thin films grown by atomic layer deposition on silicon and glass substrates. *Journal of Electronic Materials*, 47(8), 4502.

Hobiler

Yüzme, Kitap okuma, Şiir yazma, Doğa yürüyüşü, Yeni şeyler keşfetmek, Müzik



GAZİ GELECEKTİR..