

**SIÇRATMA TEKNİĞİ İLE BÜYÜTÜLEN ZİRKONYUM
DİOKSİT İNCE FİLMLEİN MİKRO YAPILARININ
İNCELENMESİ**

Burhan COŞKUN

Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Yusuf ATICI

KASIM-2013

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SIÇRATMA TEKNİĞİ İLE BÜYÜTÜLEN ZİRKONYUM DİOKSİT İNCE
FİMLERİN MİKRO YAPILARININ İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Burhan COŞKUN

(07114205)

Anabilim Dalı: Fizik

Programı: Genel Fizik

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Yusuf ATICI

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 20.11.2013

KASIM-2013

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SIÇRATMA TEKNİĞİ İLE BÜYÜTÜLEN ZİRKONYUM DİOKSİT İNCE
FİLMLERİN MİKRO YAPILARININ İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Burhan COŞKUN

(07114205)

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20 Kasım 2013
Tezin Savunulduğu Tarih : 12 Aralık 2013**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Yusuf ATICI (Fırat Üniversitesi)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ (Erzincan Üniversitesi)

Prof. Dr. Mehmet CEYLAN (Fırat Üniversitesi)

Doç. Dr. Metin KOPARIR (Fırat Üniversitesi)

Doç. Dr. Cengiz TATAR (Fırat Üniversitesi)

ARALIK-2013

ÖNSÖZ

Doktora çalışmalarım süresince değerli fikirlerinden ve tecrübelerinden faydalandığım, bana her konuda desteğini esirgemeyen, çok kıymetli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Yusuf ATICI'ya en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuar çalışmalarında yardımları için, Fırat Üniversitesi'nden Arş. Gör. Ünal AKGÜL ve Arş. Gör. Dr. Köksal YILDIZ'a şükranlarımı sunarım.

Numunelerimin elektriksel özelliklerini analiz etme imkânı sunan Gazi Üniversitesi Fotonik Merkezi Müdürü Sayın Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK'e, yardımlarından dolayı Sayın Doç. Dr. Mustafa Kemal ÖZTÜRK'e, Uzman Tarık ASAR ve Halil İbrahim EFKERE'ye teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca hep yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini hiç esirgemeyen başta annem olmak üzere tüm aileme kalbi şükranlarımı sunarım.

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri (FÜBAP) Birimi, FF 11.10 No'lu Proje kapsamında desteklenmiştir.

Burhan COŞKUN
ELAZIĞ - 2013

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	III
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	VI
SUMMARY	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ	VIII
TABLolar LİSTESİ	XI
SEMBOLLER LİSTESİ	XII
KISALTMALAR LİSTESİ	XIII
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİLER.....	5
2.1. İnce Film Teknolojisi	5
2.2. İnce Film Kaplama Yöntemleri.....	6
2.2.1. Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi.....	7
2.2.1.1. Sıçratma Tekniği	8
2.2.1.1.1. RF Sıçratma Tekniği	8
2.2.1.1.2. Reaktif RF Magnetron Sıçratma Tekniği.....	8
2.3. Film Oluşumu	13
2.4. Film Büyütme İşlemine Etki Eden Faktörler	15
2.4.1. Altyapı Yüzey Yapısı ve Sıcaklığı.....	16
2.4.2. Oksijen Kısmi Basıncı	16
2.4.3. RF Sıçratma Gücü.....	16
2.4.4. Filmin Kalınlığı.....	17
2.4.5. Geliş Açısı.....	17
2.4.6. Altyapı - Hedef Mesafesi	17
2.4.7. Film Yoğunluğu	17
2.5. Zirkonyum Dioksit'in Özellikleri	17
2.6. Zirkonyum Dioksit'in Kristal Yapısı	18
2.6.1. Monoklinik Faz	18
2.6.2. Tetragonal Faz	19
2.6.3. Kübik Faz.....	20

2.7.	Zirkonyum Dioksit'in Uygulama Alanları.....	20
2.8.	X- Işını Kırınım Yöntemi	21
2.9.	Taramalı Elektron Mikroskopisi	22
2.10.	Metal-Yarıiletken Kontaklar	25
2.11.	Metal-Yalıtkan-Yarıiletken ve Metal-Oksit-Yarıiletken Yapılar	32
2.12.	Schottky Diyotların Akım-Voltaj Ölçümleri	29
2.13.	Metal-Yarıiletken Kontakların Kullanım Alanları.....	32
2.14.	Elektriksel Özellikler: Akım-Voltaj Ölçümleri.....	32
3.	MATERYAL VE METOT.....	34
3.1.	Filmlerin Büyütülmesi İşlemi	34
3.2.	Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi İçin Numune Hazırlanması.....	35
3.3.	Au/ZrO ₂ /n-Si Yapıların Üretimi	35
3.4.	Numunelerin Mikro Yapı Analizleri.....	37
3.5.	X-Işınları Difraksiyon Analizi	38
3.6.	Elektriksel Analiz Sistemi: Akım-Voltaj Ölçümleri.....	39
4.	MİKROYAPI ANALİZ SONUÇLARI.....	40
4.1.	SEM Gözlemleri ve EDX Sonuçları	40
4.1.1.	ZrO ₂ -1 Numunesinin SEM ve EDX Gözlemleri	40
4.1.2.	ZrO ₂ -2 Numunesinin SEM ve EDX Gözlemleri	51
4.1.3.	ZrO ₂ -3 Numunesinin SEM ve EDX Gözlemleri	62
4.2.	X-Işını Difraksiyon Ölçümleri.....	74
4.3.	Akım-Voltaj Ölçümleri	77
5.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	83
5.1.	SEM ve EDX Sonuçları	83
5.1.1.	ZrO ₂ -1 Numunesinin SEM ve EDX Sonuçları	83
5.1.2.	ZrO ₂ -2 Numunesinin SEM ve EDX Sonuçları	83
5.1.3.	ZrO ₂ -3 Numunesinin SEM ve EDX Sonuçları	84
5.2.	XRD Sonuçları.....	86
5.2.1.	ZrO ₂ -1 Numunesinin XRD Sonuçları	86
5.2.2.	ZrO ₂ -2 Numunesinin XRD Sonuçları	87
5.2.3.	ZrO ₂ -3 Numunesinin XRD Sonuçları	87
5.3.	Au/ZrO ₂ /n-Si Yapıların Akım-Voltaj Ölçüm Sonuçları	89

	<u>Sayfa No</u>
5.3.1. Au/ZrO ₂ -1/n-Si Yapısının Akım-Voltaj Ölçüm Sonuçları	89
5.3.2 Au/ZrO ₂ -2/n-Si Yapıların Akım -Voltaj Ölçüm Sonuçları.....	89
5.3.3 Au/ZrO ₂ -3/n-Si Yapıların Akım -Voltaj Ölçüm Sonuçları.....	89
6. ÖNERİLER	92
KAYNAKLAR	93
ÖZGEÇMİŞ.....	104

ÖZET

Bu tezde, farklı kalınlıklara (400 nm, 500 nm, 600 nm) sahip ZrO_2 ince filmler, Reaktif RF Magnetron Sıçratma tekniği kullanılarak, n tipi yarıiletken (100) yönelimli Silisyum alt yapı üzerine 200 °C’lik altyapı sıcaklığında, 125 W’lık güç değeri ile büyütüldü. Büyütülen ince filmlerin mikro yapı analizleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yapıldı. Numunelerin yapısını oluşturan büyük boyutlu yapıların ve topakların daha küçük tanelerin istiflenmesi ile meydana geldiği, film kalınlığının artmasıyla tane boyutlarının değiştiği görüldü. Numunelerin kimyasal kompozisyonunu belirlemek amacıyla Enerji-Ayrımlı X-Işını Analizi (EDX) dedektörü kullanılarak alınan sonuçlara bakıldığında filmin başarılı bir şekilde büyütüldüğü görüldü. ZrO_2 ince film numunelerinin kristal yapı analizi, X-Işını Kırınım (XRD) tekniği kullanılarak incelendi. ZrO_2 -1 ve ZrO_2 -2 numunesinin kristal yapısının monoklinik, ZrO_2 -3 numunesinin ise baskın monoklinik faz ile beraber tetragonal faz gösterdiği belirlendi. Ayrıca numunelerin elektriksel özelliklerinin incelenmesi amacıyla alınan I-V ölçümlerine göre her üç numunenin idealite faktörü (n) ve engel yüksekliği (Φ_b) değerleri hesaplandı ve her üç numunenin de doğrultucu kontak (Schottky diyot) özelliği gösterdiği görüldü.

Anahtar Kelimeler: ZrO_2 ince filmler, Reaktif RF Sıçratma, Mikro yapı, Elektron mikroskopisi

SUMMARY

The Investigation of Microstructures of Zirconium Dioxide Thin Films Grown by Sputtering Technique

In this thesis, ZrO₂ thin films with different thicknesses (400 nm, 500 nm, 600 nm) were grown by Reactive RF magnetron sputtering technique, on n-type Silicon (100) substrate at 200 °C applying 125 W power rating. The micro structural analyses of thin films were done by Scanning Electron Microscope and it was observed that the films were grown successfully in the form of big grains formed by the accumulation of small particles. It was seen that the size of grains changed with the increase of film thickness. Energy-dispersive X-ray (EDX) spectroscopy was used to determine the chemical compositions of samples. The crystal structures of ZrO₂ samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD) technique. It was identified that the crystal structures of ZrO₂-1 and ZrO₂-2 samples were monoclinic but the crystal structure of ZrO₂-3 sample presented both monoclinic phase and tetragonal phase. In addition, according to I-V measurements, which were done to investigate the electrical properties of samples, ideality factor (n) and barrier height (Φ_b) of each samples were calculated and it was observed that the samples demonstrated (schottky diode) properties.

Key Words: ZrO₂ thin films, Reactive RF Sputtering, Microstructure, Electron microscopy

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1.	Sıçratma işleminin şematik gösterimi	9
Şekil 2.2.	Sıçratma işlemi ile ince filmlerin büyütülmesi.....	11
Şekil 2.3.	RF Sıçratma sisteminin şematik gösterimi	11
Şekil 2.4.	Reaktif RF Sıçratma sisteminin şematik gösterimi	13
Şekil 2.5.	Film oluşumunun üç temel modeli	15
Şekil 2.6.	ZrO ₂ 'in monoklinik faz Yapısı	19
Şekil 2.7.	ZrO ₂ 'in tetragonal faz yapısı	19
Şekil 2.8.	ZrO ₂ 'in kübik faz yapısı	20
Şekil 2.9.	Bragg saçılması.....	22
Şekil 2.10.	SEM'in şematik gösterimi	23
Şekil 2.11.	Elektron demetinin numune ile etkileşmesi sonucu oluşan sinyaller	24
Şekil 2.12.	a)Metal-yarıiletken kontak şeması b) Schottky kontak için Akım-Voltaj eğrisi	26
Şekil 2.13.	a)Metal-yarıiletken kontak şeması b) Omik kontak için Akım-Voltaj eğrisi	26
Şekil 2.14.	Metal ve n tipi yarıiletkenin kontak yapılmadan önceki enerji band diagramı	27
Şekil 2.15.	Metal ve n tipi yarıiletkenin kontak yapıldıktan sonraki enerji band diagramı	28
Şekil 2.16.	İdeal olmayan MIS ve MOS yapısında bulunan enerji durumları ve yükleri.....	33
Şekil 2.17.	İdeal bir metal-yarıiletken kontakta elde edilen I-V eğrisi.....	33
Şekil 3.1.	İnce film büyütme sistemi	34
Şekil 3.2.	Omik kontak oluşturulmasında kullanılan paslanmaz çelik maske.....	36
Şekil 3.3.	Doğrultucu kontak oluşturulmasında kullanılan 2 mm çaplı deliklere sahip paslanmaz çelik maske	36
Şekil 3.4.	Kontak yapılan Au/ZrO ₂ /n-Si yapısının şematik gösterimi.....	37
Şekil 3.5.	JEOL JSM-7001F Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	38
Şekil 3.6.	Rigaku SmartLab X-Ray Diffractometer (XRD) cihazı.....	38
Şekil 3.7.	Keithley 4200 I-V Ölçüm cihazı	39
Şekil 4.1.	ZrO ₂ -1 numunesinin genel yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü.....	40
Şekil 4.2.	Şekil 4.1'de gösterilen yüzeyin tamamından alınan EDX spektrumu.....	41
Şekil 4.3.	ZrO ₂ -1 numunesinden yüksek büyütmede alınan ve tane yapılarını gösteren SEM görüntüsü.....	42

Şekil 4.4.	Şekil 4.3'te gösterilen bölgenin detaylı SEM görüntüsü	43
Şekil 4.5.	Şekil 4.4'te gösterilen film yüzeyinin (a) 1, (b) 2, (c) 3 olarak işaretlenen noktalarından alınan EDX spektrumları	44
Şekil 4.6.	Şekil 4.4'te gösterilen bölgenin detaylı SEM görüntüsü	45
Şekil 4.7.	ZrO ₂ -1 numunesinin farklı bir yüzey bölgesinden alınan SEM görüntüsü	46
Şekil 4.8.	Şekil 4.7'de gösterilen yüzeyin tamamından alınan EDX spektrumu	46
Şekil 4.9.	ZrO ₂ -1 numunesinden yüksek büyütmede alınan ve tane yapılarını gösteren SEM görüntüsü	47
Şekil 4.10.	Şekil 4.9'da gösterilen bölgenin detaylı SEM görüntüsü	48
Şekil 4.11.	Şekil 4.9'da gösterilen film yüzeyinin (a) 1, (b) 2, (c) 3 olarak işaretlenen noktalarından alınan EDX spektrumları	49
Şekil 4.12.	Şekil 4.10'da gösterilen bölgenin detaylı SEM görüntüsü	50
Şekil 4.13.	ZrO ₂ -2 numunesinin genel yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü	51
Şekil 4.14.	Şekil 4.13'te gösterilen yüzeyin tamamından alınan EDX spektrumu	52
Şekil 4.15.	ZrO ₂ -2 numunesinden yüksek büyütmede alınan ve tane yapılarını gösteren SEM görüntüsü	53
Şekil 4.16.	Şekil 4.15'te gösterilen bölgenin detaylı SEM görüntüsü	54
Şekil 4.17.	Şekil 4.16'da gösterilen film yüzeyinin (a) 1, (b) 2, (c) 3 olarak işaretlenen noktalarından alınan EDX spektrumları	55
Şekil 4.18.	Şekil 4.16'da gösterilen bölgenin detaylı SEM görüntüsü	56
Şekil 4.19.	ZrO ₂ -2 numunesinin farklı bir yüzey bölgesinden alınan SEM görüntüsü	57
Şekil 4.20.	Şekil 4.19'da gösterilen yüzeyin tamamından alınan EDX spektrumu	58
Şekil 4.21.	ZrO ₂ -2 numunesinden yüksek büyütmede alınan ve tane yapılarını gösteren SEM görüntüsü	59
Şekil 4.22.	Şekil 4.21'de gösterilen bölgenin detaylı SEM görüntüsü	60
Şekil 4.23.	Şekil 4.22'de gösterilen film yüzeyinin (a) 1, (b) 2, (c) 3 olarak işaretlenen noktalarından alınan EDX spektrumları	61
Şekil 4.24.	Şekil 4.22'de gösterilen bölgenin detaylı SEM görüntüsü	62
Şekil 4.25.	ZrO ₂ -3 numunesinin genel yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü	63
Şekil 4.26.	Şekil 4.25'te gösterilen yüzeyin tamamından alınan EDX spektrumu	64
Şekil 4.27.	ZrO ₂ -3 numunesinden yüksek büyütmede alınan ve tane yapılarını gösteren SEM görüntüsü	65
Şekil 4.28.	Şekil 4.27'de gösterilen bölgenin detaylı SEM görüntüsü	66
Şekil 4.29.	Şekil 4.28'de gösterilen film yüzeyinin (a) 1, (b) 2, (c) 3 olarak işaretlenen noktalarından alınan EDX spektrumları	67
Şekil 4.30.	Şekil 4.28'de gösterilen bölgenin detaylı SEM görüntüsü	68

Şekil 4.31. ZrO ₂ -3 numunesinin farklı bir yüzey bölgesinden alınan SEM görüntüsü	69
Şekil 4.32. Şekil 4.31’de gösterilen yüzeyin tamamından alınan EDX spektrumu	69
Şekil 4.33. ZrO ₂ -3 numunesinden yüksek büyütmede alınan ve tane yapılarını gösteren SEM görüntüsü.....	70
Şekil 4.34. Şekil 4.33’te gösterilen bölgenin detaylı SEM görüntüsü	71
Şekil 4.35. Şekil 4.34’te gösterilen film yüzeyinin (a) 1, (b) 2, (c) 3 olarak işaretlenen noktalarından alınan EDX spektrumları.....	72
Şekil 4.36. Şekil 4.34’te gösterilen bölgenin detaylı SEM görüntüsü	73
Şekil 4.37. ZrO ₂ -1 numunesinin X-ışını difraksiyon spektrumu	75
Şekil 4.38. ZrO ₂ -2 numunesinin X-ışını difraksiyon spektrumu	76
Şekil 4.39. ZrO ₂ -3 numunesinin X-ışını difraksiyon spektrumu	76
Şekil 4.40. ZrO ₂ numunelerinin X-ışını spektrumları.....	77
Şekil 4.41. Au/ZrO ₂ -1/n-Si yapısının I-V grafiği	78
Şekil 4.42. Au/ZrO ₂ -2/n-Si yapısının I-V grafiği	78
Şekil 4.43. Au/ZrO ₂ -3/n-Si yapısının I-V grafiği	79
Şekil 4.44. Au/ZrO ₂ -1/n-Si yapısının <i>ln</i> I-V grafiği	80
Şekil 4.45. Au/ZrO ₂ -2/n-Si yapısının <i>ln</i> I-V grafiği	81
Şekil 4.46. Au/ZrO ₂ -3/n-Si yapısının <i>ln</i> I-V grafiği	82

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1.	Buhar fazdan yapılan kaplamalar	7
Tablo 2.2.	ZrO ₂ 'in kristal yapıları ve faz geçiş sıcaklıkları.....	18
Tablo 3.1.	ZrO ₂ ince film numunelerinin büyütme parametreleri	35
Tablo 4.1.	Şekil 4.2'deki EDX spektrumunun sonuçları.....	41
Tablo 4.2.	Şekil 4.5'te gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları	45
Tablo 4.3.	Şekil 4.8'deki EDX spektrumunun sonuçları.....	47
Tablo 4.4.	Şekil 4.11'de gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları.....	50
Tablo 4.5.	Şekil 4.14'teki EDX spektrumunun sonuçları.....	52
Tablo 4.6.	Şekil 4.14'te gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları	56
Tablo 4.7.	Şekil 4.20'deki EDX spektrumunun sonuçları.....	58
Tablo 4.8.	Şekil 4.23'te gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları	62
Tablo 4.9.	Şekil 4.26'deki EDX spektrumunun sonuçları.....	64
Tablo 4.10.	Şekil 4.24'te gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları	68
Tablo 4.11.	Şekil 4.32'deki EDX spektrumunun sonuçları.....	70
Tablo 4.12.	Şekil 4.35'te gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları	73
Tablo 4.13.	Au/ZrO ₂ /n-Si yapıları için hesaplanan parametreler	80

SEMBOLLER LİSTESİ

a, b, c	: Örgü parametreleri
Ar	: Argon
Au	: Altın
Å	: Angström
d	: Düzlemler arası mesafe
E_f	: Fermi Enerjisi
eV	: Elektron Volt
Φ_B	: Schottky engel yüksekliği
Φ_m	: Metalin iş fonksiyonu
Φ_s	: Yarıiletkenin iş fonksiyonu
I₀	: Doyma Akım
kV	: Kilovolt
λ	: Dalga boyu
n	: Kırınım mertebesi (Bragg yassı için)
n	: İdealite faktörü (Schottky diyotları için)
Si	: Silisyum
T	: Sıcaklık
V_k	: Kırılma Voltajı
μm	: Mikron Metre
θ	: Gelen ışınlarla düzlem arasındaki açı
2θ	: Difraksiyon Açısı

KISALTMALAR LİSTESİ

SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDX	: Enerji-Ayırımı X-Işını Spektrometresi
FBB	: Fiziksel Buhar Biriktirme
KBB	: Kimyasal Buhar Biriktirme
MS	: Metal-yarıiletken
XRD	: X-Işını Kırınımı
ZrO₂	: Zirkonyum Dioksit
m-faz	: Monoklinik Faz
t-faz	: Tetragonal Faz
c-faz	: Kübik Faz
RF	: Radyo Frekansı
I-V	: Akım-Voltaj
TE	: Termoiyonik Emisyon

1. GİRİŞ

Teknoloji ve mühendislik uygulamalarındaki gelişmeler, malzemelerin yüzey özelliklerini değiştirme ve malzemelerin yeni özelliklerini ortaya çıkarma çalışmalarını her geçen gün daha önemli hale getirmiştir. Malzemelerin yüzey özelliklerini değiştirmek amacıyla yapılan işlemler, onlara bir yandan yeni özellikler kazandırırken diğer yandan da malzeme israfını önleyerek ülke ekonomisine katkıda bulunmaktadır. Malzemede olması istenen özellikleri sağlamak için, farklı malzemelerde bulunan özelliklerin bir arada tek bir malzemede bulunması, hem daha pratik hem de daha az maliyetli olmaktadır. Yüzey özelliklerini geliştirme yöntemlerinden birisi olan kaplama uygulamaları özellikle 90'lı yıllardan sonra daha yaygın kullanılmaya başlanmış ve önem kazanmıştır. Malzemelerin yüzey özelliklerini geliştirmek için kullanılan en önemli kaplama yöntemi, ince film kaplama metodudur. İnce film kaplamalar, malzemelere yeni özellikler kazandırmak ve malzemenin ömrünü uzatmak açısından bilim ve teknolojiye çok önemli bir yere sahiptir. Bu kaplamalar sayesinde, malzemede istenen özelliklerin sağlanması için malzemenin tümünün modifiye edilmesi yerine sadece yüzey özelliklerinin geliştirilmesi daha uygulanabilir hale gelmiştir. Yüksek verimin sağlandığı ince film kaplamalar, yapıldığı tekniklere göre yüzey özelliklerini isteğe göre değiştirme imkanı sunmaktadır. Büyütme teknikleri ve şartları değiştirilerek yapılan çalışmalar, özellikle de yarıiletken endüstrisi için çok önemli bir hale gelmiştir. İnce filmler, geniş kullanım ve uygulama alanlarına sahip olmaları sebebiyle de ayrıca dekoratif, optik, manyetik, elektriksel, ısısal, kimyasal ve korozyon ile oksidasyondan korunma amaçlı kaplamalarda kullanılmakla beraber günümüz teknolojisinde son derece önemli bir yere sahiptir.

Bir altyapı malzeme yüzeyinde biriktirme, sıçratma ya da farklı yöntemlerle elde edilen ince filmler, başta Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) (Physical Vapor Deposition (PVD)) ve Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB) (Chemical Vapor Deposition (CVD)) olmak üzere birçok yöntemle hazırlanabilir. KBB yönteminde kaplama malzemesi olarak gaz halindeki bileşikler kullanılırken, FBB yönteminde ise kaplama malzemelerinden en az biri, katı bir kaynaktan buharlaştırılır veya atomize edilir [1]. Metot seçiminde fiziksel, kimyasal ve ekonomik özellikler önemlidir. FBB yöntemi, KBB yöntemine göre daha düşük sıcaklıklarda uygulanabilmektedir. Böylece KBB işlemlerindeki altyapı özelliklerini olumsuz yönde etkileyen yüksek sıcaklık etkisi ortadan kaldırılmış olur. Bu çalışmada,

düşük biriktirme sıcaklığı ve geniş kaplama seçenekleriyle avantaj sağlayan FBB yöntemi kullanılmıştır.

FBB işlemleri, ince film büyütme işlemleri olarak da bilinir. Atomik mertebede bir büyütme işlemi olan FBB; malzemenin katı bir hedef malzemeden buharlaştırılarak atom veya molekül formunda, vakum ya da plazma ortamında taban malzemeye taşınması ve bu malzeme üzerinde yoğunlaşarak birikmesi işlemidir [2]. FBB işlemleri, genellikle kalınlığı birkaç nanometre ile birkaç bin nanometre arasında olan filmleri büyütmek için kullanılır [3]. FBB yöntemleri 1800'lü yıllardan beri bilinmesine rağmen özellikle son 50 yıldır endüstride kullanılmaya başlanmıştır. FBB işlemleri, buharlaştırma ve sıçratma tekniği olmak üzere iki grupta gerçekleşir. Bu tekniklerde amaç, atomların hedef malzemeden taban malzemeye kontrollü olarak taşınmasıdır. Hedef malzemeden taşınan bu atomlar taban malzeme üzerinde, atomik mertebede film oluşumunu ve büyümesini sağlarlar. Buharlaştırma tekniğinde, atomlar hedef malzemeden termal olarak ayrılırken, sıçratma tekniğinde ise gaz halindeki iyonların katı bir hedefe çarpması sonucu atomlar yerlerinden sökülürler [4].

Sıçratma tekniği, birçok uygulama alanına sahiptir. Özellikle endüstriyel ve akademik alanda çok çeşitli amaçlar için kullanılan bir tekniktir. Son yıllarda yüzey temizleme ve aşındırmasında, ince film biriktirmede, yüzey analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Sıçratma tekniğinde, katı bir malzeme yüksek enerjili iyonlarla (genellikle Argon) bombardıman edilir. Böylece bu malzemeden koparılan atom veya moleküller bir başka malzeme üzerine biriktirilerek kaplama oluşturulur [5]. Sıçratma tekniği ısısal olmayan bir buharlaşma işlemi olmakla beraber hedef metalin özelliklerinden bağımsız olarak gelişen bir süreçtir. Bundan dolayı da inorganik ve katı formdaki bütün malzemelere uygulanabilen bir tekniktir.

Yüksek erime noktasına ve yüksek korozyon direncine sahip olması, yüksek dielektrik sabiti ve mükemmel bir yalıtım özelliğinin olması, kimyasal etkilere karşı yüksek kararlılık göstermesi [6-8] sebebiyle Zirkonyum Dioksit (ZrO_2) ince filmler araştırmacıların dikkatini çekmiş ve çok sayıda çalışmanın yapılmasında elverişli olmuştur. Literatürde ZrO_2 ince filmlerin büyütülmesi ve mikro yapılarının incelenmesi için çeşitli yöntem ve tekniklerin kullanıldığı görülmektedir. Bunlar, Sıçratma Tekniği (Sputtering) [9, 10], Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi (CVD) [11, 12], Atomik Katman Depolama Yöntemi (ALD) [13, 14], Molekül Demet Epitaksi Tekniği (MBE) [15, 16], Katodik-ark Biriktirme Yöntemi [17, 18], Sol-gel Metodu [19, 20] ile yapılan çalışmalardan bazılarıdır.

Zhao ve arkadaşları [21], farklı kalınlıklara sahip ZrO_2 ince filmleri RF Magnetron Sıçratma yöntemini kullanarak Si(100) yapısı üzerine büyötmüşür. Filmin ilk aşamalarının kararlı monoklinik faza sahip olduğunu ve tercihli bir yönelim gösterdiğini, belli bir kalınlıktan sonra kristal yapının tetragonal faza dönüştüğünü ve film kalınlığının artmasıyla tane boyutunun arttığını gözlemlemişlerdir.

Sprio ve arkadaşları [22], üç farklı ZrO_2 ince filmi RF Magnetron Sıçratma tekniğı ile Alüminyum yüzeyler üzerine büyöüp, mikro yapısını incelediklerinde; büyöülen filmlerde kalınlığın artmasıyla kristal yapının da değıştiğini, başlangıçta monoklinik olan kristal fazın hem monoklinik hem de tetragonal fazla beraber göröldüğünü, filmin yüzeyinin ise sütunlu bir yapı gösterdiğini ortaya koymuşlardır.

Gao ve arkadaşları [23], farklı RF gücü ve altyapı-hedef mesafesi kullanarak ZrO_2 ince filmleri RF Reaktif Sıçratma tekniğıyle hazırlamışlar ve hazırladıkları filmlerin baskın monoklinik fazla beraber tetragonal faza sahip olduğunu, tüm filmlerin rastgele bir yönelim gösterdiğini, alt tabaka-hedef arasındaki mesafenin azalmasıyla ve RF güç miktarının artmasıyla kristal boyutunun arttığını belirtmişlerdir.

Goedicke ve arkadaşları [24], 100-150 nm kalınlıklara sahip ZrO_2 ince filmleri Reaktif Darbeli Magnetron Sıçratma tekniğıyle büyöüp, mikro yapılarını incelemişler ve püskürtme basıncının artmasıyla yüzey pürüzlölüğünün arttığını, düşük sıcaklıklarda monoklinik fazın, yüksek sıcaklıklarda ise kübik fazın gerçekleştiğini görmüşlerdir.

Amor ve arkadaşları [25], ZrO_2 ince filmleri RF Magnetron Sıçratma tekniğı ile cam ve PET yüzeyler üzerine biriktirmiş ve filmin mikro yapılarında püskürtme parametrelerinin (Oksijen'in kısmi basıncı, toplam basınç, RF gücü) etkisini incelemişlerdir. Püskürtme parametrelerinin filmin özelliklerini önemli ölçüde etkilediğini, RF gücü ve toplam basıncın azalmasıyla filmin kristalizasyonunun arttığını gözlemlemişlerdir.

Ma ve arkadaşları [26], ZrO_2 ince filmleri Reaktif RF Magnetron Sıçratma tekniğı ile Si (100) altyapı üzerine büyötmüşler ve farklı Oksijen'in kısmi basıncının filmin mikro yapısı üzerine olan etkisini incelemişlerdir. Filmin yüzey pürüzlölüğünün, Oksijenin kısmi basıncının artmasıyla nerdeyse doğrusal bir şekilde arttığını gözlemlemişlerdir.

Pamu ve arkadaşları [27], DC Magnetron Sıçratma tekniğı ile cam yüzeyler üzerine ZrO_2 ince filmleri büyöüp mikro yapılarını incelemişlerdir. Kimyasal bir ısı işlem uygulanmadan önce amorf yapı sergileyen filmin, ısı işleminden sonra kristal yapının,

monoklinik ve belli bir sıcaklık derecesinden sonra da tetragonal ve kübik faza geçtiğini, yüzey morfolojisinin kare şeklinde ve gözenekli bir yapıya sahip olduğunu görmüşlerdir.

Bu çalışmanın amacı, Reaktif RF Magnetron Sıçratma tekniği ile, n-tipi Si (100) alt yapılar üzerine büyütülen, 400 nm (ZrO_2 -1), 500 nm (ZrO_2 -2) ve 600 nm (ZrO_2 -3) kalınlıklara sahip ZrO_2 ince filmlerin mikro yapılarını, Elektron Mikroskopi Tekniği, X-Işını Kırınım Tekniği ve Akım-Voltaj ölçümlerini kullanarak incelemektir.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1. İnce Film Teknolojisi

Genel olarak ince film, hedef malzeme atomlarının altyapı üzerinde biriktirilmesiyle oluşturulan ve kalınlığı 1 nm ile 1 µm arasında değişen malzemelere denir. İnce film, kaplama parçacıkları olan atomların ya da moleküllerin, kaplanacak olan yüzeye vakum ortamında tek tek dizilmesi ile hazırlanmaktadır [28].

Kaplama tekniği ve yöntemlerindeki farklılıklar, hacimli malzemelerde bulunmayan birçok özelliği ince filmlerde ortaya çıkarmaktadır. Bu farklılıklar sayesinde ince film malzemeler, hacimli malzemelere göre daha üstün özelliklere sahip olmaktadır. İnce film malzemelerde olup hacimli malzemelerde olmayan üstünlükleri şöyle sıralayabiliriz:

- Hacimli malzemelere göre daha saf malzeme elde edilebilmesi,
- Klasik laboratuvar şartlarında elde edilemeyecek seviyede küçük geometrilerin üç boyutta oluşturulabilmesi,
- Ardışık işlemlere imkân vermesi ki, böylece çok katmanlı ve değişik özelliklerde film elde edilebilmesi,
- Kalınlık, kristal yönelimi ve çok katmanlı yapılardan kaynaklanan kuantum boyut etkileri ve bu etkilerin kontrol edilebilmesi,
- Atomik büyütme vasıtasıyla filme has malzeme özelliklerinin elde edilebilmesi ve bu özelliklerin kontrol edilebilmesi,
- Kaliteli malzemelerden tasarruf sağlanıp, malzeme israfının önlenmesi,
- Hızlı, kolay kullanılabilir, endüstriyel ve ekonomik bir teknoloji olması [29, 30].

İnce filmler, kristal yapının fiziksel özellikleri ve bunlar arasındaki ilişkinin araştırılmasında kullanıldığından, günümüzde teknolojik ve bilimsel çalışmalarda önemli bir yere sahiptir. İnce filmler, hacimli malzemelerin yüzeyine kaplandığında bu malzemelerin tek başlarına sağlayamadıkları birçok özellik nedeniyle optik, elektronik, manyetik, kimyasal ve mekanik alanları ilgilendiren endüstrilerde ileri teknoloji malzemeleri olarak kullanılmaktadırlar [31]. Bununla birlikte çok katmanlı üretildiklerinde hacim özelliklerinden tamamen farklı bir şekilde, yeni malzemeler gibi davrandıklarından elektronik devre elemanları olarak da kullanılabilirler. İnce film teknolojisinin en büyük uygulama alanı yarıiletken endüstrisidir. Transistörler, entegre devreler, ışık yayan diyotlar

(LED), ekranlar, lazerler, koruyucu tabakalar, girişim filtreleri, kamera lensleri, bu teknoloji ile yapılmaktadır. Güneş pilleri, gece görüş dürbünleri gibi optik aygıtlar ve araçlar da bu teknolojinin ürünleridir. Optik ve manyetik kayıt cihazları, fiziksel ve kimyasal aşınmaya dirençli sert ve dekoratif kaplamalar da ince film teknolojisinin en yaygın kullanım alanları arasındadır [30].

İnce filmler, malzemenin sadece çok ince bir katmanının kullanılmasıyla elde edilip, buna rağmen hala malzemenin özelliklerini taşıyabilmesi ve ayrıca daha pek çok yeni özellik (optik, manyetik, mekanik, elektriksel) kazanması nedeniyle ekonomik olarak da büyük bir avantaja sahiptir.

İnce film teknolojisinin gelişimi, çok geniş bir uygulama alanına sahip malzemelerin daha kolay ve daha ekonomik elde edilmesine imkân tanır. Bu sebeple ince film malzemelerin yapılarının ve işleyişlerinin araştırılması, hem günümüz hem de gelecek teknoloji ve uygulamaları açısından önemli bir konu haline gelmiştir.

2.2. İnce Film Kaplama Yöntemleri

Günümüzde teknolojik ve bilimsel araştırmalarda önemli bir yere sahip olan ince film kaplamalar, yüzyılı aşkın süredir bilinmekle beraber özellikle 90'lı yıllardan sonra daha çok kullanılmaya başlanmıştır. 1852 yılında Bunsen, Kimyasal Reaksiyon yöntemiyle ve Grove ise "Glow Discharge Sputtering" yöntemi ile ince film elde etmişlerdir [32]. İnce filmler, araştırma laboratuvarlarında ve endüstriyel çalışmalarda buharla ve çözeltiyle elde etme yöntemleriyle hazırlanırlar. İnce film kaplamalar, genel olarak:

- Buhar fazdan yapılan kaplamalar,
- Sıvı fazdan yapılan kaplamalar,
- Ergimiş veya yarı ergimiş fazdan yapılan kaplamalar [33]

olmak üzere üç grupta toplanabilir. Kaplama yöntemleri içerisinde buhar fazdan yapılan kaplamalar daha yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bu kaplamalar Tablo 2.1.'de gösterildiği gibi iki grupta toplanmıştır. Bunlar:

- Kimyasal Buhar Biriktirme
- Fiziksel Buhar Biriktirme

Tablo 2.1. Buhar fazdan yapılan kaplamalar

Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)	Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)
Buharlaştırma	Termal CVD
Sıçratma	Plazma CVD
İyon Biriktirme	Kimyasal Çözücüde CVD
	Lazer CVD

2.2.1. Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi

FBB yöntemi, ince film üretiminde çok yaygın kullanıldığından dolayı araştırmacılar tarafından ince film büyütme işlemi olarak da adlandırılır. Bu yöntemle hem nanometre seviyesindeki ince filmler, hem de çok katmanlı filmler büyütülebilir. Aynı zamanda bu yöntem, hem alaşım hem de saf halde malzemelerin biriktirilmesine imkân tanır. FBB; malzemenin katı bir hedef malzemedan buharlaştırılarak atom veya molekül formunda, vakum ya da plazma ortamında kaplanacak yüzey üzerine biriktirilmesi esasına dayanmaktadır [32]. FBB yöntemini diğer kaplama yöntemlerinden daha kullanışlı hale getiren bazı avantajlar şunlardır;

- Biriktirme hız aralığının geniş olmasından dolayı, yüksek hızda üretim yapılabilir.
- Bu yöntemde çevre kirliliğine yol açan zehirli atıklar oluşmaz.
- Yüksek saflıkta birikim elde edilebilir.
- Kaplamalar mükemmel yapışma özelliğine sahiptirler.
- Neredeyse hemen her kaplama, her taban malzeme üzerine biriktirilebilir.
- Kullanılan altyapı özelliklerini olumsuz yönde etkileyen yüksek sıcaklık etkisi ortadan kaldırılmış, böylece daha düşük sıcaklıkların uygulanabilmesi sağlanmıştır [34].

FBB işlemi temel olarak üç adımda gerçekleşmektedir:

1. Buhar fazının oluşturulması: Kaplama malzemesi buharlaştırma veya sıçratma ile buhar faza geçirilmektedir.
2. Kaplanacak olan malzemenin hedeften altyapıya taşınması: Buhar fazdaki malzemenin, buharlaşma kaynağından kaplanacak olan yüzeye doğru taşınması, atomlar ve moleküller arasında çarpışma olmadan doğrusal bir yol izleyerek hedefe ulaşmasıyla gerçekleşmektedir.

3. Kaplanacak olan yüzey üzerinde film büyümesi: Film, çekirdeklenme ve büyüme işlemleri sonucunda kaplanacak olan yüzey üzerinde oluşmaktadır. Biriken filmlerin mikro yapısı, bu filmlerin iyonlar yardımıyla bombardıman edilmesiyle değiştirilebilmektedir [32].

FBF yönteminin geniş bir uygulama alanı vardır. Bunlar sıralanacak olursa; tribolojik uygulamalar için; kesici takımlar, kalıplar ve korozyona karşı dirençli olan makine parçalarında, elektriksel uygulamalar için; yarı iletken parçalar, entegre devreleri, kapasitörler ve güneş pillerinde, optik uygulamalar için; lazer optikler, aynalar ve projektör yansıtıcılarında, dekoratif amaçlı; takılar, gözlük çerçeveleri ve oyuncaklarda, kimyasal uygulamalar için; gaz türbin motorları ve korozyona karşı dirençli olması arzu edilen parçalarda geniş bir kullanım alanına sahiptir [34].

FBF yöntemi, buharlaştırma ve sıçratma tekniği olmak üzere iki farklı şekilde meydana gelir. Buharlaştırma tekniği; atomların termal bir ısı kaynağı kullanılarak buhar haline getirilip kaplama malzemesinden koparıldığı bir tekniktir. Sıçratma tekniği ise gaz halindeki iyonların katı bir hedefe çarpıp atom sökme olayıdır [35].

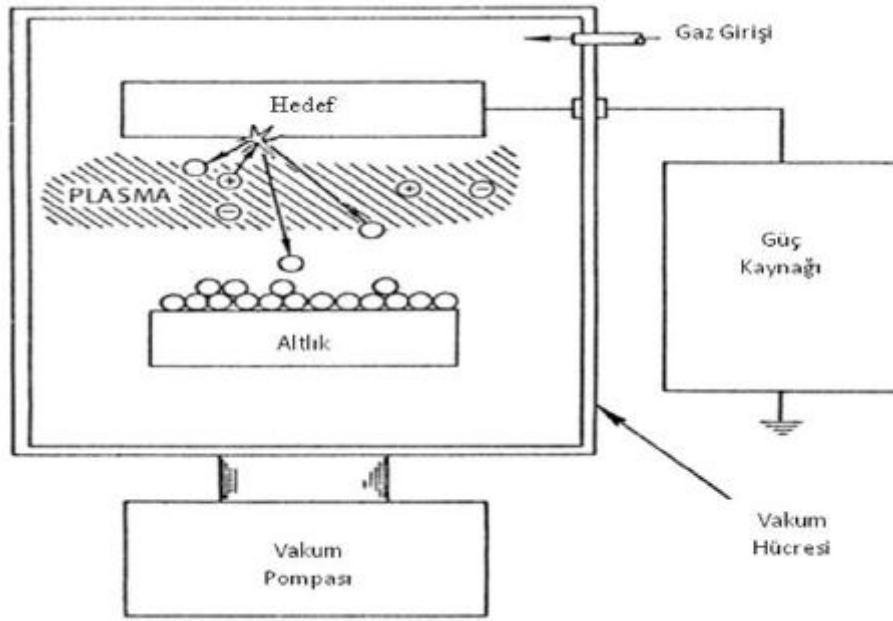
2.2.1.1. Sıçratma Tekniği

Sıçratma tekniği, uygulaması çok eskilere dayanan ve bilinen en eski ince film biriktirme yöntemidir. İlk defa 1852 yılında Grove tarafından DC parlama deşarjı (Direct Current Glow Discharge) sırasında gözlemlenmiştir [31]. Sıçratma tekniğinin bir çok yaygın uygulama alanı vardır. Periyodik tabloda yer alan elementlerin büyük kısmı bu teknik sayesinde bir altyapı malzeme üzerine biriktirilebilmektedir. Yaygın bir teknik olmasının sebebi, bu tekniğin kullanılmasının kolay ve sade olması, düşük sıcaklıklarda film biriktirmeye uygun olması, parametrelerin değişimindeki esneklik ve biriktirilen filmlerin hedef malzeme ile aynı kompozisyona sahip olma eğilimi göstermesidir.

Sıçratma tekniği, buharlaştırma tekniğine göre daha hızlı ve pratik olduğu için yarıiletken, fotovoltaik ve otomotiv endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra yüksek binaların dışında kullanılan ayna görünümlü camların üretiminde ve diğer dekoratif, optik cam gibi özel üretimlerde de kullanılan bir tekniktir [32]. Ayrıca bu teknik, kesici takımlar ve makine parçalarında aşınmaya dayanıklı yüksek kaplamalar yapmak için de kullanılmaktadır.

Sıçratma tekniği genel olarak, katı bir yüzeyden atomları mekanik olarak söküp koparma işlemidir. Atomik boyutlardaki yüksek enerjili parçacıkların yüzey bombardımanı

sonucu momentum transferi ile katı yüzeyden malzemenin sökülerek fırlatılmasını kapsar. Sıçratma tekniği, ısısal olmayan bir buharlaşma işlemidir. Bu teknikte genellikle Argon (Ar) gazı kullanılır ve bu işlem her zaman vakum ortamında gerçekleştirilir. Hedef olarak isimlendirilen kaplama malzemesi ve altyapı olarak isimlendirilen taban malzemesi bu vakum içersine yerleştirilir [36]. Bombardıman amacıyla ağır bir inert gaz (Ar) kullanılır. Vakum odası istenilen basınç düzeyine geldiğinde, vakum odasına Ar gazı pompalanır. Vakum odası içersindeki serbest elektronlar, elektrik alan tarafından hızlandırılıp Ar atomlarıyla çarpışırlar. Böylece uyarılan Ar atomları, hedefe doğru yönlendirilerek nötral atomları ve ikincil elektronları koparırlar. Koparılan bu atomlar, hedefin karşısında bulunan altyapı üzerine yerleşip ince filmi oluştururlar [37, 38]. Sıçratma tekniğinin genel şeması Şekil 2.1.'de gösterilmiştir.

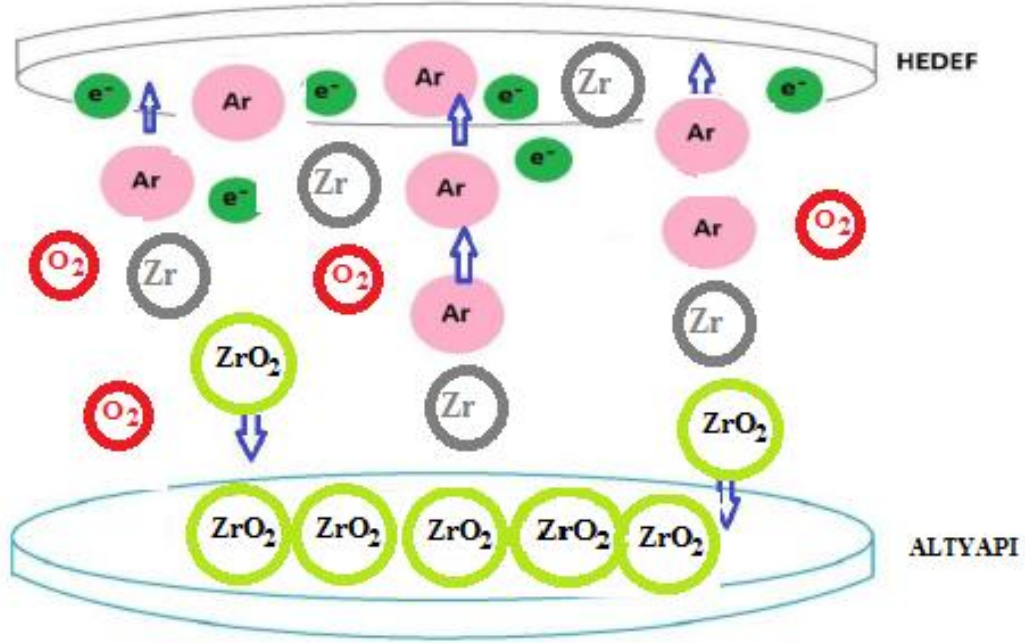


Şekil 2.1. Sıçratma işleminin şematik gösterimi [32].

Sıçratma işlemini Şekil 2.2'de gösterildiği gibi, basit bir şekilde sıralayacak olursak;

- Yüksek enerjili parçacıkların (hız kazandırılmış iyon, atom, elektron vb. parçacıklar) oluşması,
- Bu parçacıkların kinetik enerji kazanmalarından dolayı hedefe doğru yönelmeleri ve hedefe çarpmaları,
- Bu sayede nötral atomların hedeften sökülmesi,

- Sökülen atomların altyapı üzerine yönelmesi ve altyapı üzerine yapışarak film oluşturmaları.



Şekil 2.2. Sıçratma işlemi ile ince filmlerin büyütülmesi

Sıçratma tekniğinin önemli parametrelerinden biri de hedef atomlarının sıçratma miktarının bir ölçüsü olan sıçratma verimidir. Sıçratma verimini, hedeften kopan parçacık sayısı ile hedefe çarpan parçacık sayısının oranı belirler. Sıçratma verimi, hedef ve bombardıman malzemesinin cinsine, enerjisine ve geliş açısına bağlıdır [35].

Sıçratma tekniği, hedef metalin özelliklerinden bağımsız olarak gelişen bir süreç olduğundan dolayı en büyük avantajı; farklı buhar basınçlarına ve farklı buhar hızlarına sahip alaşımların, bileşimleri değişmeksizin başarılı bir şekilde büyütülmesidir [39]. Ancak diğer yandan, oluşan ikincil elektronlar nedeniyle birikme hızının ve plazma içindeki iyonlaşma etkisinin düşük olması, altyapı sıcaklığının yükselmesi, kaplama kalınlığının sınırlı olması sistemin dezavantajı sayılabilir. Ayrıca Buharlaştırma tekniğine göre daha maliyetlidir. Çünkü, Sıçratma tekniğinde elektrik tüketimi daha fazladır.

Literatürde birçok Sıçratma tekniği bulunmaktadır. Radyo Frekans (RF) Sıçratma, Doğru Akım (DC) Sıçratma ve Reaktif Magnetron Sıçratma teknikleri bunlardan bazılarıdır. Sıçratma işlemi kullanılan güç kaynağının cinsine, hedef malzemeye ve istenen

RF Sıçratma sistemi, Şekil 2.3.'de gösterildiği gibi; vakum odası, vakum pompası, RF güç kaynağı ve eşleştirme ünitesi olmak üzere dört kısımdan oluşmaktadır. Vakum pompası, vakum odasındaki vakumu düşük basınç değerlerine çekmek için kullanılır. Düşük basınçta çalışılmasının nedeni, vakum odasını ortamdaki diğer gazlardan temizlemek ve iyonize olmuş parçacıkların ortalama serbest yolunu arttırarak yüksek enerjili çarpışmalar elde etmektir. Bu sayede plazma oluşturmak istenen malzemenin saflığı ve kalitesi arttırılabilir [40]. Vakum odası istenilen basınç değerine geldiğinde vakum odasına bir soygaz pompalanır. RF güç kaynağı ile elektromanyetik dalgalar oluşturulur. Bu dalgalar eşleştirme ünitesi sayesinde vakum odası içinde titreşim frekansı oluştururlar. Oluşan titreşim frekansı ile vakum odası içindeki soygazın plazması oluşur. Böylece soygaz atomları iyonize olur ve hedefi bombardıman ederek, hedeften nötral atomların saçılmasını sağlar. Saçılan bu atomlar birikerek altyapıya doğru yönelip ince film oluştururlar [41].

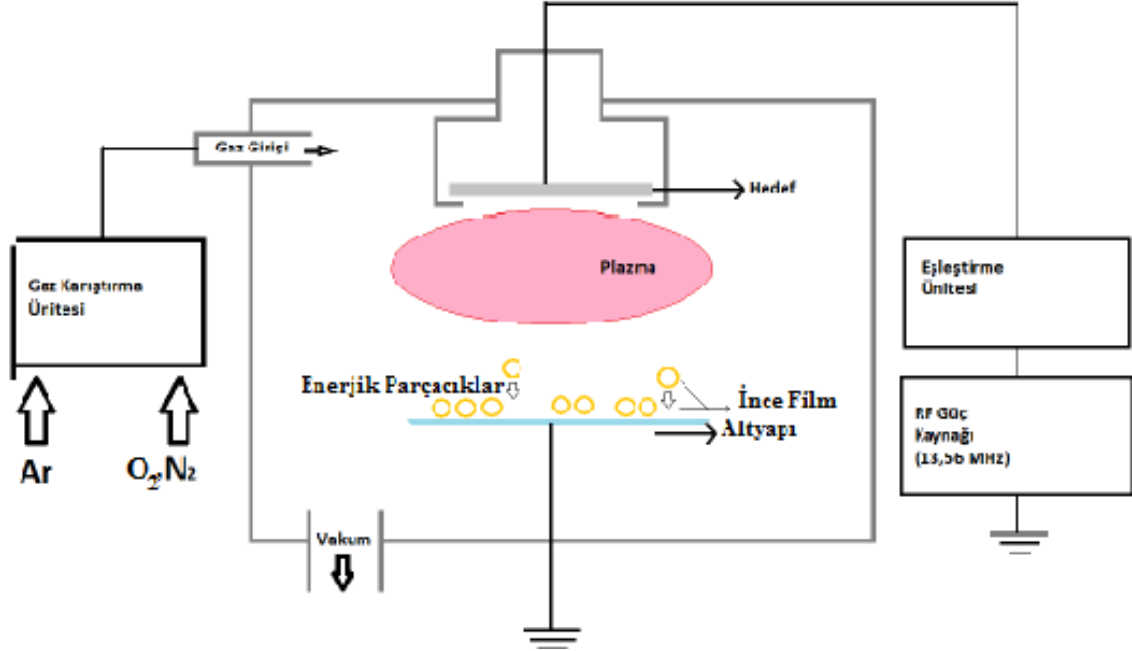
2.2.1.1.2. Reaktif RF Magnetron Sıçratma Tekniği

Reaktif RF Magnetron Sıçratma tekniğinin temelinde, RF güç kaynağı kullanılması ve plazma oluşturacak olan gaza, reaksiyona girecek olan başka bir gazın eşlik etmesi durumu vardır. Buna ek olarak da elektrotlar arasındaki pozitif iyon sayısını arttırmak için, katodun arka kısmında mıknatıs kullanılır. Reaktif sıçratma için, inert bir gaz (Ar) ile beraber reaktif bir gaz (O_2 , N_2 gibi) vakum ortamına gönderilir. Bu reaktif gaz ile hedef malzeme etkileşerek hedef malzemenin kimyasal yapısından farklı bir kimyasal yapıya sahip kompozit yapı oluşur. Bu kompozit yapıdaki malzeme, altyapı üzerine giderek ince film halinde kaplanır. Sıçratma tekniğini daha verimli hale getirebilmek için hedef malzemenin altına konumlandırılmış mıknatıslardan faydalanmak mümkündür.

Bu sistemde, film tabakası oluşturması istenilen bileşenlerden en az bir tanesi biriktirme hücrelerine gaz fazında girer. Bu tez çalışmasında ise Oksijen (O_2) reaktif gaz olarak kullanılmış olup, Zirkonyum (Zr) sıçratma ile ZrO_2 ince filmler elde edilmiştir.

Reaktif RF Sıçratma sisteminin genel şeması Şekil 2.4'de gösterildiği gibi; vakum odası, vakum pompası, RF güç kaynağı, eşleştirme ünitesi, hedef malzeme ve gaz karıştırıcı bölümlerinden oluşmaktadır. Vakum pompası, vakum odasındaki basınç değerini düşürmek için kullanılır. RF güç kaynağı ile elektromanyetik dalgalar, eşleştirme ünitesi

sayesinde vakum odası içerisinde titreşim frekansı oluşturarak hedef malzemenin iyonize olmasını sağlar. Frekansın yüksek olması plazma deşarjını sürekli hale getirir [40].



Şekil 2.4. Reaktif RF Sıçratma sisteminin şematik gösterimi [42].

Reaktif RF Magnetron Sıçratma işlemi, yeni kompozit yapılar oluşturmak adına kullanışlı bir tekniktir. Hazırlanması basit olan, metalik hedef malzemelerden film tabakaları halinde çok sayıda kompleks bileşik biriktirme imkanına sahip bir tekniktir. Yine bu sistemde doğru akımla çalışarak yalıtkan filmler büyötmek mümkündür. Ayrıca, reaktif gazın oranı değiştirilerek değişik bileşimlere sahip filmler de büyötülebilir. Özellikle ısıya duyarlı numuneler için bu yöntem çok avantajlıdır. Çünkü hedeften kopan elektronların altyapıya varması manyetik alan sayesinde engellendiğinden, altyapı üzerindeki filmin ısınması da belli bir seviyeye kadar önlenmiş olur.

2.3. Film Oluşumu

İnce filmler, çekirdeklenme ve büyüme olmak üzere iki aşamadan oluşur. Film oluşumunun ilk safhalarında, kaplanacak olan malzeme, altyapı üzerine atomik ya da moleküler formda ulaşır. Film oluşumu, çekirdeklenme denilen bu aşamayla meydana gelir. Yüzey üzerindeki hareketli atomlar "adatom" olarak adlandırılır [43].

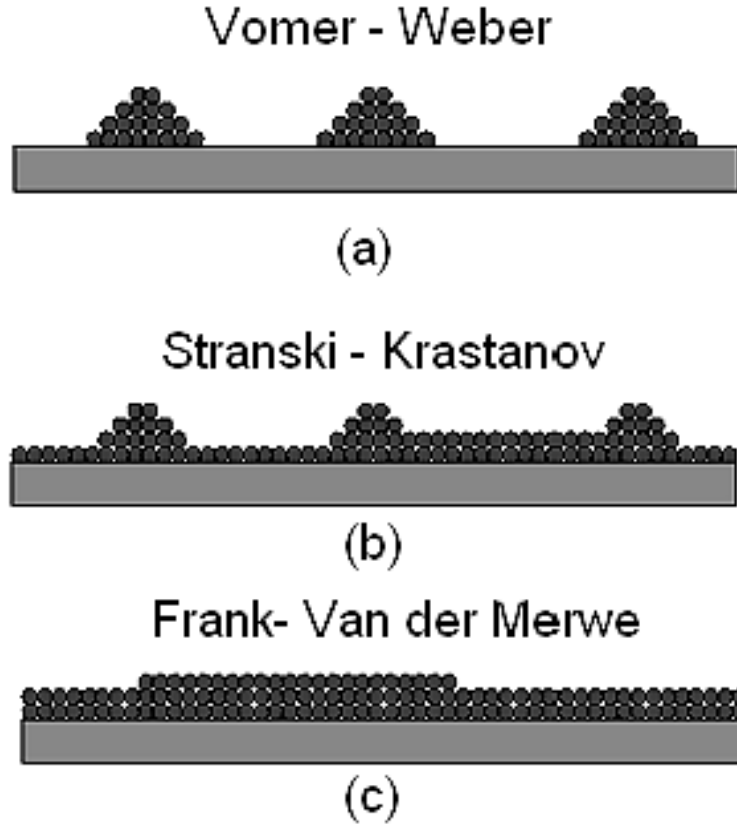
Film oluşumu altı adımda özetlenebilir:

1. Buharlaşarak altyapı yüzeyine gelen atom veya moleküller altyapı yüzeyine tutunurlar (adsorpsiyon).
2. Altyapı yüzeyine yüksek enerji ile ulaşan atomlar altyapı ile aynı ısı dengede olmadıklarından, yüzeyde birbirleriyle ve yüzeyle etkileşerek (difüzyon) büyük atom kümeleri oluştururlar.
3. Oluşan bu kümeler, biriktirme parametrelerine bağlı olarak parçalanabilir veya birbirleriyle birleşebilirler.
4. Bu adımda, film mekanizması yüzeyle dik yada yatay doğrultuda kaynaşır. Bu ilk kaynaşmaya "çekirdeklenme" denilir.
5. Film oluşumu için bundan sonra "birleşme evresi" başlar. Bu evre, küçük adaların birbirleriyle birleşmeye çalıştıkları evredir. Altyapı sıcaklığı gibi unsurların etkisi ile yüzey hareketlerine de bağlı olarak topaklar oluşturulur.
6. Film tabakası ile altyapı arasında kuvvetli bir yapışma (adhezyon) görülür. Bu yapışma sayesinde yapıda meydana gelen boşluklar da dolar ve ince film biriktirme süreci tamamlanmış olur [31, 35].

İnce filmlerin kullanılmaya başlandıkları günden bugüne kadar yapılan gözlem ve araştırmalar üç temel film oluşma modelini ön plana çıkarmıştır. Bunlar:

- Ada büyümesi (Volmer- Weber) modeli
- Tabaka büyümesi (Frank van der Merwe) modeli
- Tabaka- Ada büyümesi (Stranski- Karastanov) modeli

Ada büyümesi, altyapı üzerinde çekirdeklenmenin meydana gelmesi ve oluşan çekirdeklenmenin üç boyutlu adacıklar halinde büyümesiyle başlar. Bu durum altyapı yüzeyine tutunan atom veya moleküllerin birbirlerine, altyapı ile yaptıkları bağdan daha kuvvetli bir şekilde bağ yapmasından kaynaklanır. Tabaka modelinde ise altyapı yüzeyine tutunan atom veya moleküllerin, altyapı üzerine yaptıkları bağlar, kendi aralarında yaptıkları bağlardan daha kuvvetlidir. Bu modele göre, en küçük kararlı çekirdeğin büyümesi altyapı boyunca iki boyutlu olarak gerçekleşir. Tabaka-ada büyümesi modeli ise, birçok bakımdan ince film büyümesinin açıklanması için en uygun modeldir ve diğer iki modelin birleşimidir. Bu modelde tabaka oluşumundan sonra ada büyümesi meydana gelir [34, 44]. Bu üç temel model Şekil 2.5'te gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Film oluşumunun üç temel modeli [45].

- a) Ada büyümesi (Vomer-Weber) modeli
- b) Tabaka büyümesi (Stranski-Krastanov) modeli
- c) Tabaka ada büyümesi (Frank-Van der Merwe) modeli.

2.4. Film Büyütme İşlemine Etki Eden Faktörler

İnce filmlerin farklı yapısı ve uygulamaları olmasına rağmen, hepsi büyütme tekniği ve koşullarına bağlı olarak değişebilen özellik gösterebilir. Bu özelliklerden biri ise malzemelerin ya da kullanılacağı cihazların elektrik ve optik davranışlarını olumsuz etkileyebilir [46].

İnce filmlerin mikro yapısı, büyütme işlemlerinin parametrelerine ve sürecine bağlıdır. Film büyümesi, film yoğunluğu, yüzey alanı ve yapısı, tane boyutu gibi birçok parametre filmin özelliğini etkiler. İnce filmler, altyapı sıcaklığı, altyapı yüzeyinin yapısı, Oksijen kısmi basıncı, sıçratma gücü, altyapı - hedef arası mesafe, film kalınlığı, geliş açısı, film yoğunluğu gibi çeşitli biriktirme parametrelerinden hassas olarak etkilenmektedir [34].

2.4.1. Altyapı Yüzeyinin Yapısı ve Sıcaklığı

Kullanılacak olan altyapı malzemesinin temiz ve pürüzsüz olması, büyütülecek olan filmler üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Genel olarak, parlatılmış, temiz yüzeyler üzerinde büyütülen filmler, pürüzlü yüzeyler üzerine büyütülen filmlere kıyasla daha karakteristik özellik gösterirler. Altyapı yüzeyinde önceden var olan veya film büyütme esnasında oluşan kusurlar, film biriktirme sırasında ve sonrasında oluşacak mekanik gerilmelerin toplandığı bölgeyi meydana getirir. Büyütülen filmlerin bu bölgelere yapışması çok zayıftır. Dolayısıyla bu tip yüzey kusurlarını engellemek için altyapının temizliği ve pürüzsüzlüğü çok önemlidir.

Altyapı üzerinde biriken atom kümelerinin hareketliliği, enerjileri ile uyumlu olarak alt yapı sıcaklığının artmasına bağlı olarak artmaktadır. Altyapı üzerindeki atomların hareketliliğindeki bu artış, filmlerin tercihli yönelimlerine sebep olacaktır. Altyapı sıcaklığının artmasıyla da ince filmlerin tane boyutu artar. Bu artma, yoğunlaşan parçacıkların enerjileri ile ilgilidir [47, 48].

2.4.2. Oksijen Kısmi Basıncı

Hedef malzeme olarak, metal malzeme kullanılan film biriktirme işlemlerinde Oksijen kullanımı hem gerekli hem de önemlidir. Oksijen'in kısmi basıncı oranının, ince filmlerin mikro yapıları üzerinde önemli bir etkisi vardır. Yüksek Oksijen yoğunluğu, filmin saydam olmasını sağlamakla birlikte yüzey direncini yükseltir. Düşük Oksijen yoğunluğu ise düşük yüzey direncine ve az da olsa metalik görünüme sebep olur. Oksijen'in kısmi basıncının artmasıyla, ara yüzey tabakasının kalınlığı ve filmin yüzey pürüzlülüğü neredeyse doğrusal olarak artar. Bunun yanı sıra filmin depolama oranı, Oksijen'in kısmi basıncının artmasıyla azalır [49].

2.4.3. RF Sıçratma Gücü

Sıçratma gücünün artmasıyla;

- Sıçratılan atomların enerjileri ve yüksek enerjili parçacıkların bombardımanı artar
- Filmin kristalleşmesi kolaylaşır
- Filmlerin kalıntı-gerilmeleri artar
- Filmin büyüme hızı doğrusal olarak artar [24, 50, 51].

2.4.4. Film Kalınlığı

Taban malzeme üzerinde oluşan üç boyutlu çekirdeklerin yanal olarak birleşmesiyle filmlerin kalınlık yönünde büyümesi başlar. Birbiriyle temas haline gelen çekirdekler kaynaşarak sürekli film oluştururlar. Sürekli filmin oluştuğu andaki ortalama film kalınlığı, biriktirme sıcaklığına ve biriktirme hızına bağlıdır. Kalınlık miktarı artıkça, filmin yoğunluğu ve tane boyutu da artar [31]. Fakat yüksek sıcaklıklarda daha belirgin olan bu artış, belli bir kalınlıktan sonra sabitleme noktasına gelir.

2.4.5. Geliş Açısı

İyonların geliş açısı yüzeye ne kadar dik olursa, filmin yoğunluğu da o kadar artar ve kütesel değerlere yaklaşır. İyon akısının geliş açısı, sistem geometrisine, buharlaştırma kaynağına ve taşıyıcı hareketine bağlıdır [52].

2.4.6. Altyapı-Hedef Mesafesi

Sıçratma tekniklerinde, sıçratılan hedef atomlar, altyapı üzerine birikirken ortamdaki gaz atomlarıyla çarpışmalara maruz kalır ve bu çarpışmaların etkisiyle enerjilerinin bir bölümünü kaybederler. Dolayısıyla altyapı - hedef mesafesi arttıkça filmin tane boyutu, kalınlığı ve sertliği azalır [53].

2.4.7. Film Yoğunluğu

Adatomların yüzey hareketliliği, çekirdek yoğunluğunun artması ve bombardıman esnasındaki geri sıçratma film yoğunluğunu artırır. Yüksek enerjili parçacıkların bombardımanı hem filmdeki gözenekleri kapama hem de film yüzeyinin tamamen kaplamasına neden olacağından film yoğunluğunu da arttırmış olur. Film yoğunluğu, elektrik direnç ve mekanik deformasyon gibi (sertlik) bazı film özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir parametredir [34].

2.5. Zirkonyum Dioksit'in Özellikleri

Kimyasal formülü ZrO_2 olan Zirkonyum Dioksit, Zirkonya yada Baddeleyit olarak da adlandırılır. ZrO_2 , Zirkonyum'un beyaz bir kristal oksididir. ZrO_2 , ilginç fiziksel özellikleriyle son yıllarda araştırmacılar için oldukça önemli bir yere sahiptir. Isıya dayanıklı, mükemmel yalıtım özelliğine sahip, seramik özelliği gösteren bir malzemedir.

Korozyon, erozyon ve aşınmaya karşı son derece dayanıklıdır. Yüksek dielektrik sabitine (18-25), yüksek erime noktasına (2680 ± 15 °C), yüksek kimyasal kararlılığa ve geniş bir bant aralığına (4,7eV-7,8eV) sahip olması, ZrO₂'i son yirmi yıldır çok çalışılan malzemelerden biri haline getirmiştir. Özellikle metal oksit yarı iletkenler (MOS) için iyi bir malzemedir. Yüksek termal kararlılık, yüksek kırılma indisi ve düşük ısı iletkenliği gibi istenilen birçok özelliğe de sahiptir [27, 47, 54-58].

2.6. Zirkonyum Dioksit'in Kristal Yapısı

ZrO₂, allotropik özellik (sıcaklık değişimi sonucu kristal kafes parametrelerinin değişime uğraması) gösteren seramik bir malzemedir. Saf ZrO₂, değişik sıcaklıklarda monoklinik (m), tetragonal (t) ve kübik (c) formlarda bulunabilen polimorf bir yapıya sahiptir [59, 60]. Bu üç polimorf hemen hemen aynı kristal yapıya ve benzer kimyasal bileşimlere sahiptir. Tablo 2.2'de ZrO₂'in kristal yapıları ve faz geçiş sıcaklıkları verilmiştir. ZrO₂, oda sıcaklığında m fazdadır ve m-faz 1170 °C'ye kadar kararlıdır. Bu sıcaklık değerinin üzerine çıkıldığında 1170 °C - 2370 °C arasında t-faza dönüşür. 2370 °C'den erime sıcaklığı olan 2680 °C'ye kadar ise ZrO₂, c-faz şeklinde bulunur [19, 59, 61-64].

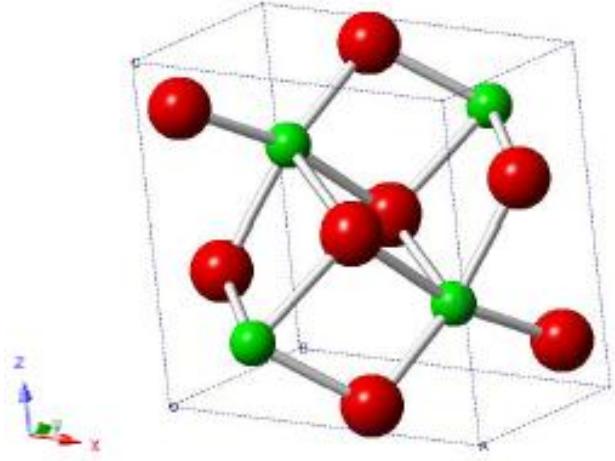
Tablo 2.2. ZrO₂'in kristal yapıları ve faz geçiş sıcaklıkları

Kristal Yapı	Geçiş Sıcaklığı (°C)
Monoklinik (m)	1170
Tetragonal (t)	1170 - 2370
Kübik (c)	2370 - 2680

2.6.1. Monoklinik Faz

Saf ZrO₂'in oda sıcaklığında bulunduğu fazdır. Bu faz 1170 °C' nin altındaki bütün sıcaklıklarda kararlıdır. m-ZrO₂'in kristal yapısı XRD (X-Ray Diffractometer) ile yapılan ölçümler sonucu saptanmıştır [65]. m-ZrO₂, florit yapı birim hücresinin bir distorsiyonudur. Bu fazda bulunan üç örgü sabiti birbirinden farklıdır ($a \neq b \neq c$). Baz vektörleri arası açılardan ikisi birbirine eşit, diğeri farklıdır ($\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$) [64, 65].

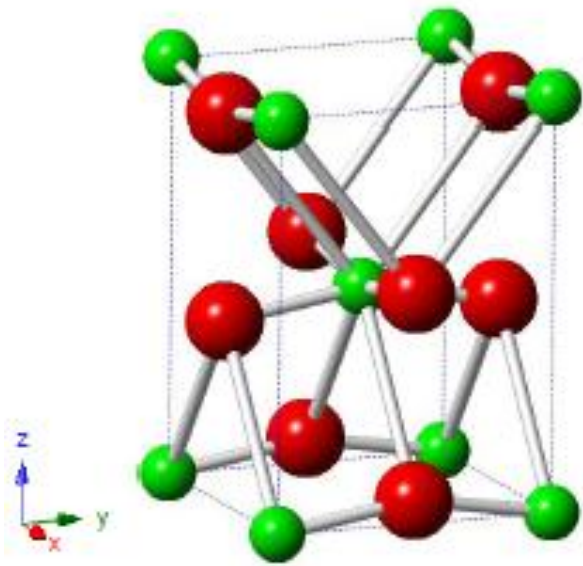
m-ZrO₂'in kristal yapısı Şekil 2.6.'da gösterilmiştir. Bu şekillerde (Şekil 2.6, 2.7, 2.8) kırmızı renk Oksijen (O₂) elementini, yeşil renk ise Zirkonyum (Zr) elementini temsil etmektedir.



Şekil 2.6. ZrO₂'in monoklinik faz yapısı [68].

2.6.2. Tetragonal Faz

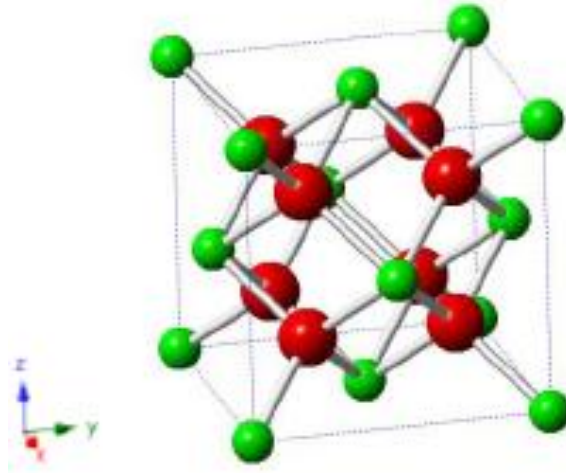
Bu faz, 1170 °C-2370°C arasında kararlıdır. t-ZrO₂ basit olarak, distore olmuş (bozulmuş) CaF₂ yapısı şeklinde tanımlanır. Kafes sabitleri, yüzey merkezli tetragonal simetride tanımlanmıştır. Örgü sabitlerinin ikisi birbirine eşit ve diğeri ise farklıdır ($a=b \neq c$). Baz vektörleri arası açılar birbirine eşit ve 90 °C'dir ($\alpha=\beta=\gamma=90$). [66, 69]. t-ZrO₂'in kristal yapısı Şekil 2.7.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. ZrO₂'in tetragonal faz yapısı [68].

2.6.3. Kübik Faz

c-ZrO₂ faz, 2370 °C'den erime noktası olan 2680 °C'ye ($\pm 15^\circ\text{C}$) kadar kararlı olan bir fazdır. Bu fazın kristal yapısı, her bir Zr⁺² atomuna eşit mesafedeki sekiz Oksijen ile koordine olan kübik CaF₂ kristal yapısına benzer. Üç örgü sabiti de birbirine eşittir ($a=b=c$). c-ZrO₂ fazın baz vektörleri arasındaki açılar birbirine eşit ve 90 °C'dir ($\alpha=\beta=\gamma=90$) [70]. c-ZrO₂'in kristal yapısı Şekil 2.8.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.8. ZrO₂'in kübik faz yapısı [68].

ZrO₂'de meydana gelen faz dönüşümlerini şu şekilde gösterebiliriz;
Monoklinik(m-ZrO₂) $\leftrightarrow^{1170^\circ\text{C}}$ Tetragonal(t-ZrO₂) $\xrightarrow{2370^\circ\text{C}}$ Kübik(c-ZrO₂) $\xrightarrow{2680^\circ\text{C}}$ Sıvı

2.7. Zirkonyum Dioksit'in Uygulama Alanları

ZrO₂, yakın ultraviyole bölgesinden orta kızılötesine kadar çok geniş bir dalga boyu aralığında, oksitlenmeye karşı büyük direnç göstermesi ve kimyasal kararlılığı sebebiyle lazer aynaları, geniş bant girişim filtreleri, elektro optik aygıtlar gibi optik uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır [7, 52, 71]. Üstün termodinamik ve elektriksel özellikleri sayesinde ileri mühendislik uygulamalarında, özellikle de yüksek erime sıcaklığına sahip olmasından dolayı seramik mühendisliğinde önemli bir malzemedir. ZrO₂ ince filmler, tuğla ve cam fırın bloklarında, emaye, boya, aşındırıcılar içerisinde kullanılır [72]. 600 °C'nin üzerinde elektriksel iletken olmasından dolayı oksijen sensör hücrelerinde [63, 73, 74] ve hassas ısıtıcı olarak da yüksek sıcaklıklardaki indüksiyon fırınlarında kullanılmaktadır. Aşınmaya dayanımı, yüksek erime noktası nedeniyle ZrO₂ ince filmler,

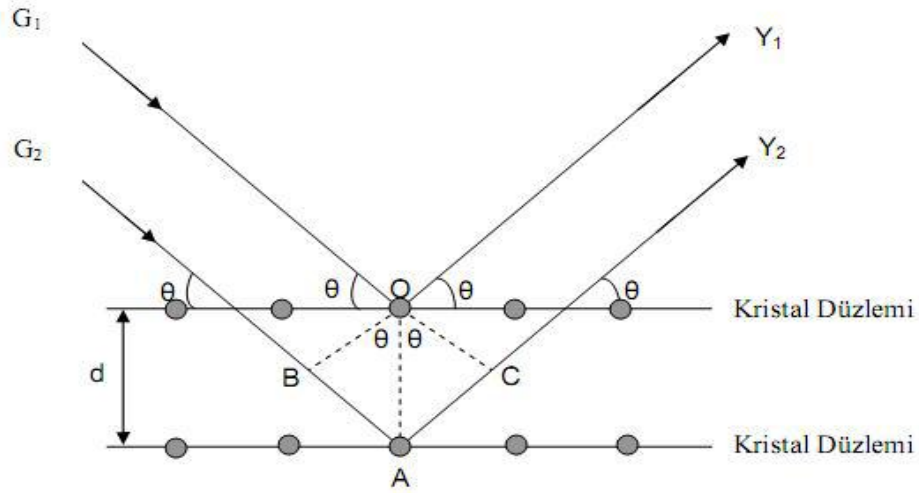
çelik endüstrisinde, telsiz lambalarında, elektrotlarda, kesici aletlerde ve nükleer reaktör tasarımlarında aranan bir malzeme durumundadır. Özellikle otomotiv sanayisinde, piston başlarındaki aşınmayı önleyerek motor ömrünü uzatmak amacıyla kullanılır. Gaz türbinlerinde, türbin kanatların kaplanmasıyla kullanılarak, metal yüzeylerin ısınma sorununu da giderebilir. Ayrıca c-ZrO₂ fazı, çok küçük termal iletkenlik özelliği gösterdiğinden termal bariyer kaplamalarında (TBC) ısı yalıtımını sağlamak için de kullanılır [24, 75].

2.8. X- Işını Kırınım Yöntemi

X-Işını Kırınımı (XRD), maddenin kristal yapısının belirlenmesinde kullanılan bir tekniktir. Bu tekniğin temeli, küçük bir hedefe çarpan ışınların doğrultu değiştirmesi prensibine dayanır. Atomlar, iyonlar ve kristaller için ancak X-ışını gibi çok kısa dalga boyu (0,1 Å-100 Å) olan elektromanyetik ışınlar kırınım oluşturabilmektedir. X-ışınları yardımıyla numuneye zarar vermeden kristal örgü noktaları ve kristal düzlemleri arasındaki mesafeler bulunarak, maddenin kristal yapısı hakkında bilgi sahibi olunur. Madde üzerine dalga boyu bilinen bir X- ışını gönderildiğinde, örgü noktasındaki atomlar tarafından bu ışınlar saçılmaya uğrar. Saçılma esnasında bazı X-ışınları birbirini zayıflatırken (yıkıcı girişim), bazı X-ışınları da birbirini kuvvetlendirir (yapıcı girişim). Yapıcı girişim, yalnızca Bragg denklemini sağlayan geliş açılarında oluşmaktadır ve bir numunenin X- ışını analiz neticesi işte bu yapıcı girişimin sonuçlarıyla izah edilir. Bragg şartının sağlanması için ise;

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.1)$$

bağıntısının sağlanması gerekir. Denklem (2.1)'de; d: düzlemler arasındaki mesafeyi, λ : X-ışınının dalga boyunu, θ : gelen ışınlarla düzlem arasındaki açıyı, n: kırınım mertebesini (n: 1, 2, 3...) temsil eder. n=0 alınırsa herhangi bir yansıma gözlenmez. Dolayısıyla n'nin en küçük değeri 1 olmalıdır. Bragg yasası, farklı iki paralel düzlemden kırınıma uğrayan dalgaların, yapıcı girişim yapabilmeleri için aralarındaki optik yol farkının dalga boyunun tam katları olması gerektiğini söyler. Bragg yasasının gerçekleşmesi için dalga boyunun 2d'den küçük olması gerekir. Görünen ışık yerine X-ışınlarının kullanılması da bu yüzdendir [76].



Şekil 2.9. Bragg saçılması

Şekil 2.9’da görüldüğü gibi kristal yapı üzerine G_1 ve G_2 ışınları düzlemle θ açısı yapacak şekilde gelmiştir. Bu ışınlar kristal yapıdaki atomlarda kırınıma uğrayarak Y_1 ve Y_2 ışınları gibi saçılırlar. Gelen ve yansıyan ışınlar arasındaki açı 2θ ’dır. Bu değere difraksiyon açısı denir ve deneylerde θ yerine 2θ olarak ölçülür [77].

XRD tekniğinde, numuneye dalga boyu bilinen bir ışık gönderilir ve yapıcı girişimin olduğu noktadaki θ değerinin ölçülmesiyle Bragg kanunu kullanılarak, kristal düzlemler arasındaki d mesafesi bulunmuş olur. Yapıcı girişimin olduğu açılar X-ışını kırınımı desenlerinde pikler olarak görülür. Spektrum üzerindeki piklerin şiddetine, yarı pik genişliğine ve zemin şiddetine bakılarak malzemenin kristalleşmesi hakkında bilgi sahibi olunabilir. İyi bir kristalleşme seviyesine sahip materyalin XRD spektrumu; şiddeti çok az olan bir zemin üzerinde bulunan yüksek şiddetli ve yarı pik genişlikleri dar olan piklere sahiptir. Spektrum üzerinde zemin şiddeti yüksek olursa, düşük şiddete sahip piklerden görüntü elde edilemez. Piklerdeki şiddetlerin, dar ve keskin olması kristallenmenin iyi olduğu anlamına gelir [77, 78].

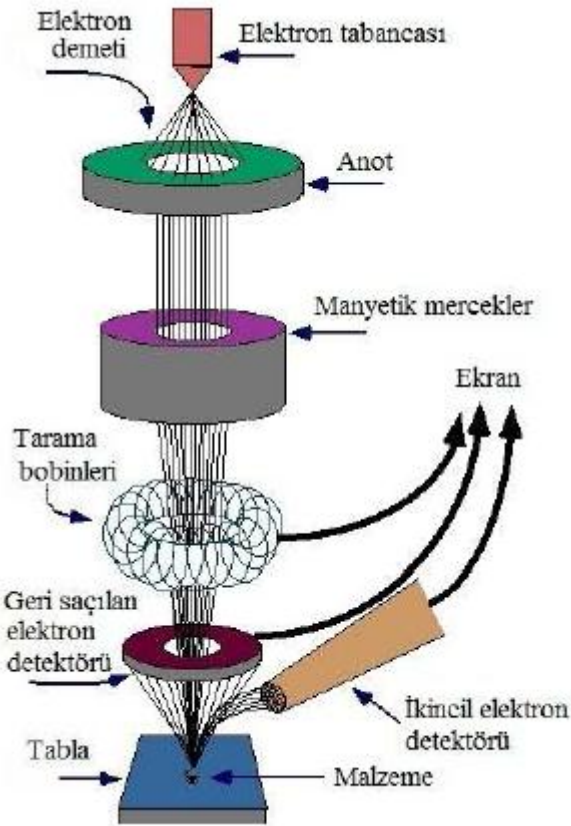
XRD tekniği, filmlerin ortalama tanecik boyutları, kristal kusurları, kimyasal bileşimi, tek kristal ya da polikristal durumu, kristal yönelimleri, örgü parametreleri ve benzeri birçok özellik hakkında bilgi verir.

2.9. Taramalı Elektron Mikroskopisi

Yüksek ayırma gücüne sahip bir teknik olan taramalı elektron mikroskobu (SEM), günümüz teknolojisinde mikro yapılı malzemeleri görüntülemek ve yüzey durumlarını incelemek için; sanayi, tıp, biyoloji, fizik vs. gibi birçok alanda kullanılabilmektedir. SEM

ile malzemelerin yüzey özellikleri, faz dağılımları, tanelerin varlığı, homojenlikleri, gözenekli yapıları, bileşimi ve kristalografisi hakkında bilgi sahibi olmak mümkündür. SEM’de, malzemeleri görüntülemek için ışık yerine elektronlar kullanılır ve yüksek çözünürlükte görüntüler elde edilmesini sağlar [79].

Şekil 2.10’da SEM cihazının şematik diyagramı gösterilmiştir. Genel olarak SEM cihazında, elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti numune üzerine odaklamak için objektif mercek ve bu merceğe bağlı çeşitli çapta aparatlar ile elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri bulunur [80].



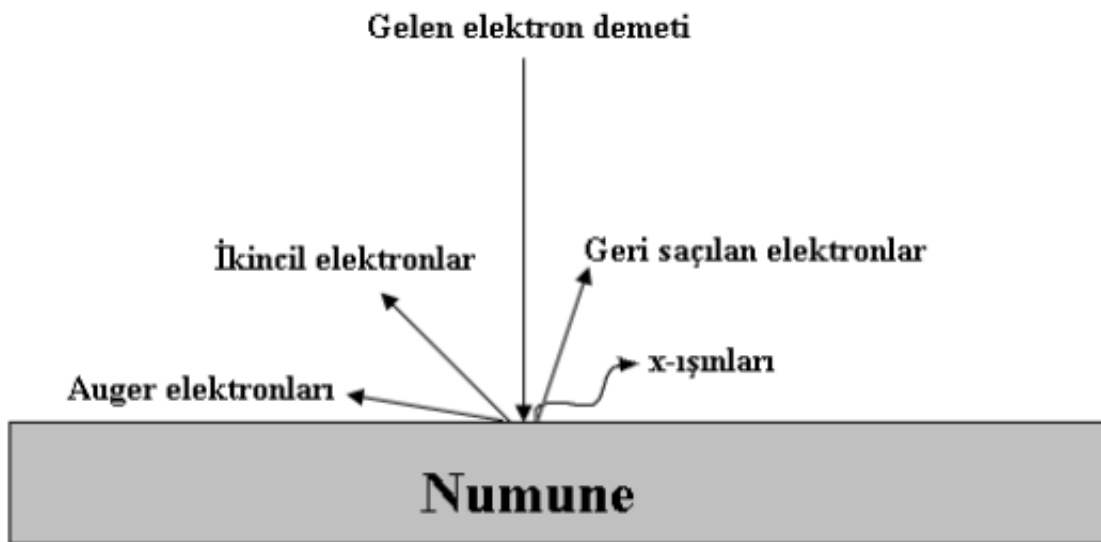
Şekil 2.10. SEM’in şematik gösterimi [80].

SEM’de görüntü; yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların (birincil elektron) numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması esnasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin (geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, auger elektronları,

karakteristik X-ışınları) uygun algılayıcılarlarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışını tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir.

Elektron demetinin numune ile etkileşmesi sonucu oluşan sinyaller, Şekil 2.11’de gösterilmektedir. SEM’de yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektron demeti, numune üzerinde bir noktaya odaklanır. Numune yüzeyine odaklanan bu demete "birincil elektron" demeti denir. Elektronların numune içersine girdiği alana ise "etkileşim hacmi" denir. Bu bölgede esnek veya esnek olmayan saçılmalar olur. Esnek saçılmalar, elektron numuneden çıkıncaya kadar, esnek olmayan saçılma ise elektronların enerjileri bitinceye veya numuneden çıkıncaya kadar devam eder. Numune yüzeyine çarpan elektronların bir kısmı enerji kaybına uğramadan geri saçılır. Elektronların numuneye çarpması sonucu numune yüzeyinde ikincil elektronlar meydana gelir ki bu ikincil elektronlar, numune yüzeyine gelen elektron demetinin yüzey atomlarını uyarıp elektron koparması sonucu oluşurlar. Gelen demetin diğer elektronları ise numune çevresinde emilerek toprağa verilir ve bu oluşan akıma da "numune akımı" adı verilir.

SEM’de numune üzerine gelen elektron demeti ile numunenin etkileşmesi sırasında, numune içersinde oluşan X-ışınları dışarı yayılır. Ayrıca numune yüzeyinden Auger elektronları da yayılabilir. Numuneden çıkan elektronların dedektör ile algılanması sonucu oluşan sinyal bir çoğaltıcı tarafından yükseltilerek katot ışınları tüpüne gönderilir ve karakteristik X-ışınları yardımı ile numune içersinde bulunan farklı fazların analizleri yapılabilir [81].



Şekil 2.11. Elektron demetinin numune ile etkileşmesi sonucu oluşan sinyaller [80].

Yüksek büyütme oranı, derinlemesine odaklama, yüksek çözünürlük, görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği ve numunenin kolay gözlemlenebilir olması SEM’i birçok dalın araştırma çalışmalarında, mikro-elektronikte, biyolojide, fizikte, tıp ve kriminal uygulamalarında ve sanayinin değişik alanlarında sıkça kullanılan bir araç haline getirmiştir [82].

2.10. Metal-Yarıiletken Kontaklar

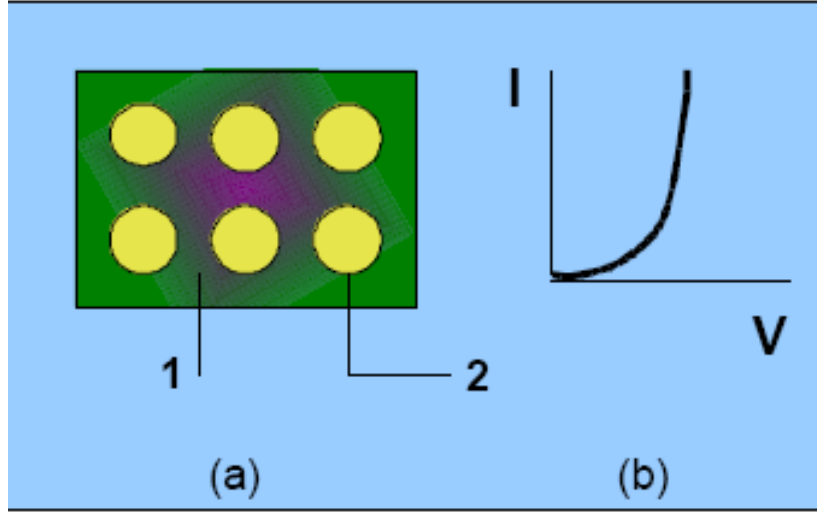
Metal, yarıiletken ve yalıtkan maddelerin iletkenlik özellikleri, bu maddelere uygun kontakların yapılmasıyla incelenebilir. Metal ile kontak yapılacak olan yarıiletken kristal olabildiğince küçük bir dirençle (ideal olarak sıfır dirençle) atomik boyutta temas edilir. Dolayısıyla, enerji- bant seviyelerinin farklı olmasından dolayı aralarında bir yük alışverişi başlar. Bu olay, ısıl dengenin sonucu olarak her iki malzemenin de Fermi enerji seviyeleri eşit olana kadar devam eder. Yeni yük dağılımı sebebiyle kontakta bir dipol tabakası oluşur. Metal-yarıiletken kontaklarda, metal ile yarıiletken arayüzeyinde bir potansiyel engeli oluştuğunu, eklemdeki bu potansiyelin metal ve yarıiletkenin iş fonksiyonlarından kaynaklandığını Schottky-Mott teorisi açıklamıştır [83, 84].

Bir metal ile bir yarıiletken, aralarında başka bir madde olmadan kontak durumuna getirildiklerinde oluşan yapıya metal-yarıiletken (MS) yapı denir. MS kontaklar üzerinde engelin oluşumu için ilk defa bir model geliştiren W. Schottky olduğundan dolayı, MS kontaklara "Schottky engel diyot" da denilmektedir. MS kontakların, doğrultucu ve omik kontak olmak üzere iki çeşidi vardır. MS kontakta iletkenliği sağlayan yük taşıyıcıları (boşluklar ve elektronlar) bir yönden diğer yöne daha kolay iletiliyorsa yani akımın tek yönde iletilmesine izin veriliyorsa bu tür kontaklara "doğrultucu kontak", akımın her iki yönde de iletilmesine izin veren kontaklara da "omik kontaklar" denir [84].

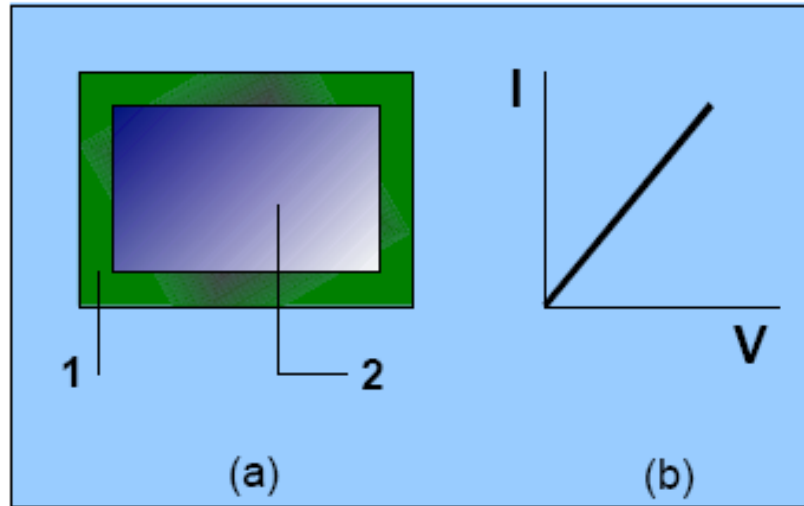
Oluşturulan kontakların, doğrultucu veya omik olmasını, metal ve yarıiletkenin iş fonksiyonları belirler. Metalin iş fonksiyonu Φ_m ve yarıiletkenin iş fonksiyonu Φ_s olmak üzere; metal/n-tipi yarıiletken kontaklarda, $\Phi_m > \Phi_s$ ise ara bölgede bir potansiyel engeli oluşur ve bu engel yüksekliği yapıya uygulanan voltajın kutuplarına bağlı olarak akımın bir yönde geçmesine, diğer yönde geçmemesine sebep olur. Akımın tek yönde iletilmesine izin veren (yarıiletkene doğru) kontaklar "doğrultucu kontaklar" ya da "Schottky kontaklar" olarak isimlendirilir. Şayet $\Phi_m < \Phi_s$ ise, potansiyel engel yüksekliği oluşmaz ve kontakta her iki yönde akım geçer. Akımın her iki yönde iletilmesine izin veren (yarıiletkenden içeri ve dışarı yönlü) kontaklara da "omik kontak" adı verilir. Metal/p-tipi

yarıiletken kontaklarda ise bunun tam tersidir. Yani $\Phi_m > \Phi_s$ durumunda omik kontak, $\Phi_m < \Phi_s$ durumunda ise doğrultucu kontak oluşur [85]. Akım-Voltaj (I-V) ilişkisi Ohm Kanunu ile verilen kontaklar, omik davranış gösterirler.

Şekil 2.12 ve Şekil 2.13’de MS kontaklar ve bu kontaklara ait I-V eğrisi gösterilmiştir.



Şekil 2.12. a) Metal-yarıiletken kontak şeması (1-Yarıiletken, 2- Doğrultucu kontak)
b) Schottky kontak için Akım-Voltaj eğrisi



Şekil 2.13. a) Metal-yarıiletken kontak şeması (1-Yarıiletken, 2-Omik kontak)
b) Omik kontak için Akım-Voltaj eğrisi

Kontak oluşumu çok karmaşık bir yapı olmamasına rağmen, bu oluşum esnasında özellikle de yüzeyde meydana gelen bazı fiziksel etkilere dikkat etmek gerekir. Bu yapılar ile ilgili bazı kavramları açıklamak gerekmektedir.

Kontak; genel olarak iki maddenin sıfır dirençle veya olabildiğince en az dirençle birbirine temas etmesi şeklinde açıklanabilir. İdeal bir kontak için, temas eden yüzeylerin çok temiz ve pürüzsüz olması lazımdır [86].

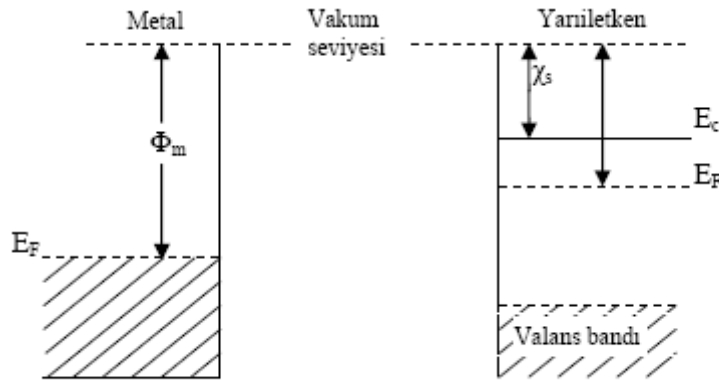
Fermi Enerjisi (E_f); mutlak sıfır sıcaklığına ($T=0^\circ\text{K}$) sahip bir katıda, elektronlar tarafından taban durumundan itibaren işgal edilen en yüksekteki dolu seviyenin enerjisine denir ve bu seviyenin üzerindeki enerji seviyeleri boştur.

Metallerin İş Fonksiyonu (Φ_m); bir elektronu, Fermi Enerji seviyesinden vakum seviyesine çıkarmak için gerekli olan minimum enerji miktarıdır [87].

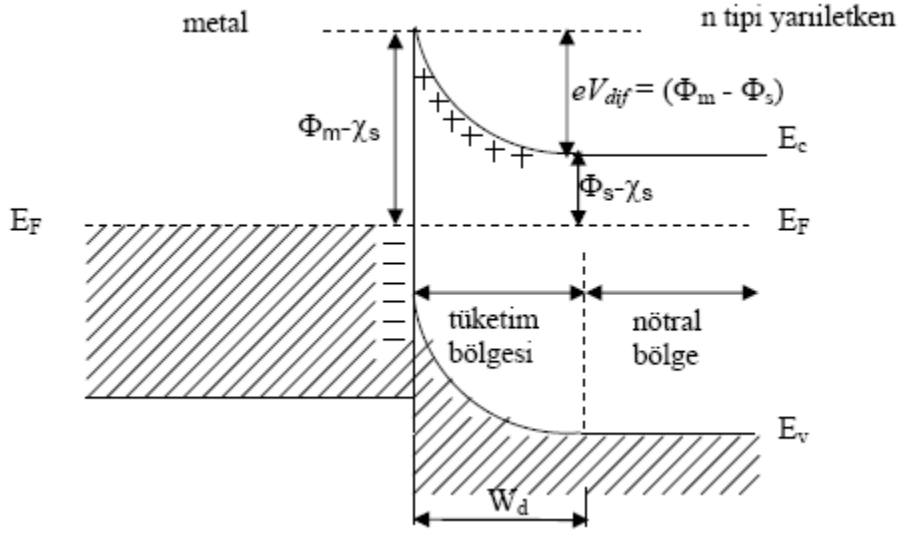
Yarıiletkenlerin İş Fonksiyonu (Φ_s); yarıiletkenin Fermi Enerji seviyesi ile vakum seviyesi arasındaki enerji farkıdır.

Vakum Seviyesi; yüzeyde hareketsiz duran bir elektronun enerjisidir veya metalin tam dışındaki sıfır kinetik enerjili bir elektronun enerji seviyesidir [87, 88].

Yarıiletkenin Elektron İlgisi (χ_s); iletkenlik bandı ile vakum seviyesi arasındaki enerji farkıdır veya iletkenlik bandının en üst sınırından bir elektronu vakum seviyesine çıkarmak için gerekli olan enerji miktarıdır.



Şekil 2.14. Metal ve n tipi yarıiletkenin kontak yapılmadan önceki enerji band diagramı [84].



Şekil 2.15. Metal ve n tipi yarıiletkenin kontak yapıldıktan sonraki enerji band diagramı [84].

Şekil 2.14.'de, ($\Phi_m > \Phi_s$) olan metal n-tipi yarıiletkenin kontak işlemi yapılmadan önceki elektron enerjisi band diagramı gösterilmektedir. Kontakdan önceki duruma (Şekil 2.14) bakıldığında yarıiletkenin Fermi seviyesi, metalin Fermi seviyesinden ($\Phi_m - \Phi_s$) kadar yukardadır. Kontakdan sonra yarıiletken yüzeyden metale elektronlar geçerken, geride iyonize olmuş donörler bırakırlar. Kontak işleminden sonra (Şekil 2.15) yük değişimi başlatılarak, Fermi seviyeleri aynı seviyeye gelmiştir. Böylece yarıiletkenin enerji seviyeleri ($\Phi_m - \Phi_s$) kadar düşmüştür. Sonuç olarak, yüzeyde bir potansiyel engeli meydana gelmiştir. Yarıiletken tarafında bu engelin yüksekliği ($\Phi_m - \Phi_s$) ve metal tarafında bu engelin yüksekliği ($\Phi_m - \chi_s$) kadardır. Yarı iletken bölgesindeki engel yüksekliği;

$$V_{dif} = (\Phi_m - \Phi_s) \quad (2.2)$$

şeklinde yazılabilir. Burada (V_{dif}) terimi, difüzyon potansiyeli veya engel yüksekliği (Φ_b) olarak tanımlanır ve birimi Volt'tur (V). Diğer bir ifadeyle elektronların geçmesi gereken engel (bariyer) yüksekliği olarak da ifade edilebilir.

Termal uyarılmadan dolayı, yeterli enerjiye sahip bazı elektronlar potansiyel engelini aşarak metal ve yarıiletkenin içine karşılıklı olarak girerler. Böylece denge durumunda eşit ve zıt yönlü I_0 akımı oluşur. Yarıiletken bir (-V) voltajı uygulanırsa, metalden yarıiletken giden elektronlar için engel değişmeyeceği gibi karşılıklı gidip gelen akım da değişmeyecektir [88].

İdealite faktörü (n), numunenin ideallikten sapmasını gösteren boyutsuz bir parametredir. Termoiyonik Emisyon (TE) teorisine göre (metal-yarıiletken Schottky engel diyotlarda yeterli termal enerjiye sahip taşıyıcıların potansiyel engelini aşıp, metalden

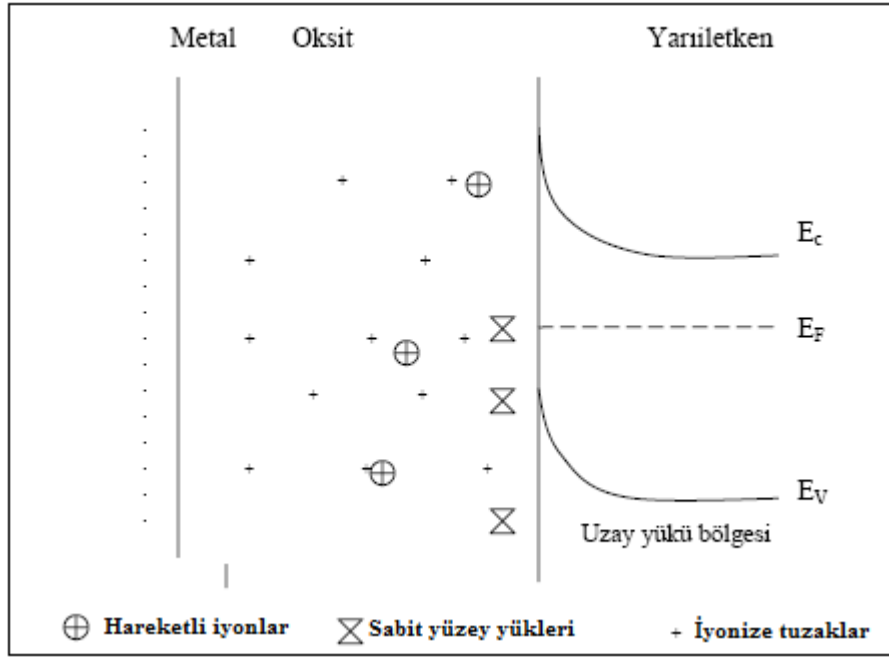
yarıiletken ya da yarıiletken metale geçme hali) n değerinin 1'e eşit olması gerekmektedir. Fakat deneysel ölçümler sonucunda hesaplanan n değerinin 1 den büyük olduğu görülmektedir. İdealite faktörünün bu yüksek değeri, yeterince büyük beslem voltajı uygulandığında seri dirence, MS kontakların ara yüzeyinde yalıtkan tabakanın varlığına, yarıiletken bant aralığında ara yüzey durumlarının dağılımına bağlı olabilir. [89-91].

2.11. Metal-Yalıtkan-Yarıiletken ve Metal-Oksit-Yarıiletken Yapılar

Metal-yalıtkan-yarıiletken (MIS) ve metal-oksit-yarıiletken (MOS) yapılar, metal ile yarıiletken tabakaların arasına yalıtkan bir tabakanın oluşturulmasıyla meydana gelir. Metal ile yarıiletken arasına doğal yolla ya da deneysel olarak oluşturulan yalıtkan bir tabaka, metali yarıiletken izole eder ve yapıyı metal-yalıtkan-yarıiletken yapıya dönüştürür. Yalıtkan tabakanın kalınlığı yaklaşık 100 Å altında bir kalınlığa sahipse MIS yapı, üstünde ise MOS yapı oluşmaktadır.

Gerçek bir MIS, MOS yapısında bulunan birçok enerji durumları ve yükleri Şekil 2.16'da gösterilmiştir. Bunlar:

- Kullanılan malzemenin X-ışını radyasyonunun etkisinde kalmasından dolayı oluşabilen iyonize tuzaklar (genelde hem oksit içinde hem de oksit-yarıiletken arayüzeyinde bulunurlar),
- Sıcaklığa bağlı oksit içindeki hareketli iyonlar (genelde Na^+ , K^+ , Li^+ , H^+ , H_3O^+ iyonları),
- Arayüzey durumları (yasaklanmış bant aralığı içinde bulunurlar),
- Elektrik alan altında hareketsiz olan sabit yüzey yükleri (genelde oksit içinde ve oksit-yarıiletken arayüzeyinde bulunurlar).



Şekil 2.16. İdeal olmayan MIS ve MOS yapısında bulunan enerji durumları ve yükleri

İdeal bir MIS ve MOS yapısında:

- Sıfır beslemde metalin iş fonksiyonu ile yarıiletkenin iş fonksiyonu arasında enerji farkı bulunmaz.
- Herhangi bir beslem şartı altında, yapıdaki yükler oksit tabakasına bitişik, metal yüzeydekiler ile yarıiletkenler eşit miktarda ama zıt yönlüdür.
- DC beslem şartı altında okside doğru taşıyıcı iletim yoktur.
- Oksit ve oksit-yarıiletken arayüzeyine yakın bölgelerde tuzaklar veya yükler bulunmaz.
- Oksidin bant aralığı büyüktür.
- Metal plakaya uygulanan gerilim, oksit üzerine düşen gerilim ile arayüzeydeki bant gerilimin toplamıdır [83, 85].

2.12. Schottky Diyotların Akım-Voltaj Ölçümleri

Doğru beslem I-V ölçümlerinden Schottky diydun, idealite faktörü (n), engel yüksekliği (Φ_b), doğrultma oranı (RR) ve seri direnci (R_s) gibi karakteristik diyot parametreleri hesaplanabilir. İdeal bir diyot, ters yönde beslendiğinde sonsuz direnç

gösterirken; doğru yönde beslendiğinde ise sıfır direnç gösterir. TE teorisine göre Schottky diyotların Akım- Voltaj ilişkisi;

$$I=I_0[\exp(eV/nkT)-1] \quad (2.3)$$

şeklinde yazılabilir. Burada I_0 , doyma akımını; e , taşıyıcı yükü; V , uygulanan gerilimi; n , idealite faktörünü; k , Boltzmann sabitini ve T , Kelvin cinsinden sıcaklığı temsil eder [88]. Bu denklemde, $eV \gg nkT$ durumunda 1 sayısı, üstel ifade yanında ihmal edilecek olursa yeni denklem;

$$I=I_0[\exp(eV/nkT)] \quad (2.4)$$

şeklinde yazılabilir. Bu denklemin her iki tarafın logaritmasını aldıktan sonra V ye göre türevi alınacak olursa, n idealite faktörü için;

$$n=(e/kT).(dV/d(\ln I)) \quad (2.5)$$

denklemini elde edilir. İdealite faktörünü hesaplamak için, bu denklemdeki $dV/d(\ln I)$ ifadesi, $\ln I$ - V grafiğinin lineer kısmının eğiminden bulunup denklemde yerine yazılır. Doyma akımı ise;

$$I_0=AA^*T^2\exp(-e\Phi_b/kT) \quad (2.6)$$

denkleminde ifade edilir. Bu denklemin her iki yanın logaritması alındıktan sonra, Φ_b 'ye göre çözümlerse engel yüksekliği ifadesi şu şekilde bulunur,

$$\Phi_b=(kT/e)\ln(AA^*T^2/I_0) \quad (2.7)$$

Burada A , diyodun etkin alanı ve A^* ise Richardson sabitidir [92].

MS kontak yapılarında amaç, kontak yapılan her iki maddenin ideal şartlarda sıfır dirençle birbirine temas ettirmektir. İdeal bir MS kontağı elde edebilmek için, kontak haline getirilen maddelerin yüzeylerinin çok temiz, oksitsiz ve pürüzsüz olması son derece önemlidir. Fakat deneysel şartlarla temiz ve pürüzsüz yapı oluşturma imkânı olmadığından, MS kontaklarda metal-oksit ve oksit-yarıiletken ara yüzey yapılarının oluşması kaçınılmaz hale gelir.

MS kontak hazırlarken azami derecede dikkat edilmediği takdirde, metal ve yarıiletken birbirine kontak amacıyla temas ettirildiğinde, metal ile yarıiletken arasında ortalama kalınlığı 5-10 Å olan bir oksit tabakası oluşur. Oluşan bu tabaka çok ince olmasına rağmen, yalıtkan bir yapı olarak işlev görür ve oluşan yapı MS'den ziyade metal-yalıtkan-yarıiletken şekline dönüşür. Bu durumda ise yapılan diyotlar, ideallikten çıkmış olur.

2.13. Metal-Yarıiletken Kontakların Kullanım Alanları

MS Schottky engel diyotlar, yarıiletken teknolojisinde çok önemli bir yere sahiptir. Elektronik endüstrisinde MS kontakların kararlılığı ve verimi araştırmacıların dikkatini çektiğinden yarım asırdır pek çok araştırmanın konusu haline gelmiştir [93]. MS kontaklar, düşük sıcaklıklarda çalışan detektörler, mikrodalga diyotlar gibi elektronik ve optik cihazlarda, güneş pillerinde, ışık yayan diyotlarda (LED), alan etkili transistörlerin kapı elektrotlarında, metal-yarıiletken alan etkili transistörlerde (MOSFET), yüksek güçlü IMPATT osilatörlerin elektrotlarında geniş bir kullanım alanına sahiptir [88, 94].

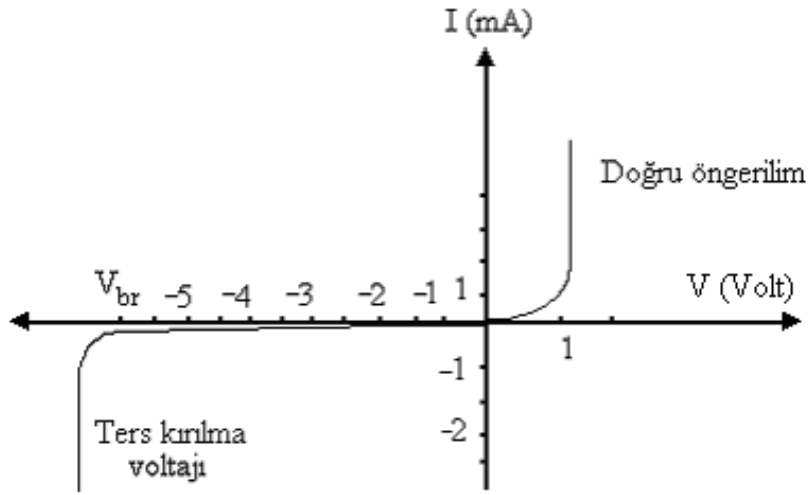
MS Schottky yapıların düşük gerilim, yüksek akım doğrultucuları olması, akım çoğunluk taşıyıcılar ile sağlandığından azınlık taşıyıcıların çok az olması, gecikme süresinin düşük- frekans tepkisinin yüksek olması, yüksek anahtarlama hızına sahip olması gibi birçok üstünlükleri bilinmektedir. Bu özelliklerinden dolayı p-n eklemlerine göre de daha avantajlıdır. Ayrıca Schottky engeli daha büyük mekaniksel güvenliğe sahiptir ve seri üretimi de daha kolaydır.

2.14. Akım-Voltaj Ölçümleri

Teknolojide, metal-yarıiletken eklemlerin elektriksel özelliklerinin bilinmesi, kullanım alanlarının belirlenmesinde önemlidir. Bu özelliklerden biri oluşan engelin yüksekliği, diğeri de metal-yarıiletken eklemdaki akım geçiş mekanizmasıdır. Akım geçiş mekanizması metal-yarıiletken eklemin ideallğine bağlıdır ve ideallık I-V karakteristiği ile belirlenmektedir. Malzemelerin I-V özelliklerinin belirlenmesi, incelenecek olan malzemelerin elektriksel özelliklerini tayin etmede önemli bir yere sahiptir. İdeal bir metal-yarıiletken kontakta elde edilecek I-V eğrisi Şekil 2.17’de gösterilmiştir. Buna göre ters besleme yapıldığında kırılma voltajı (V_k) yüksek değerdedir. Yani ters besleme yapıldığında, diyottan akım ancak yüksek voltaj değerlerinde geçmektedir. Elektronların, bariyeri geçmeleri için ancak bariyer yüksekliğini aşabilecek potansiyele sahip olmaları gerekmektedir [95].

Metal n- tipi yarıiletken Schottky kontaklarda yarıiletken etrafına uygulanan voltaj, pozitif ($V > 0$) ise kontak doğru beslemededir denir. Böylece yarıiletkendeki elektronlar azalmış bir engel görürler ve yarıiletkenden metale elektron akımı ısıl denge değerine göre artar. Metalde herhangi bir voltaj düşmesi olmadığından dolayı da, metalden yarıiletkene elektron akımı termal dengeye göre değişmez. Bu sayede yarıiletkenden metale doğru bir

elektron akımı oluşmuş olur. Doğru beslem akımı, uygulanan voltaj ile üstel olarak artar. Oluşturulan kontağa negatif voltaj ($V < 0$) uygulanırsa kontak ters beslem olarak isimlendirilir. Bu durumda yarıiletkeniden metale doğru elektron akımı azalırken, metalden yarıiletkene doğru elektron akımı değişmez. Bu şekilde akım iletim mekanizmasına sahip olan kontaklar, tek yönde akım ileten doğrultucu kontak olur.



Şekil 2.17. İdeal bir metal-yarıiletken kontakta elde edilen I-V eğrisi

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Filmlerin Büyütülmesi İşlemi

Bu çalışmada, mikro yapıları araştırılan ZrO_2-1 , ZrO_2-2 ve ZrO_2-3 ince filmlerin üzerine büyütüldüğü yaklaşık $20 \times 20 \text{ mm}^2$ ebatlarındaki tek tarafı parlatılmış (100) yönelimli n-tipi yarıiletken Silisyum (Si) altyapı malzemesi kullanılmıştır. Çizilmemesi, kirlenmemesi ve zarar görmemesi amacı ile altyapılara kimyasal olarak herhangi bir temizlik işlemi uygulanmadı. Si (100) altyapılar, Şekil 3.1’de gösterilen sistemdeki film büyütme odasına yerleştirildikten sonra büyütme odasının kapağı kapatıldı ve sistem vakuma alındı. Taban basıncı 1.10^{-7} Torr değerinin altına düştüğünde, kelebek vana kapatılarak film büyütme ortamına Argon gazı verildi. RF güç kaynağı ünitesinden güç değeri 125 W’a ayarlanarak Zirkonyum hedef yüzeyinden 5 dakika süresince ön sıçratma yapıldı. Böylece, hedef yüzeyinde bir önceki büyütme işleminden dolayı kalabilecek olan oksit tabakası ile kirliliklerin yüzeyden uzaklaştırılması sağlandı. Ayrıca büyütme işlemine başlamadan önce, altyapıya 1 saat boyunca ön ısıtma uygulandı. Bu ön sıçratma ve ısıtma işleminden sonra, ZrO_2-1 , ZrO_2-2 ve ZrO_2-3 ince filmleri, Reaktif RF Magnetron Sıçratma tekniği kullanılarak $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ’lik sabit altyapı sıcaklığında, 125 W’lık güç değeri ile $0,4 \text{ Å/s}$ büyütme hızında Si (100) altyapılar üzerine büyütüldü.



Şekil 3.1. İnce film büyütme sistemi

Tablo 3.1. ZrO₂ ince film numunelerinin büyütme parametreleri

Parametre	ZrO ₂ -1	ZrO ₂ -2	ZrO ₃ -3
Kalınlık (nm)	400	500	600
Altyapı	Si	Si	Si
Altyapı Sıcaklığı (°C)	200	200	200
Sıçratma Gücü (W)	125	125	125
Toplam Gaz Basıncı (mTorr)	5	5	5
Gaz Karışım Oranı	%40 O ₂ , %60 Ar	%40 O ₂ , %60 Ar	%40 O ₂ , %60 Ar
Altyapı-Hedef Mesafesi (cm)	11	11	11
Film Büyütme Hızı (Å/s)	0,4	0,4	0,4

3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi İçin Numune Hazırlanması

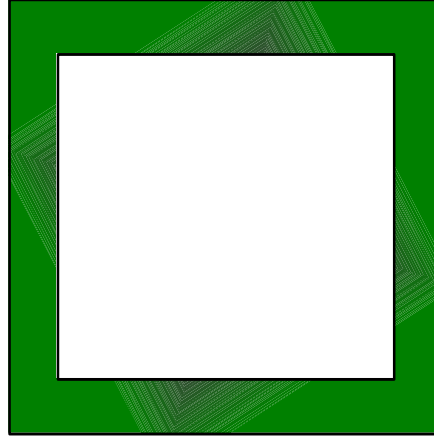
Yüzey morfolojileri incelenecek olan ZrO₂-1, ZrO₂-2 ve ZrO₂-3 ince filmler, yaklaşık 5x5 mm² ebatında kesildikten sonra üzerinde çift taraflı yapışkan ve iletken karbon band bulunan metal silindirler üzerine yerleştirildi. İncelenen filmlerin dielektrik sabitinin yüksek olmasından dolayı, numune yüzeyinde şarjlanmanın önlenmesi ve numune yüzeyinden ikincil elektron yayınının artırılması amacıyla numune yüzeyleri altın ile kaplandı.

3.3. Au/ZrO₂/n-Si Yapıların Üretimi

Au/ZrO₂/n-Si yapıların omik ve doğrultucu kontakları, BESTEC marka yüksek vakumlu metal buharlaştırma sisteminde paslanmaz çelik maskeler kullanılarak yapıldı. Kullanılan paslanmaz çelik maskeler, numune tutucu ve numune ultrasonik banyoda ayrı ayrı temizlendikten sonra kuru Azot (N₂) gazı ile kurutuldu.

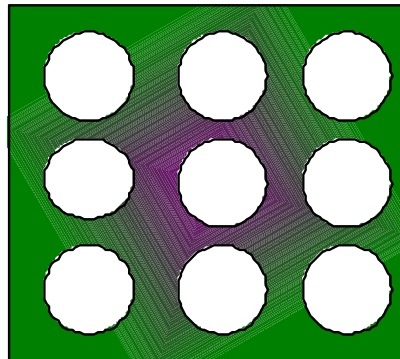
Omik kontağı oluşturmak için numune tutucuya önce, numunenin ZrO₂ kaplı yüzeyi aşağı gelecek şekilde yerleştirildi. Numunenin üzerine ise, Şekil 3.2.'de gösterilen 1x1 cm² alana sahip maske yerleştirildi. Hazırlanan numune zaman kaybetmeksizin yüksek vakumlu metal buharlaştırma sistemine yerleştirilerek, vakum ortamına alındı. Basıncın 2,7x10⁻⁷ mbar değerine kadar düşmesi beklendi. Arka omik kontak metalizasyon işleminin tamamlanması için, vakumun iyileşmesinin ardından, numune 350 °C'ye kadar ısıtıldı ve %99,999'luk saflığa sahip Altın (Au) 1500 Å kalınlığında numunenin arka yüzeyine doğru

buharlaştırıldı. Buharlaştırma işleminin tamamlanmasının ardından numune, evoparasyon sisteminde; 320 °C’de 5 dakika tavlanaarak, Au’nın Silisyum yarıiletkenin içersine yayılması ve omik kontağın oluşması sağlandı.

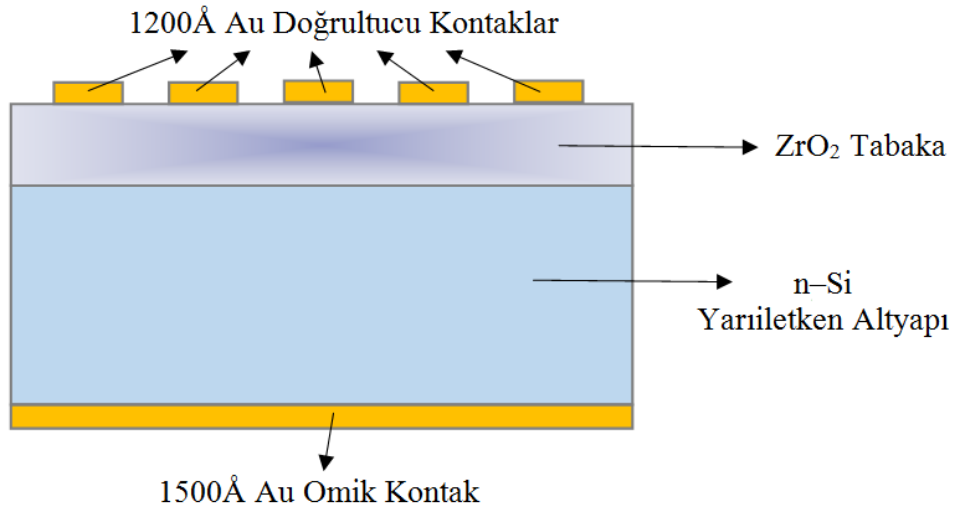


Şekil 3.2. Omik kontak oluşturulmasında kullanılan paslanmaz çelik maske

Arka omik kontağı alınmış $ZrO_2/n-Si$ numunesinin, omik kontağı alınmış yüzeyi alta (ZrO_2 kaplı yüzeyi yukarı) ve üzerine de Şekil 3.3’te verilen $1 \times 1 \text{ cm}^2$ alana ve 2 mm çapında deliklere sahip paslanmaz çelik maske konulduktan sonra, evoparasyon sistemine yerleştirilerek, vakum ortamına alındı. Vakum $3,18 \times 10^{-7}$ mbar seviyesine ulaştığında, oda sıcaklığında numunenin ZrO_2 kaplı ön yüzeyine, pota üzerinden akım geçirilerek %99,999’luk saflığa sahip Au, 1200 Å kalınlığında buharlaştırıldı ve sonrasında tavlama işlemi yapılmadı. Böylece, numunenin ZrO_2 kaplı yüzeyine 2 mm çaplı ve 1200 Å kalınlığında Au doğrultucu kontaklar oluşturulmuş ve Şekil 3.4’te görülen diyotların üretim işlemi tamamlanmış oldu.



Şekil 3.3 Doğrultucu kontak oluşturulmasında kullanılan 2 mm çaplı deliklere sahip paslanmaz çelik maske



Şekil 3.4. Kontak yapılan Au/ZrO₂/n-Si yapısının şematik gösterimi

Oluşturulan bu yapıların elektriksel karakterizasyonunun yapılabilmesi için, malzeme kriyostat içindeki numune tutucuya göre hazırlanan özel bir bakır levha üzerine omik kontak alta gelecek şekilde iletken gümüş pastası yardımı ile yapıştırıldı. Daha sonra, doğrultucu kontaklar üzerine iletken teller gümüş pasta yardımıyla tutturuldu ve böylece yapı elektriksel ölçümler için hazır hale getirildi. Bakır levha üzerine yerleştirilen Schottky yapılar kriyostat içindeki tutucu üzerine monte edildi ve kriyostat vakuma alındı. Deneysel ölçümlerin vakumlanmış ($\sim 10^{-3}$ torr) kriyostat içinde gerçekleştirilmesi sonucunda gürültü gibi dış etkenler en aza indirgenmiş oldu.

3.4. Numunelerin Mikro Yapı Analizleri

Reaktif RF Magnetron Sıçratma Tekniği ile büyütülen Zirkonyum Dioksit ince filmlerinin mikro yapı analizleri Şekil 3.5'te gösterilen JEOL JSM-7001F Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yapıldı. Farklı büyütme (25000X, 50000X, 100000X ve 150000X) oranlarında elde edilen filmlerin SEM görüntülerinden, numunelerin yüzey morfolojileri ve çekirdeklenme mekanizmaları hakkında detaylı bilgiler edinildi. Filmlerin kimyasal kompozisyonunu belirlemek amacı ile Şekil 3.5'te gösterilen ve SEM cihazına bağlı olan OXFORD INCA Enerji-Ayrırmalı X-Işını Analiz (EDX) detektörü kullanıldı. Numunelerin her biri için EDX analizi, 25000X büyütme oranında film yüzeyinin tamamından yapılırken, 100000X büyütme oranında ise numune yüzeyindeki belirli noktalar üzerinden spektrum alınarak gerçekleştirildi.



Şekil 3.5. JEOL JSM-7001F Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

3.5. X-Işını Kırınım Analizleri

ZrO₂ ince film numunelerinin X-Işını Kırınım analizleri, Fatih Üniversitesi BiyoNanoTeknoloji Ar-Ge Merkezi (BiNaTAM)’nde, Şekil 3.6’da gösterilen RIGAKU SmartLab X-Ray Diffractometer cihazı ile 20°-90° aralığında CuK α 1 ($\lambda=1,544\text{\AA}$) radyasyonu kullanılarak elde edildi. Difraktometre tarama hızı 1,5 °/dak olarak ayarlandı.



Şekil 3.6. Rigaku SmartLab X-Ray Diffractometer (XRD) cihazı

3.6. Elektriksel Analiz Sistemi: Akım-Voltaj Ölçümleri

ZrO₂ ince film numunelerinin karanlıkta, I-V karakteristiklerine bakıldı. I-V ölçümleri, Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde kurulu bulunan ve Şekil 3.7'de gösterilen (Keithley 4200) Akım-Voltaj Ölçüm cihazından alındı.



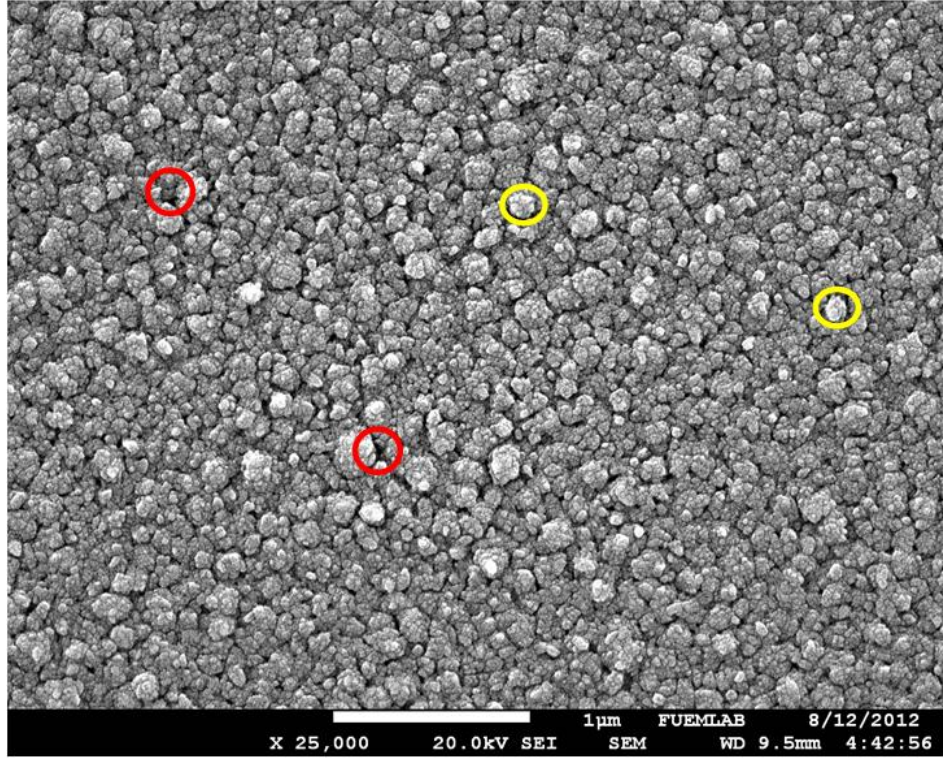
Şekil 3.7. (Keithley 4200) Akım-Voltaj Ölçüm cihazı

4. MİKROYAPI ANALİZ SONUÇLARI

4.1. SEM Gözlemleri ve EDX Sonuçları

4.1.1. ZrO₂-1 Numunesinin SEM ve EDX Gözlemleri

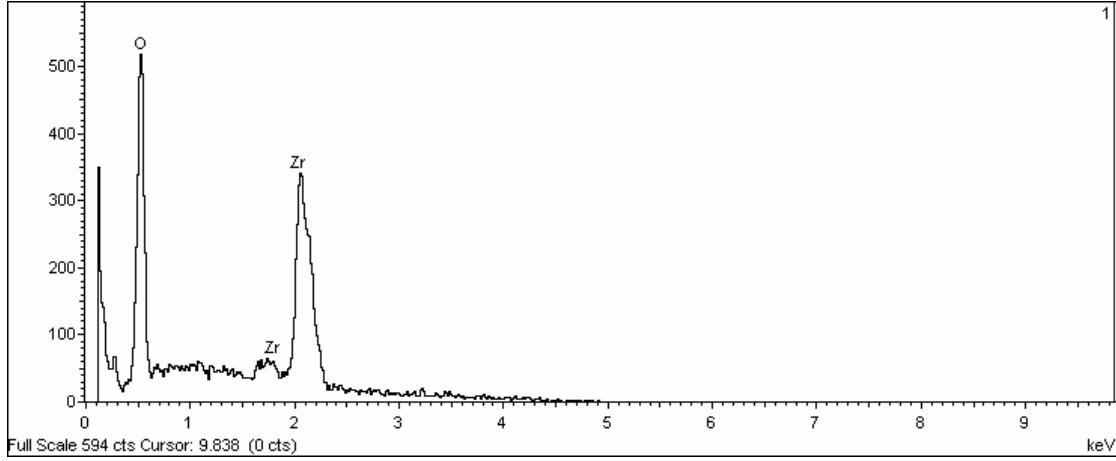
ZrO₂-1 numunesinin yüzey morfolojisini gösteren SEM görüntüsü Şekil 4.1’de görülmektedir. Şekil 4.1’de görüldüğü üzere, ZrO₂-1 numunesinin yüzey yapısı farklı boyutlardaki topak yapılardan ve boşluklardan oluşmaktadır. Oluşan topakların ortalama boyutlarının ~110-260 nm aralığında değiştiği tespit edilmiştir. ZrO₂-1 numunesinin farklı bölgelerinde de benzer topaklanma ve boşluklara rastlanmıştır.



Şekil 4.1. ZrO₂-1 numunesinin genel yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü

Şekil 4.2’de, Şekil 4.1’deki film yüzeyinin tamamından alınan EDX spektrumu görülmektedir. Spektrum sonuçları Tablo 4.1’de verilmektedir. Sonuçlara bakıldığında, ZrO₂-1 numunesinde yüzeyi oluşturan yapıların atomik olarak % 32,05 Zr ve % 67,95 O içerdiği görülür. Bu sonuçlar, ZrO₂-1 numunesinin yüzeyinde ikincil fazın oluşmadığını göstermektedir.

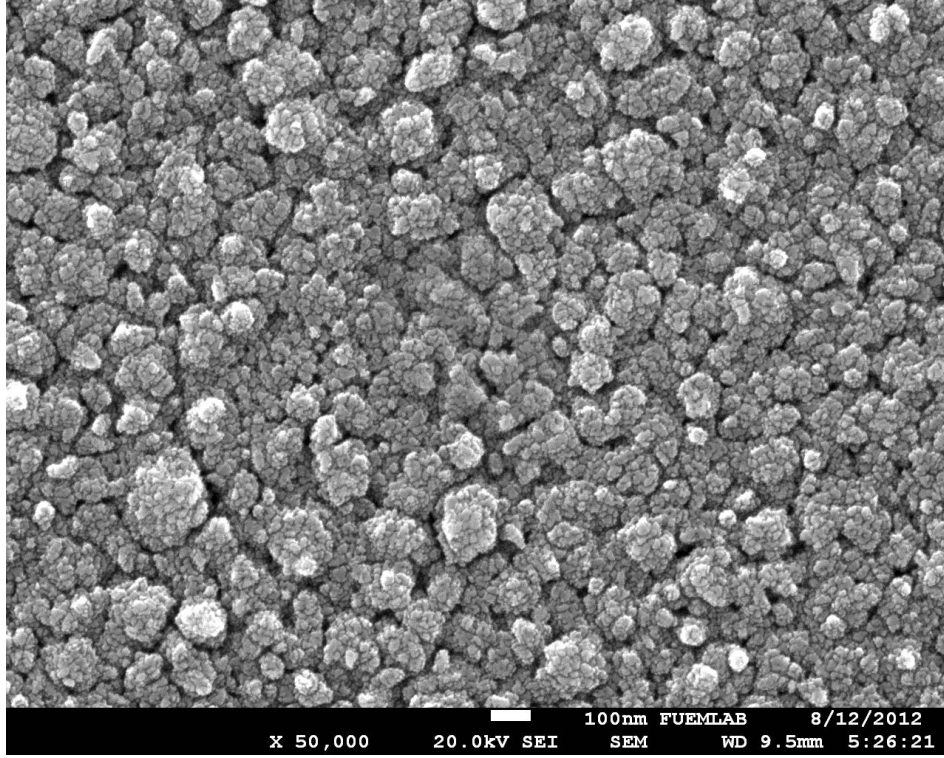
Şekil 4.3'te film yüzeyinin 50000X büyütmede alınan SEM görüntüsü gösterilmektedir. Görüntüye bakıldığında, yapıların herhangi bir yönelim ilişkisine bağlı kalmaksızın kendi aralarında rastgele yönelimli oldukları net olarak görülmektedir. Ayrıca, bu yapıların kristalleşmesi açık bir şekilde görülmektedir. Topaklanmaları oluşturan küçük boyutlu taneler ayırt edilmektedir. Ayrıca film yüzeyindeki yapılar arasındaki boşluklar daha belirgindir.



Şekil 4.2. Şekil 4.1'de gösterilen yüzeyin tamamından alınan EDX spektrumu

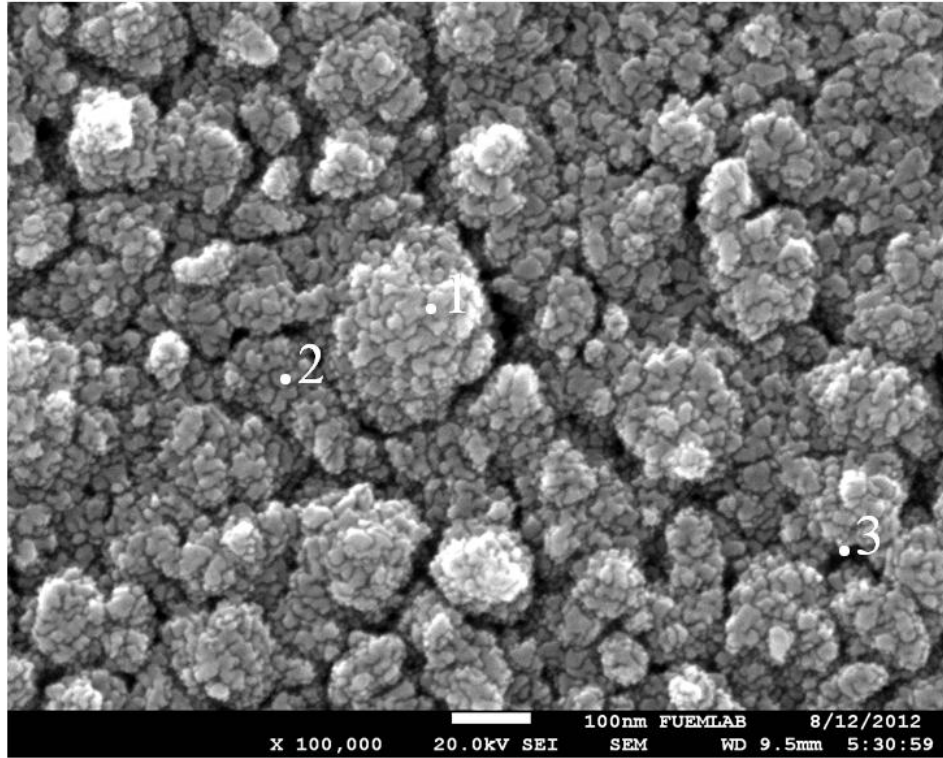
Tablo 4.1. Şekil 4.2'deki EDX spektrumunun sonuçları

Element	Ağırlıkça %	Atomik %
Zr	72,89	32,05
O	27,11	67,95



Şekil 4.3. ZrO₂-1 numunesinden yüksek büyütmede alınan ve tane yapılarını gösteren SEM görüntüsü

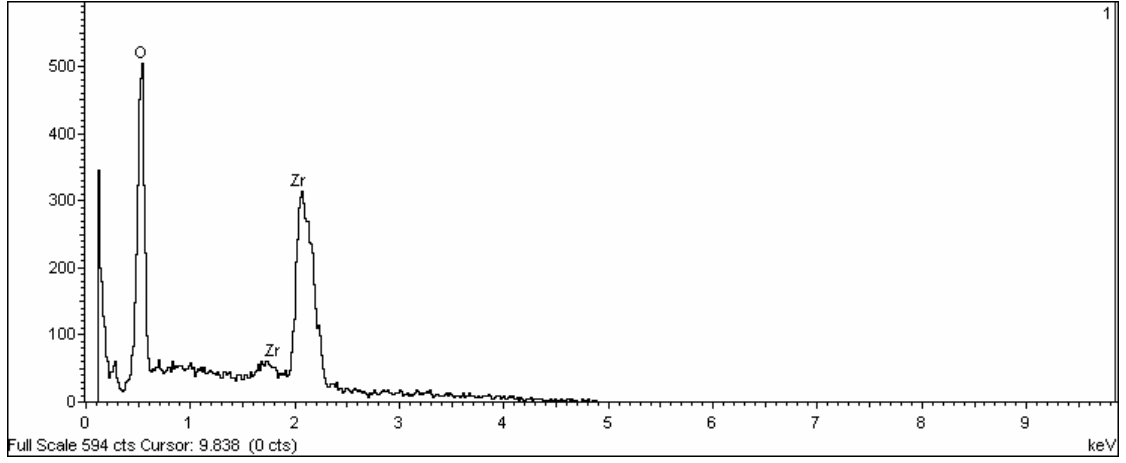
ZrO₂-1 numunesinin film yüzeyinin yapısı hakkında daha detaylı bilgiler elde edebilmek için daha yüksek büyütme oranında görüntüler alınmıştır. Şekil 4.4, ZrO₂-1 numunesinin 100000X büyütmede çekilen detaylı SEM görüntüsüdür. Görüntü incelendiğinde, Şekil 4.1'deki büyütme oranında dikkat çeken topakların çekirdeklenme mekanizması daha net bir şekilde gözlemlenirken, bu yapıların aslında daha küçük boyutlara sahip tanelerin bir araya gelerek oluşturdukları istiflenmeler oldukları açıkça görülmektedir.



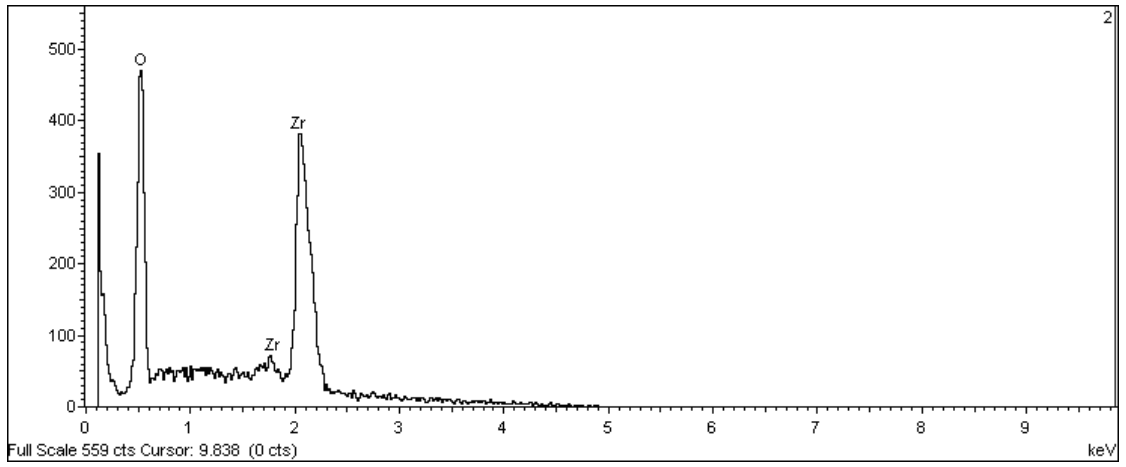
Şekil 4.4. Şekil 4.3'te gösterilen bölgenin detaylı SEM görüntüsü

Bu yapıların kimyasal bileşimleri hakkında bilgi sahibi olabilmek için yüzey üzerinde farklı noktalardan EDX spektrumları alınmıştır. Şekil 4.5.a'da gösterilen EDX spektrumu, Şekil 4.4'teki 1 nolu noktadan (Spektrum 1), Şekil 4.5.b'de gösterilen EDX spektrumu, Şekil 4.4'teki 2 nolu noktadan (Spektrum 2) ve Şekil 4.5.c'de gösterilen EDX spektrumu Şekil 4.4'te 3 olarak işaretlenen noktadan (Spektrum 3) alınmıştır. Spektrumların elementsel sonuçları Tablo 4.2'de verilmektedir. Yüzey üzerinde farklı noktalardan alınan EDX spektrumlarından, incelenen film yüzeyinin her bölgesinin birbirine yakın atomik yüzdelere sahip Zr ve O elementlerinden oluştuğu görülmektedir. Ayrıca, EDX analizi sonucunda boşluk olarak görünen 3 nolu yapının iç kısmında ZrO_2 yapının var olduğu anlaşılmaktadır.

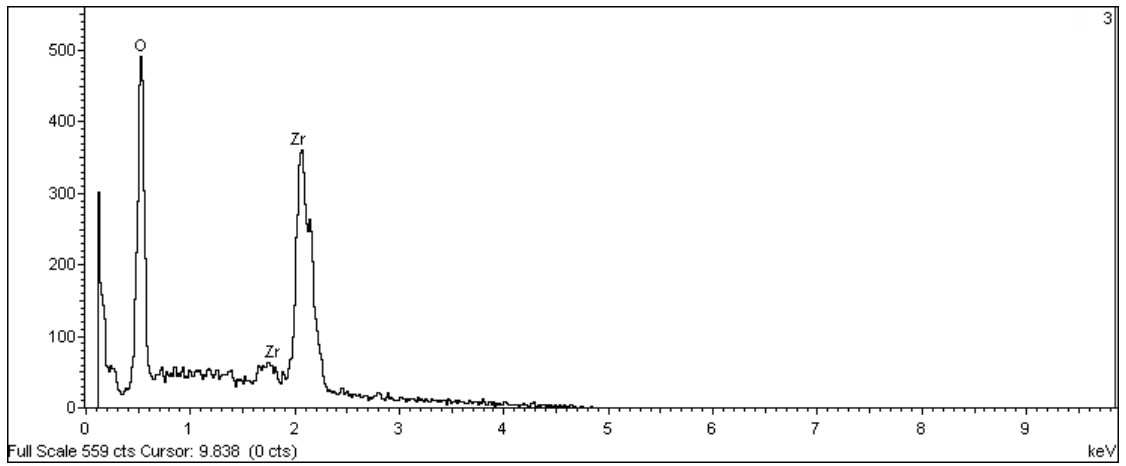
Şekil 4.6'da film yüzeyinin mikro yapısını oluşturan küçük boyutlu tanelerin detaylı görüntüleri gösterilmektedir. Ortalama tane boyutlarının ise 25 nm'nin altında oldukları belirlenmiştir.



(a)



(b)

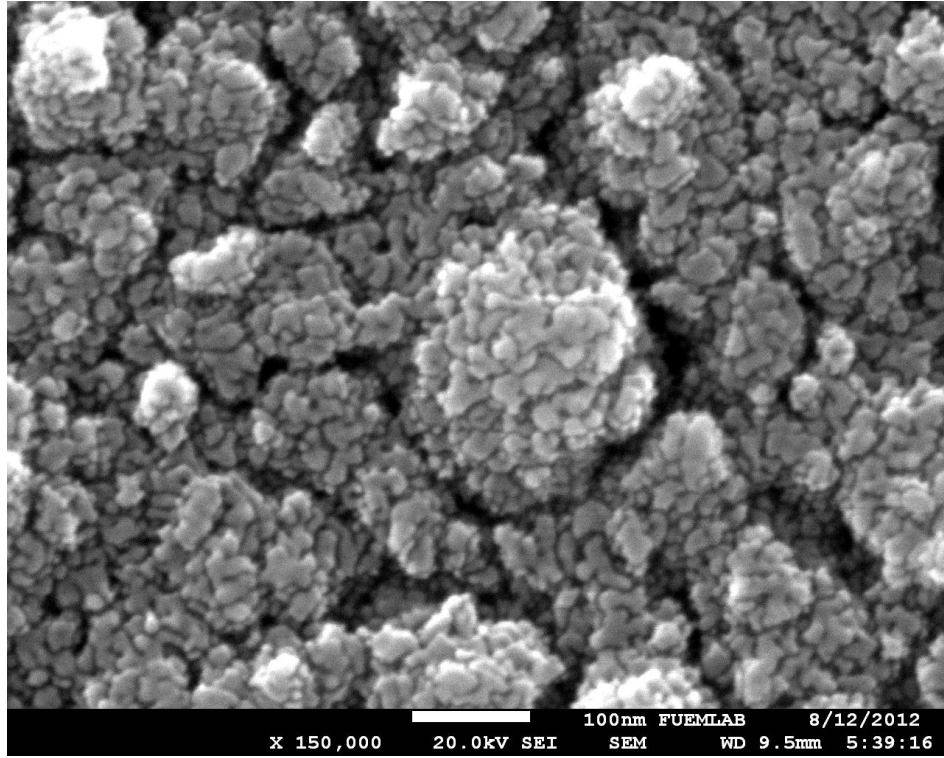


(c)

Şekil 4.5. Şekil 4.4'te gösterilen film yüzeyinin (a) 1, (b) 2, (c) 3 olarak işaretlenen noktalarından alınan EDX spektrumları

Tablo 4.2. Şekil 4.5’te gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları

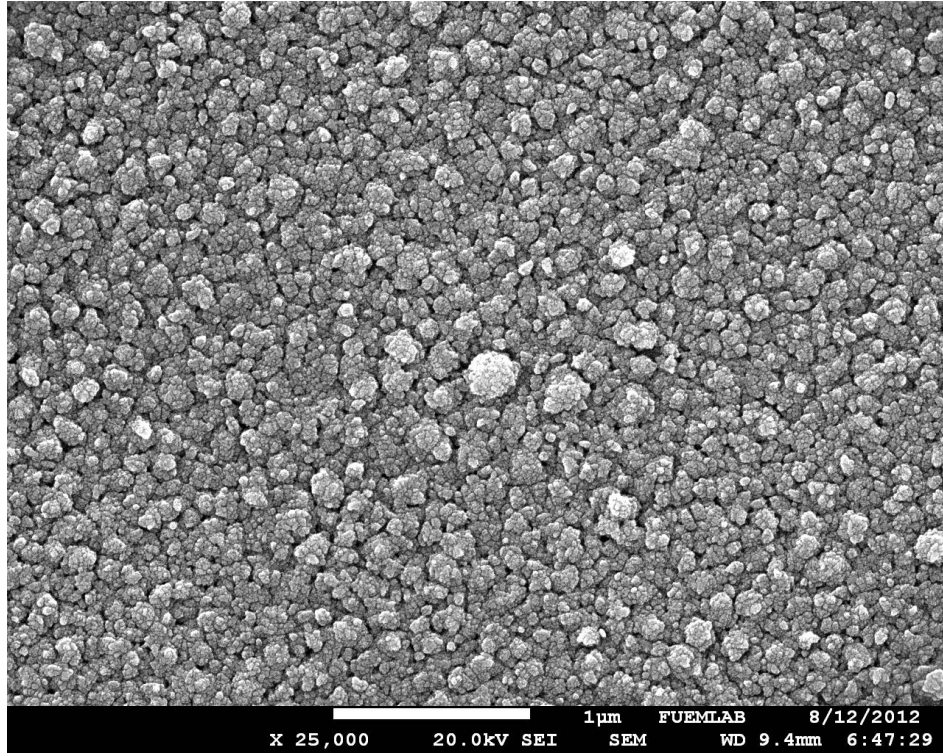
Spektrum 1		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
Zr	70,52	29,56
O	29,48	70,44
Spektrum 2		
Zr	77,01	37,01
O	22,99	62,99
Spektrum 3		
Zr	75,08	34,58
O	24,92	65,42



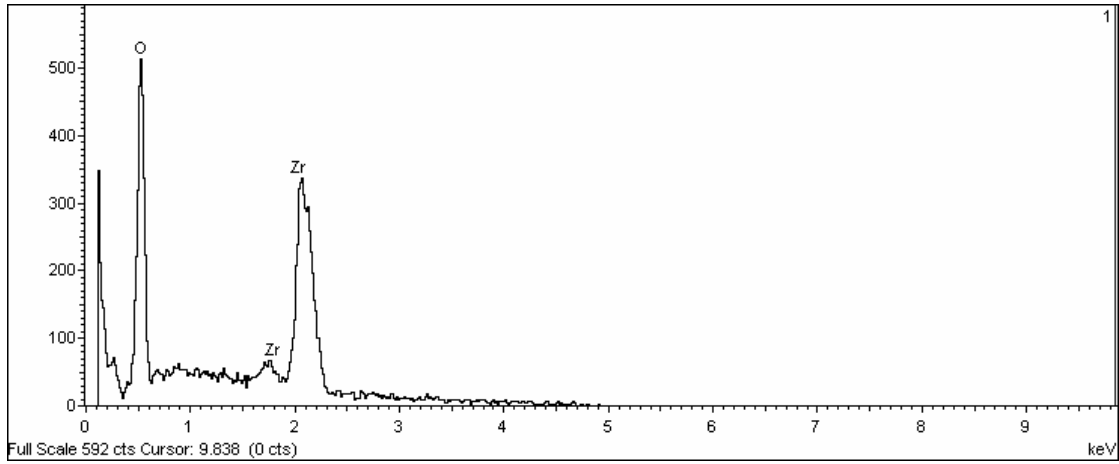
Şekil 4.6. Şekil 4.4’te gösterilen bölgenin detaylı SEM görüntüsü

ZrO₂-1 numunesinin film yüzeyinin 25000X büyütme oranında farklı bir bölgesinden alınan SEM görüntüsü Şekil 4.7’de gösterilmektedir. Görüntüden de anlaşıldığı üzere, ZrO₂-1 numunesinin yüzey morfolojisinin Şekil 4.1’de incelenen bölge ile benzer özellikler sergilediği görülmektedir. Bu büyütme oranında gözlenen topakların ölçülen boyutlarının ~74 nm ile 260 nm aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Film morfolojisinde görülen topaklanmaların, film yüzeyinin pürüzlülüğünü artırdığı düşünülmektedir. Şekil

4.8’de, görüntülenen film yüzeyinin tamamından alınan EDX spektrumu gösterilmektedir. Tablo 4.3’te verilen spektrum sonuçlarının, Şekil 4.1’de verilen bölgenin kompozisyonu ile uyum içerisinde oldukları tespit edilmiştir.



Şekil 4.7. ZrO₂-1 numunesinin farklı bir yüzey bölgesinden alınan SEM görüntüsü

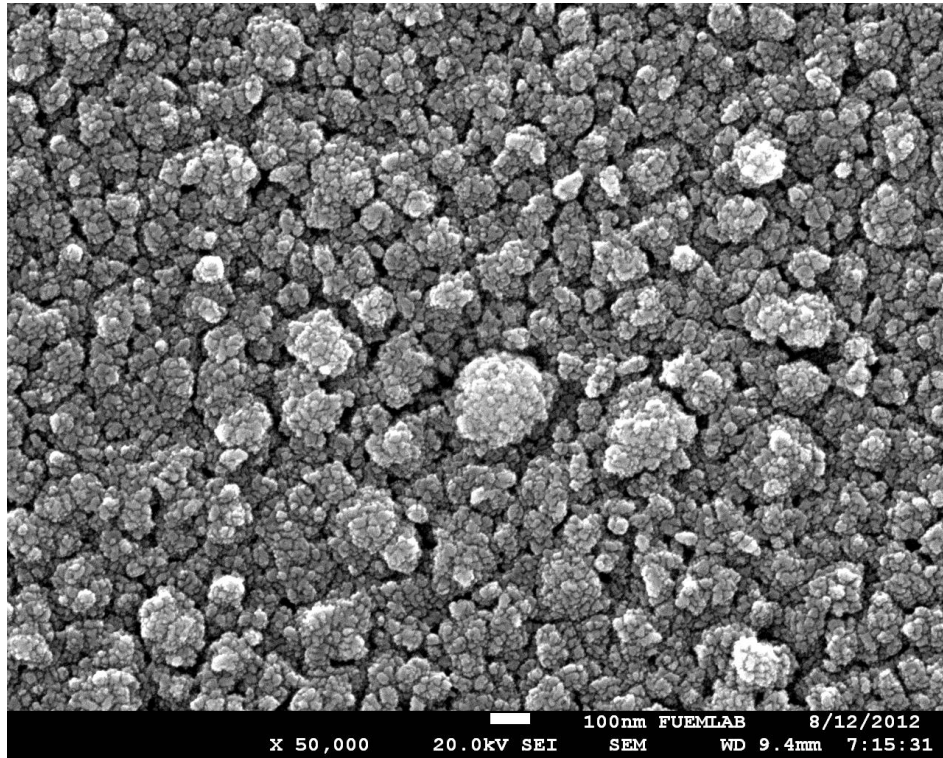


Şekil 4.8. Şekil 4.7’de gösterilen yüzeyin tamamından alınan EDX spektrumu

Tablo 4.3. Şekil 4.8’deki EDX spektrumunun sonuçları

Element	Ağırlıkça %	Atomik %
Zr	72,26	31,36
O	27,74	68,64

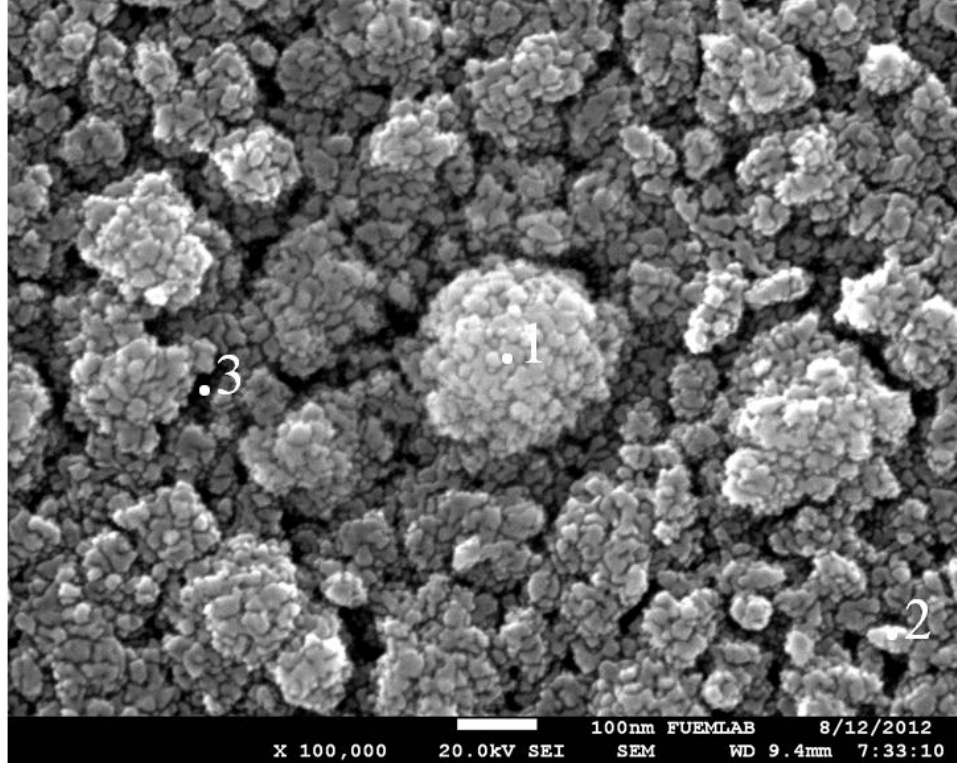
Şekil 4.9’da ZrO_2 -1 numunesinin 50000X büyütmede alınan SEM görüntüsü görülmektedir. Şekil 4.7’de gözlenen yapıların detaylı görüntüleri bu büyütme oranında daha yakından izlenebilmektedir. Filmin yüzey yapısını oluşturan topaklanmalar, bu topaklanmaları meydana getiren küçük boyutlu taneler ve yüzey boşlukları net bir şekilde görülmektedir. Benzer morfolojik özelliklerin film yüzeyinin bu bölgesinde de sürdürüldüğü anlaşılmaktadır.



Şekil 4.9. ZrO_2 -1 numunesinden yüksek büyütmede alınan ve tane yapılarını gösteren SEM görüntüsü

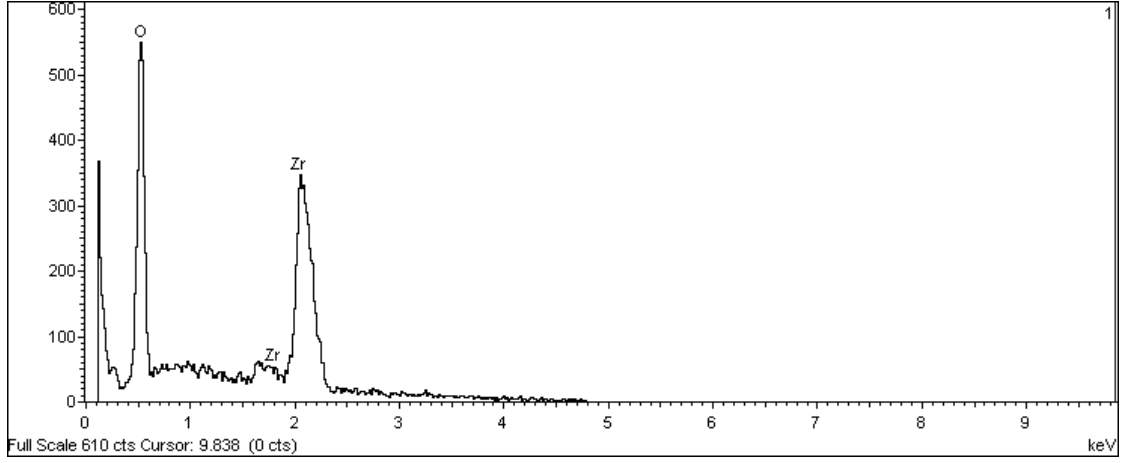
ZrO_2 -1 numunesinin yüzey yapısını oluşturan tanelerin morfolojilerini daha detaylı görebilmek için 100000X büyütme oranında alınan SEM görüntüsü Şekil 4.10’da gösterilmektedir. Aralarında boşluklar bulunacak bir şekilde yüzeyde rastgele dağılan düzensiz taneler filmin yüzey yapısını tamamlamaktadır. Şekil 4.11’de, incelenen film yüzeyinin farklı noktalarından alınan EDX spektrumları gösterilmektedir. Şekil 4.11.a’daki

EDX spektrumu Şekil 4.10'da gösterilen 1 nolu noktadan (Spektrum 1), Şekil 4.11.b'deki EDX spektrumu Şekil 4.10'da 2 nolu noktadan (Spektrum 2) ve Şekil 4.11.c'deki EDX spektrumu Şekil 4.10'da 3 nolu olarak işaretlenen noktadan (Spektrum 3) alınmıştır. Tablo 4.4'te verilen spektrum sonuçlarına bakıldığında, elementsel analizleri yapılan noktaların birbirine yakın atomik yüzdelerde Zr ve O elementlerini ihtiva ettiği görülmektedir.

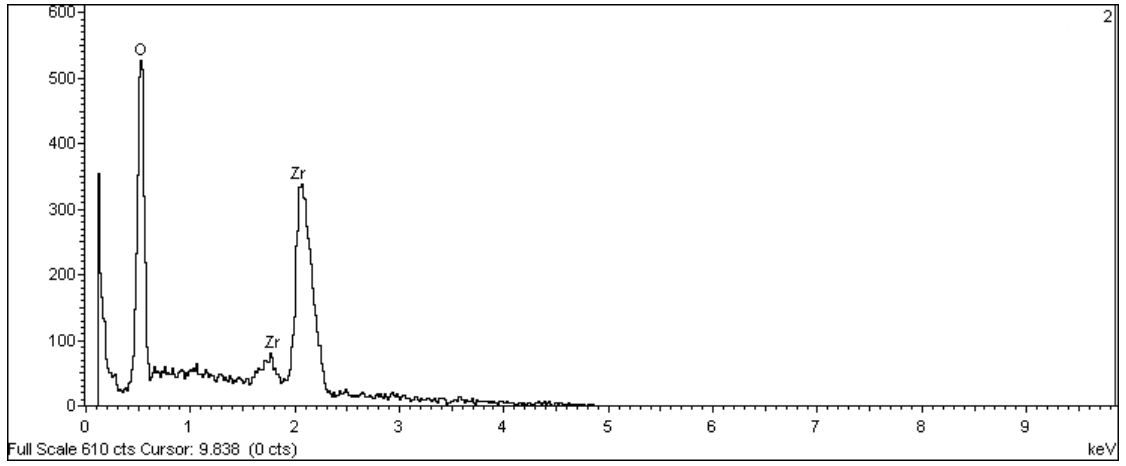


Şekil 4.10. Şekil 4.9'da gösterilen bölgenin detaylı SEM görüntüsü

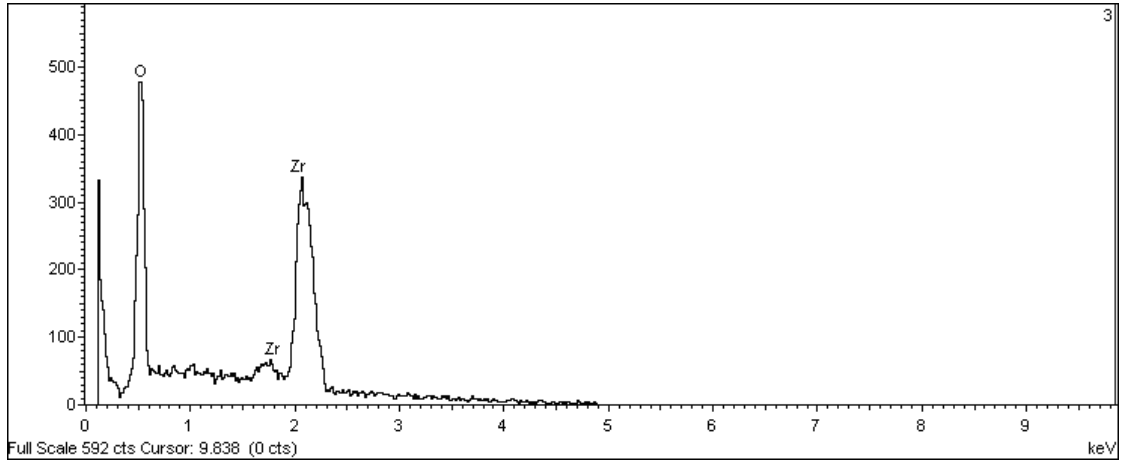
Şekil 4.12, film yüzeyinin mikro yapısının 150000X büyütmede alınan SEM görüntüsüdür. Küçük boyutlu taneler ve bunların istiflenmeleri net olarak görülmektedir. Ortalama tane boyutları yaklaşık 9 nm ile 19 nm aralığında değişmektedir.



(a)



(b)

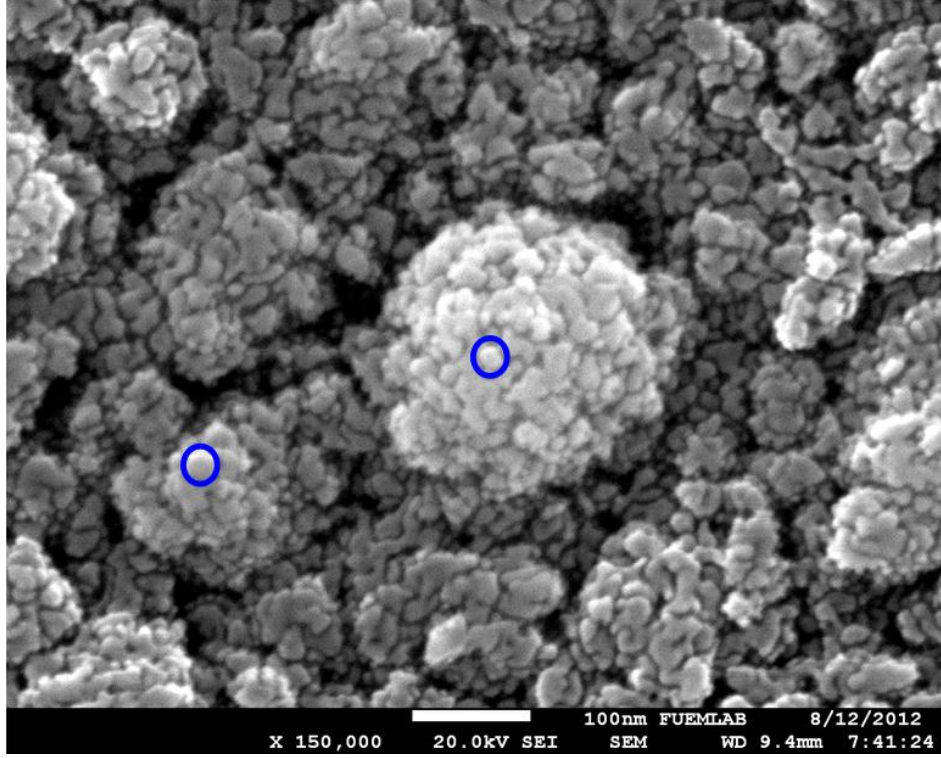


(c)

Şekil 4.11. Şekil 4.10'da gösterilen film yüzeyinin (a) 1, (b) 2, (c) 3 olarak işaretlenen noktalarından alınan EDX spektrumları

Tablo 4.4. Şekil 4.11’de gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları

Spektrum 1		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
Zr	70,68	29,71
O	29,32	70,29
Spektrum 2		
Zr	72,24	31,34
O	27,76	68,66
Spektrum 3		
Zr	72,47	31,58
O	27,53	68,42

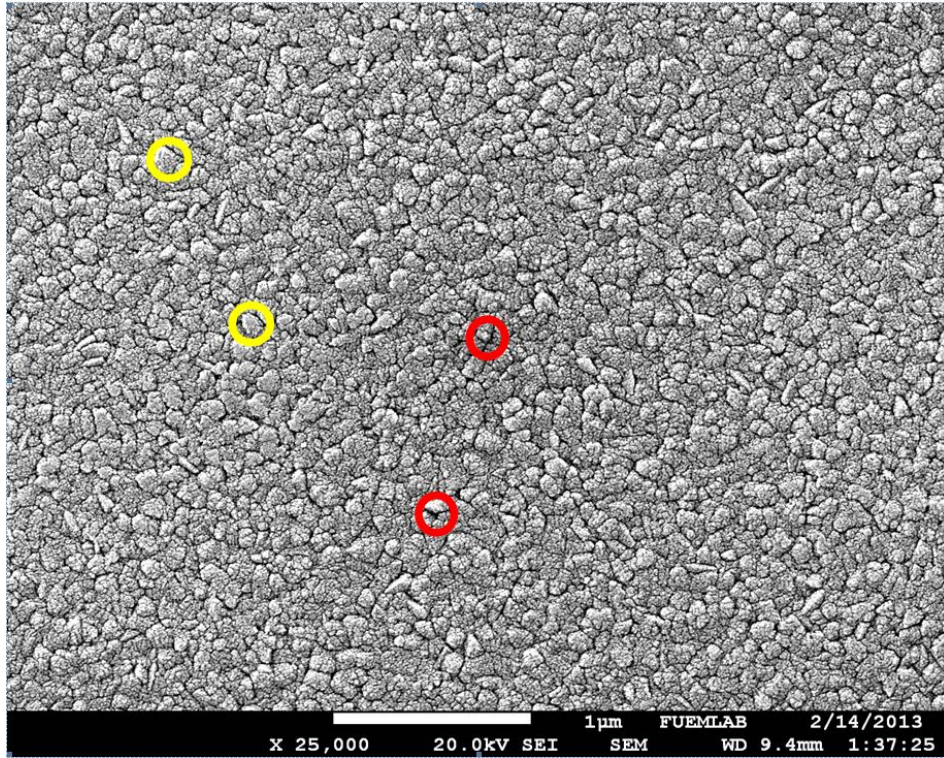


Şekil 4.12. Şekil 4.10’da gösterilen bölgenin detaylı SEM görüntüsü

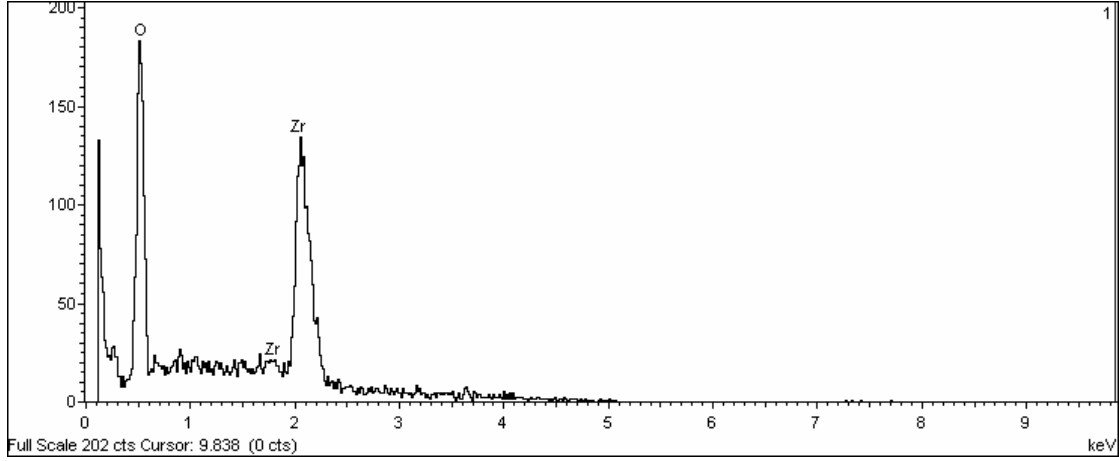
4.1.2. ZrO₂-2 Numunesinin SEM ve EDX Gözlemleri

Şekil 4.13, ZrO₂-2 numunesinin 25000X büyütmede çekilen SEM görüntüsüdür. Görüntüden de anlaşıldığı gibi, ZrO₂-2 numunesinin yüzey yapısında yer alan yapıların düzensiz ve gelişmiş güzel yönelimli oldukları net bir biçimde yer almaktadır. ZrO₂-1 filminin yüzey morfolojisine benzer olarak ZrO₂-2 filmi yapısında da boşlukların olduğu, ancak farklı olarak topaklanmaların daha küçük boyutlarda ve az sayıda olduğu görülmektedir. Ortalama topak boyutu ~110 nm olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.14’de, Şekil 4.13’teki film yüzeyinin tamamından alınan EDX spektrumu görülmektedir. Spektrum sonuçları Tablo 4.5’de verilmektedir. Sonuçlara bakıldığında, ZrO₂-2 numunesinde yüzeyi oluşturan yapıların atomik olarak % 33,30 Zr ve % 66,70 O içerdiği görülmektedir.



Şekil 4.13. ZrO₂-2 numunesinin genel yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü

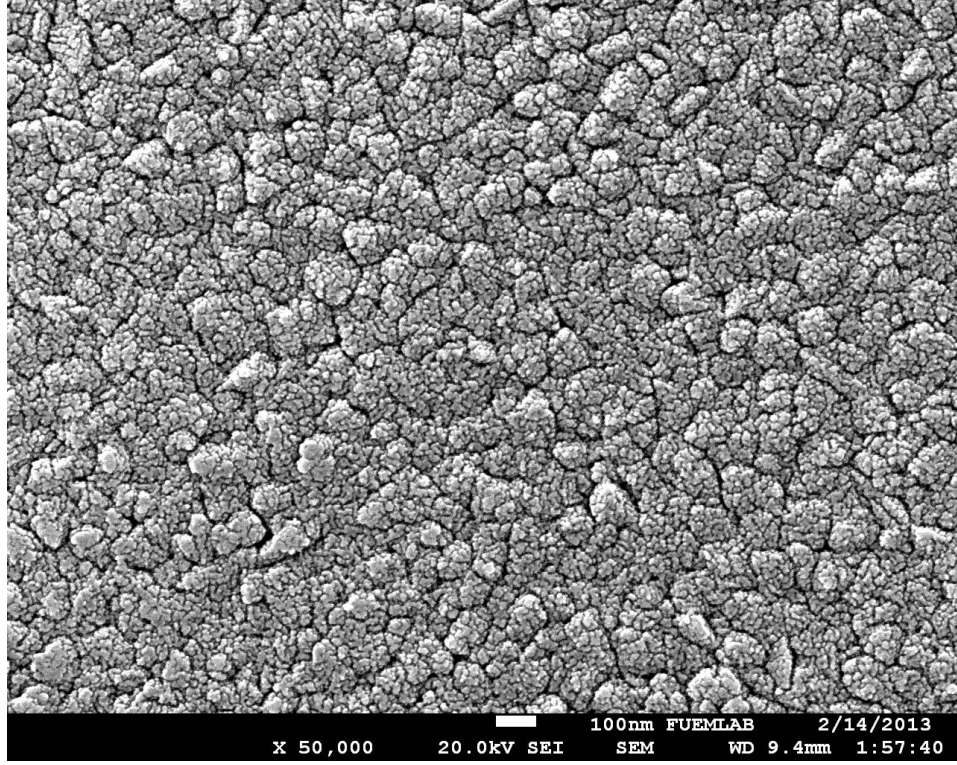


Şekil 4.14. Şekil 4.13'te gösterilen yüzeyin tamamından alınan EDX spektrumu

Tablo 4.5. Şekil 4.14'teki EDX spektrumunun sonuçları

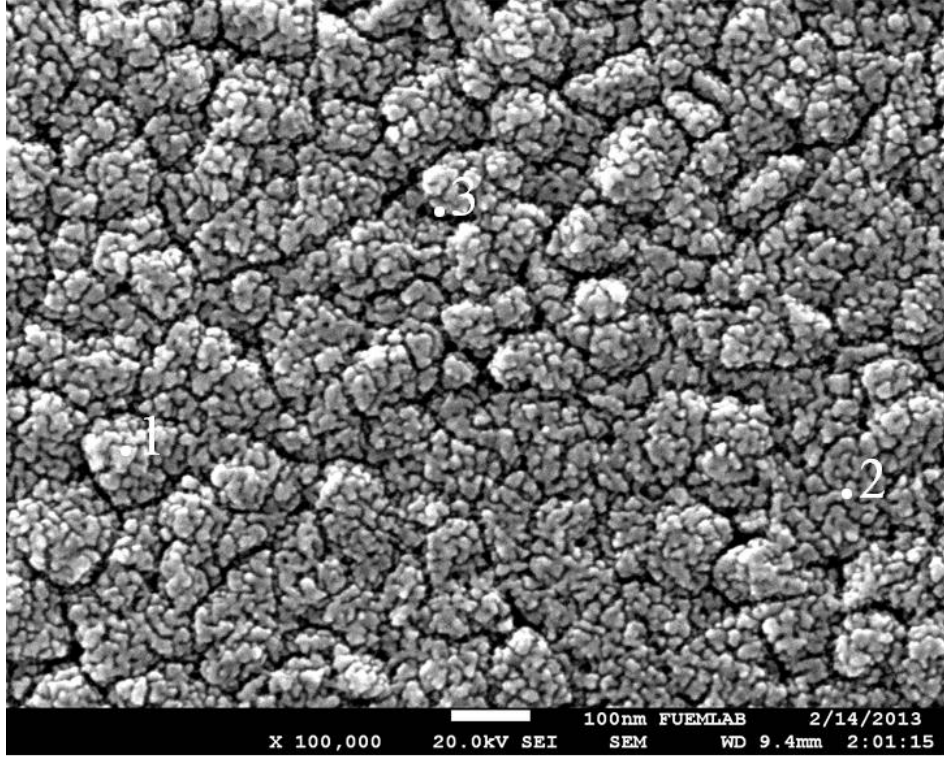
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
Zr	74,01	33,30
O	25,99	66,70

Şekil 4.15, ZrO_2 -2 numunesinin aynı bölgeden 50000X büyütmede alınan SEM görüntüsüdür. Burada gözlemlenen yapıları oluşturan istiflenmiş durumdaki farklı büyüklükteki taneler daha belirgin bir şekilde göze çarpmaktadır. Bu tanelerin ortalama büyüklüklerinin, ZrO_2 -1 filmi için aynı büyütmede gözlemlenen tane boyutlarına göre büyük oldukları görülmektedir. ZrO_2 -1 filminde olduğu gibi ZrO_2 -2 filminde de yapıların düzensiz ve rastgele bir yönelime sahip oldukları görülmektedir.



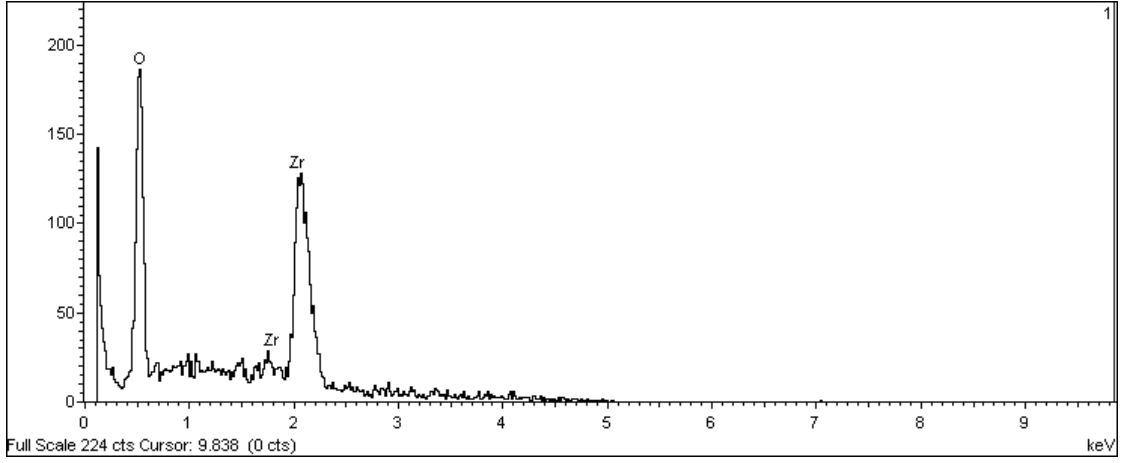
Şekil 4.15. ZrO₂-2 numunesinden yüksek büyütmede alınan ve tane yapılarını gösteren SEM görüntüsü

ZrO₂-2 numunesinde film yüzeyini oluşturan yapıların morfolojilerini daha yakından gösteren 100000X büyütme SEM görüntüsü Şekil 4.16'da verilmektedir. Görüntü incelendiğinde, ZrO₂-2 filmi yapısındaki boşluk genişlikleri ve yoğunluğunun, ZrO₂-1 filmindeki boşluk genişlikleri ve yoğunluğuna kıyasla daha az olduğu görülmektedir. Aynı numunenin Şekil 4.16'daki büyütme oranında yapıların çekirdeklenme mekanizması daha net bir şekilde görülmektedir. Bu yapıların kimyasal bileşimleri hakkında bilgi sahibi olabilmek için yüzey üzerindeki farklı noktalardan EDX spektrumları alınmıştır. Şekil 4.17.a'da gösterilen EDX spektrumu Şekil 4.16'daki 1 nolu noktadan (Spektrum 1), Şekil 4.17.b'de gösterilen EDX spektrumu Şekil 4.16'daki 2 nolu noktadan (Spektrum 2) ve Şekil 4.17.c'de gösterilen EDX spektrumu Şekil 4.16'da 3 olarak işaretlenen noktadan (Spektrum 3) alınmıştır. Spektrumların elementsel sonuçları Tablo 4.6'da verilmektedir. İncelenen film yüzeyinin farklı noktalarından alınan her bir EDX spektrumundan elde edilen sonuçlar birbirine yakın değerler vermiştir. Ayrıca, EDX sonuçlarından boşluk olarak görünen 3 nolu yapının iç kısmında ZrO₂ yapının var olduğu anlaşılmaktadır.

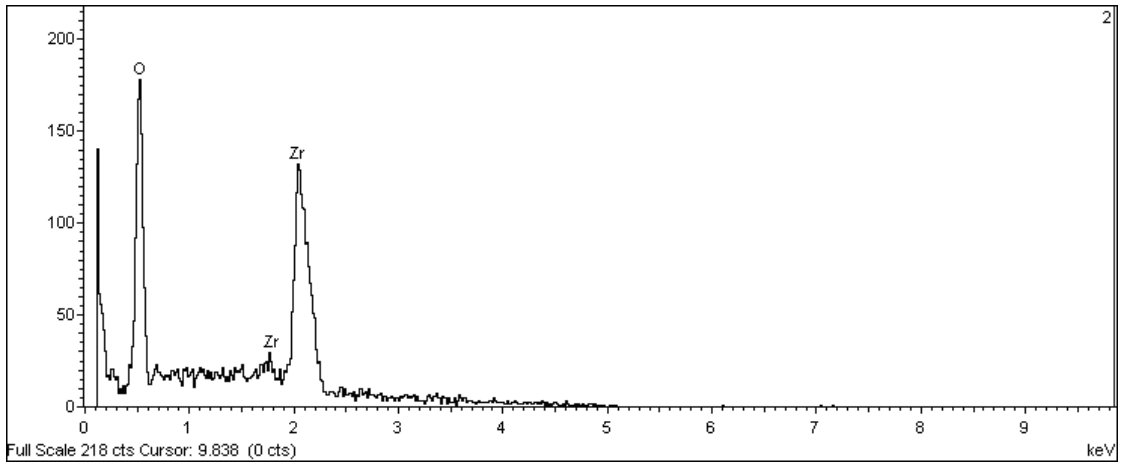


Şekil 4.16. Şekil 4.15'te gösterilen bölgenin detaylı SEM görüntüsü

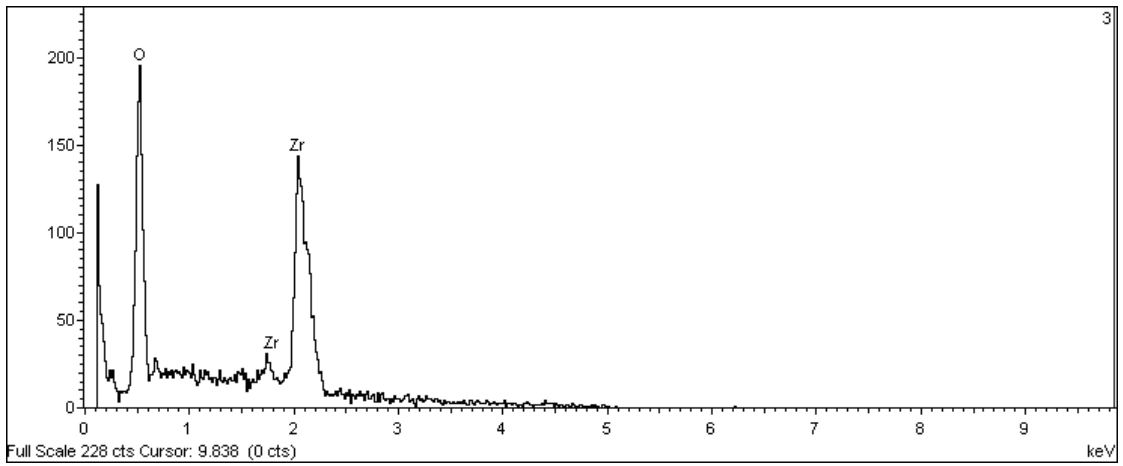
ZrO₂-2 film numunesinin yüzey mikro yapısının 150000X büyütme oranında alınan detaylı SEM görüntüsü Şekil 4.18'de gösterilmektedir. Düzensiz morfolojilere sahip olan tanelerin ortalama boyutları 9-20 nm aralığında değişmektedir.



(a)



(b)

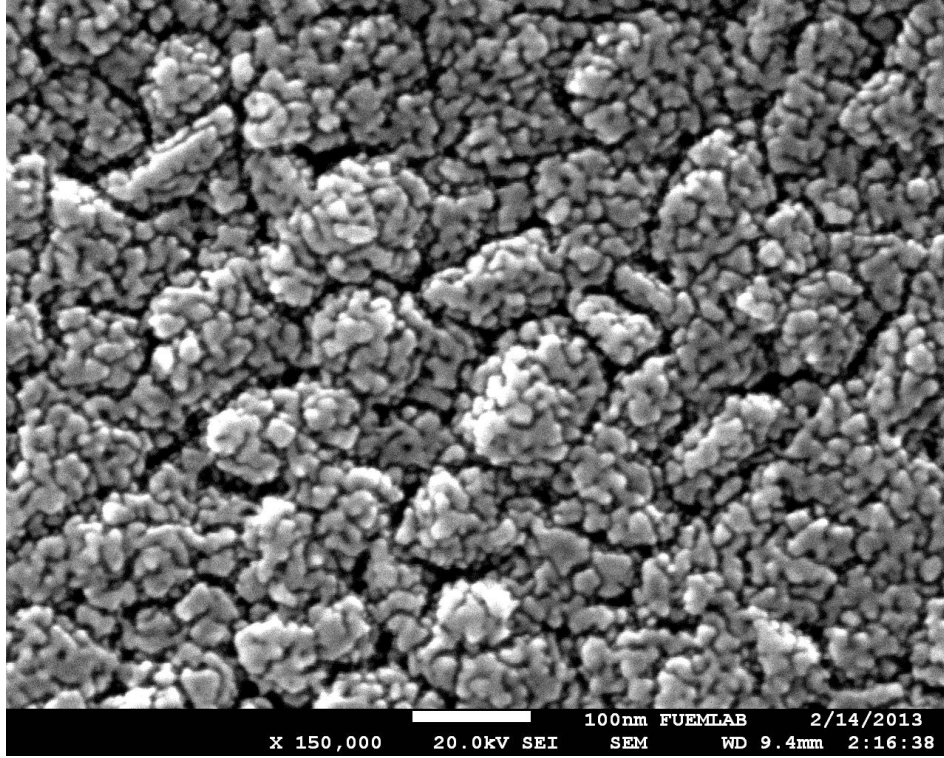


(c)

Şekil 4.17. Şekil 4.16’da gösterilen film yüzeyinin (a) 1, (b) 2, (c) 3 olarak işaretlenen noktalarından alınan EDX spektrumları

Tablo 4.6. Şekil 4.14'te gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları

Spektrum 1		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
Zr	73,58	32,82
O	26,42	67,18
Spektrum 2		
Zr	74,25	33,58
O	25,75	66,42
Spektrum 3		
Zr	74,71	34,13
O	25,29	65,87

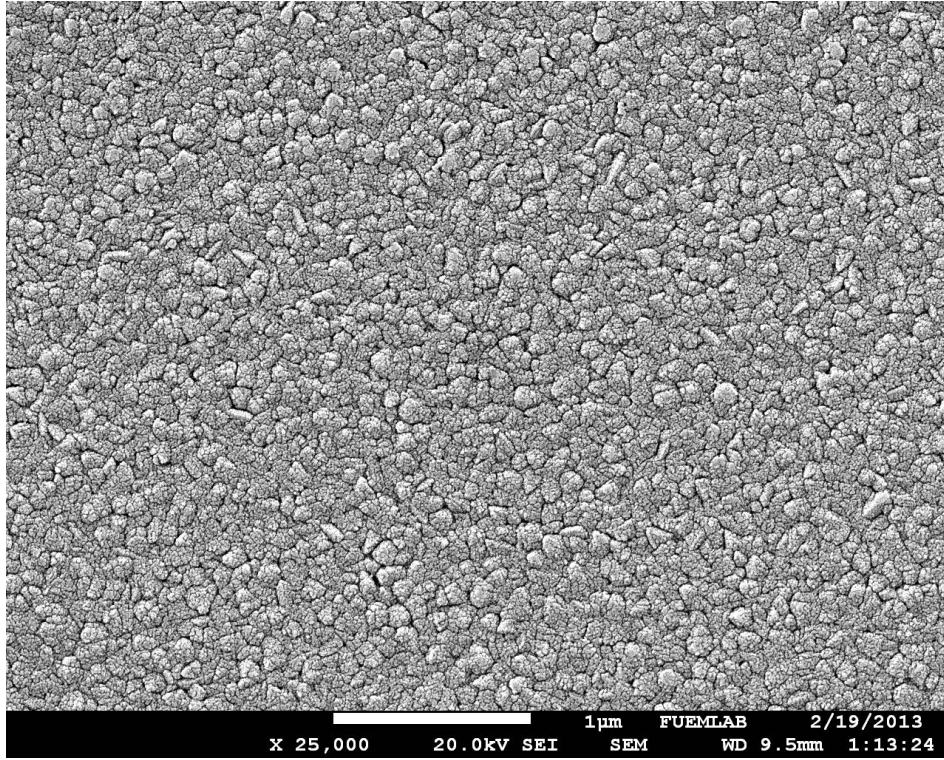


Şekil 4.18. Şekil 4.16'da gösterilen bölgenin detaylı SEM görüntüsü

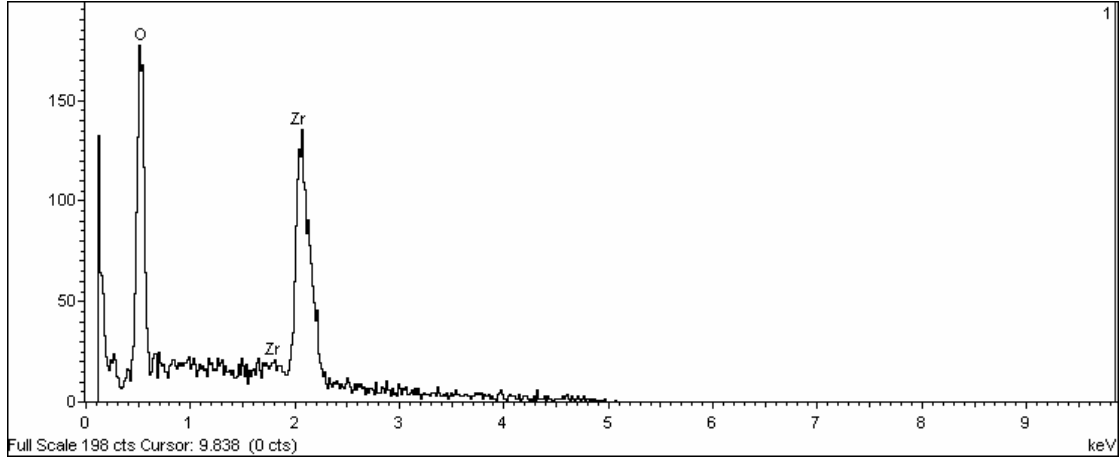
ZrO₂-2 numunesinin film yüzeyinin 25000X büyütme oranında başka bir bölgesinden alınan SEM görüntüsü Şekil 4.19'da verilmektedir. Böylece, yüzey morfolojisinin filmin her bölgesinde homojen olup olmadığı hakkında detaylı bilgilerin elde edilmesi amaçlanmaktadır. Görüntüden anlaşılabileceği gibi, ZrO₂-2 numunesinin morfolojik yapısının Şekil 4.13'te incelenen bölgenin özellikleri ile benzer olduğu görülmektedir. ZrO₂-2 filminin bu bölgesindeki film yapısında da ortalama ~110 nm boyutunda küçük ve

az sayıda topaklanmaların olduğu tespit edilmiştir. ZrO_2 -2 filminin yüzey morfolojisinde belirlenen topak boyutlarının ZrO_2 -1 filmindeki topak boyutlarına oranla daha küçük oldukları sonucu elde edilmiştir. Böylece, ZrO_2 -1 filmine kıyasla, ZrO_2 -2 filminde yapısal kusurların daha az olduğu söylenebilir. Yine taneler arasındaki boşluklar dikkat çekmektedir.

Şekil 4.20’de, genel kimyasal element analizinin yapılması amacıyla yüzeyin tamamından alınan EDX spektrumu görülmektedir. Tablo 4.7’de verilen spektrum sonuçları ile Tablo 4.5’deki spektrum sonuçlarının uyum içerisinde oldukları belirlenmiştir.



Şekil 4.19. ZrO_2 -2 numunesinin farklı bir yüzey bölgesinden alınan SEM görüntüsü

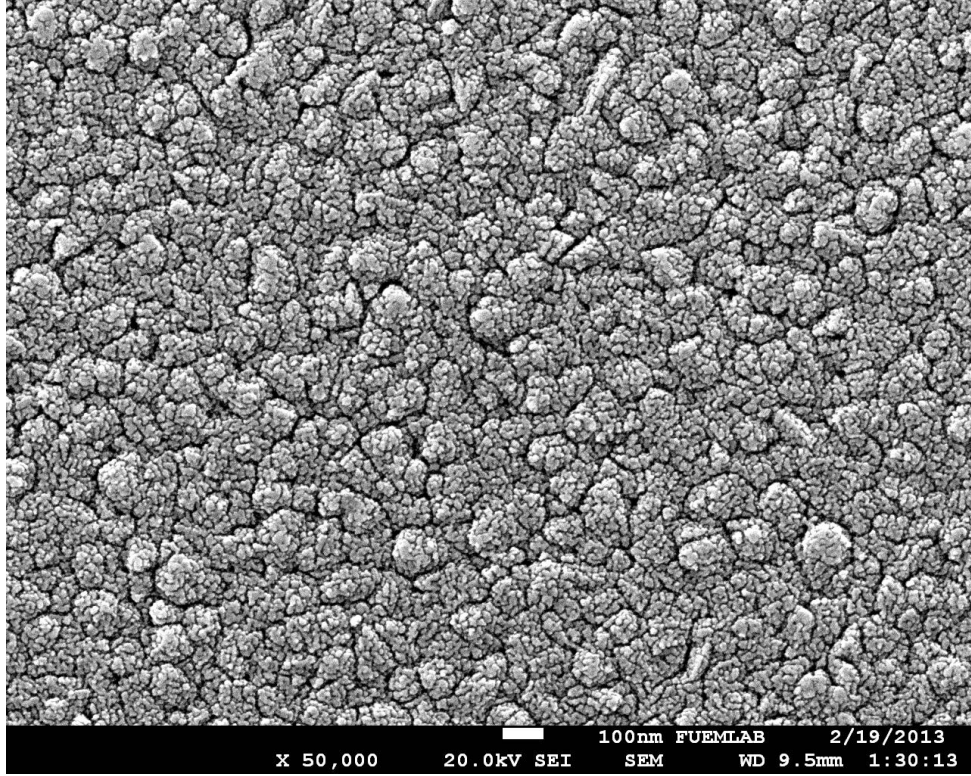


Şekil 4.20. Şekil 4.19’da gösterilen yüzeyin tamamından alınan EDX spektrumu

Tablo 4.7. Şekil 4.20’deki EDX spektrumunun sonuçları

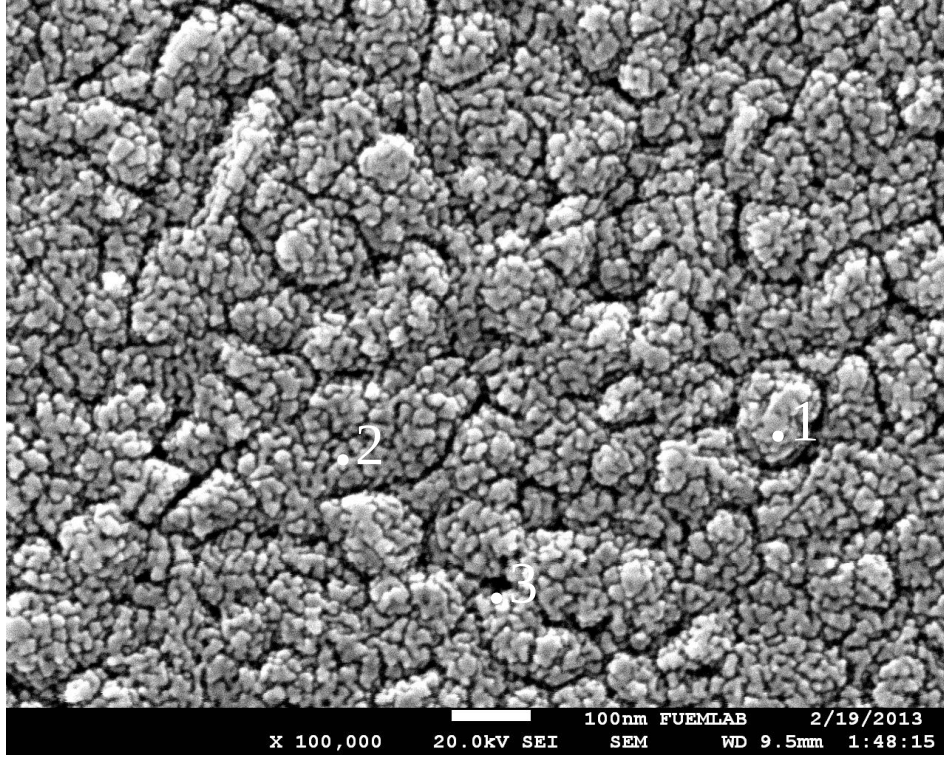
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
Zr	74,96	34,43
O	25,04	65,57

Şekil 4.21’de film yüzeyinin 50000X büyütmede alınan SEM görüntüsü sunulmaktadır. Şekil 4.19’da gözlenen yapıların detaylı görüntüleri bu büyütme oranında daha yakından izlenebilmektedir. Film yüzeyindeki küçük boyutlu tanelerin birleşmeleri sonucu ortaya çıkan büyük boyutlu tane yığınlarının gelişi güzel yönelimleri bu bölgede de net olarak görülmektedir.



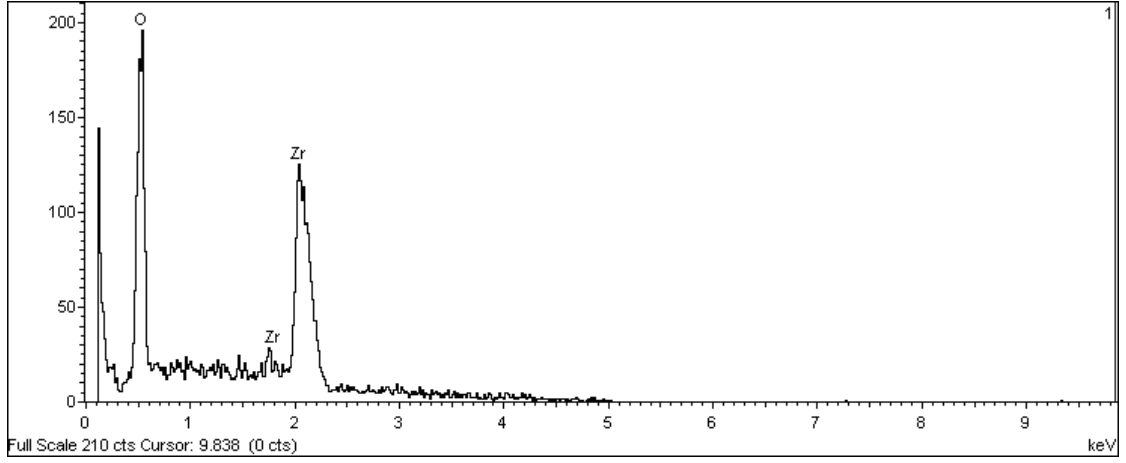
Şekil 4.21. ZrO_2 -2 numunesinden yüksek büyütmede alınan ve tane yapılarını gösteren SEM görüntüsü

Şekil 4.22, aynı bölgenin 100000X büyütme oranında alınan detaylı SEM görüntüsüdür. ZrO_2 -2 numunesinin bu bölgesinde de yapılar arasındaki boşluk genişlikleri ve yoğunluğunun ZrO_2 -1 film yüzeyi yapısına kıyasla daha az olduğu görülmektedir. Şekil 4.23'te, Şekil 4.22'de gösterilen bölgeden alınan EDX spektrumları ve Tablo 4.8'de bu EDX spektrumlarının sonuçları gösterilmektedir. Şekil 4.23.a'daki EDX spektrumu 1 nolu noktadan (Spektrum 1), Şekil 4.23.b'deki EDX spektrumu 2 nolu noktadan (Spektrum 2) ve Şekil 4.23.c'deki EDX spektrumu 3 olarak işaretlenen noktadan (Spektrum 3) alınmıştır. Tablo 4.8'deki spektrum sonuçları incelendiğinde, elde edilen sonuçların Tablo 4.6'daki sonuçlar ile uyumluluk gösterdiği görülmektedir. Özellikle 3 nolu spektrum sonucundan, boşluğun iç kısmında da ZrO_2 yapıların yer aldığı neticesi elde edilmiştir.

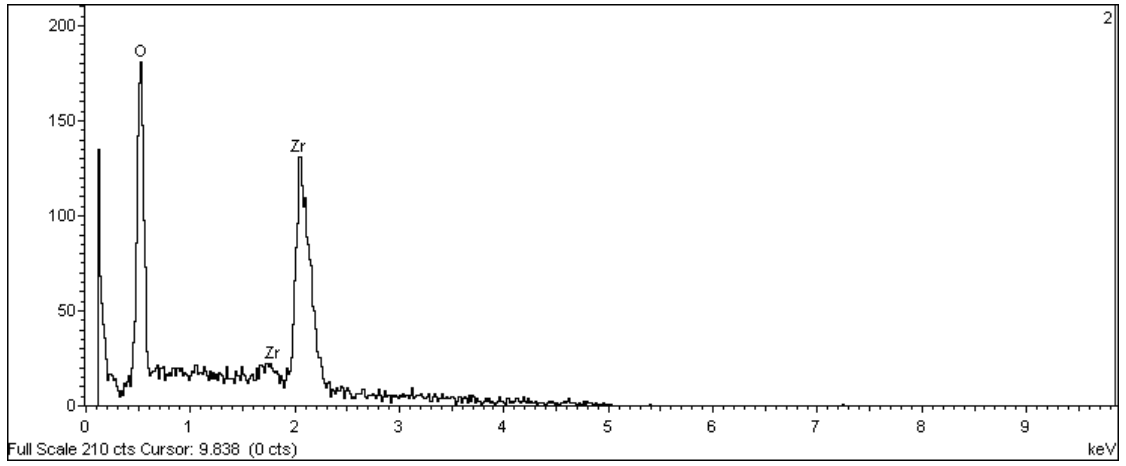


Şekil 4.22. Şekil 4.21’de gösterilen bölgenin detaylı SEM görüntüsü

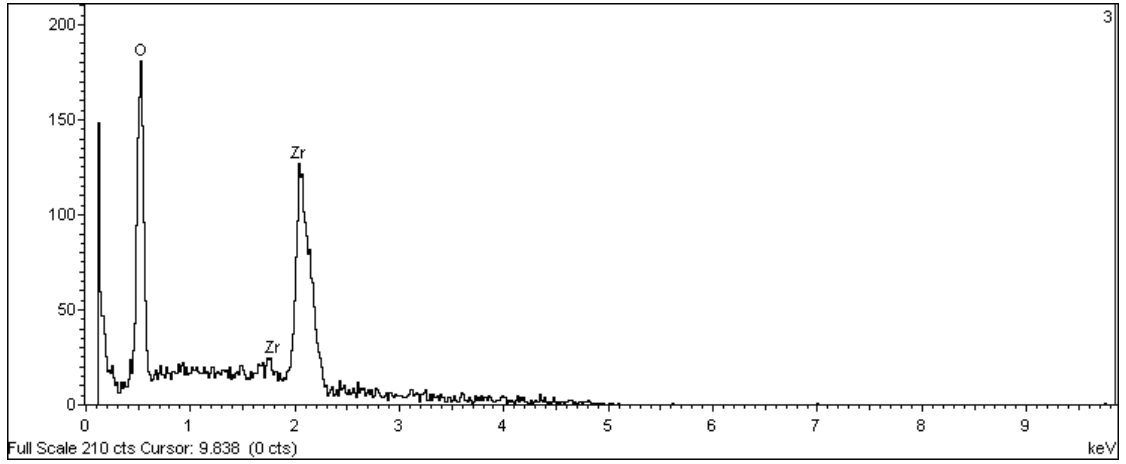
Şekil 4.24, ZrO₂-2 film numunesinin yüzey morfolojisini detaylı bir şekilde gösteren SEM görüntüsüdür. İstiflenmeler oluşturan tanelerin ortalama boyutları yaklaşık 25 nm’nin altındadır.



(a)



(b)

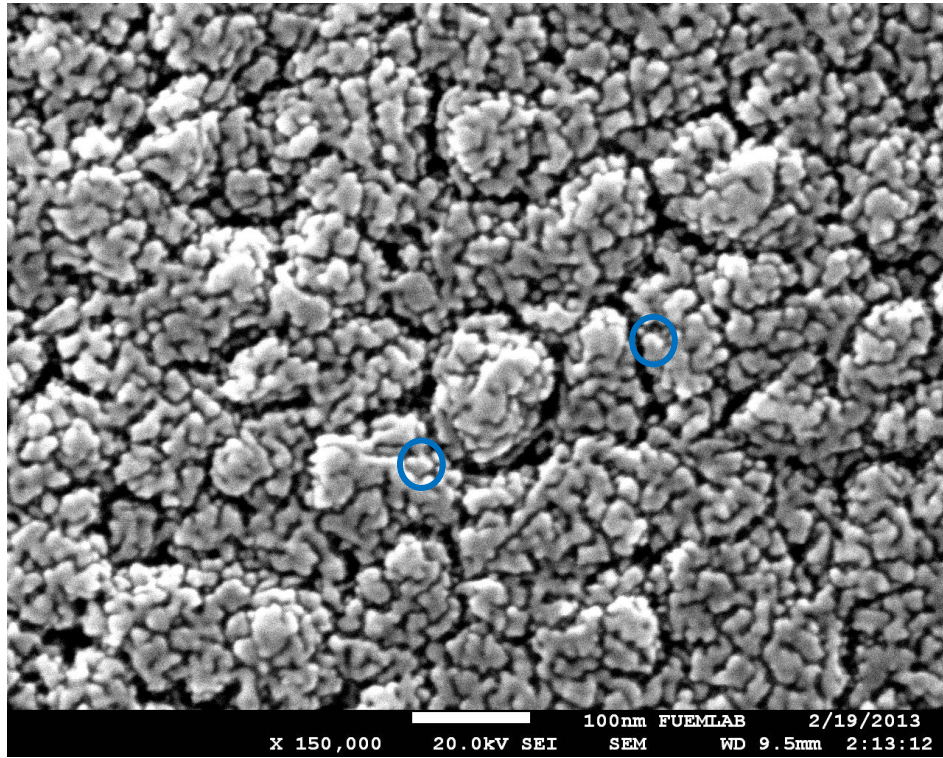


(c)

Şekil 4.23. Şekil 4.22’de gösterilen film yüzeyinin (a) 1, (b) 2, (c) 3 olarak işaretlenen noktalarından alınan EDX spektrumları

Tablo 4.8. Şekil 4.23'te gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları

Spektrum 1		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
Zr	73,91	33,19
O	26,09	66,81
Spektrum 2		
Zr	74,74	34,17
O	25,26	65,83
Spektrum 3		
Zr	73,97	33,26
O	26,03	66,74

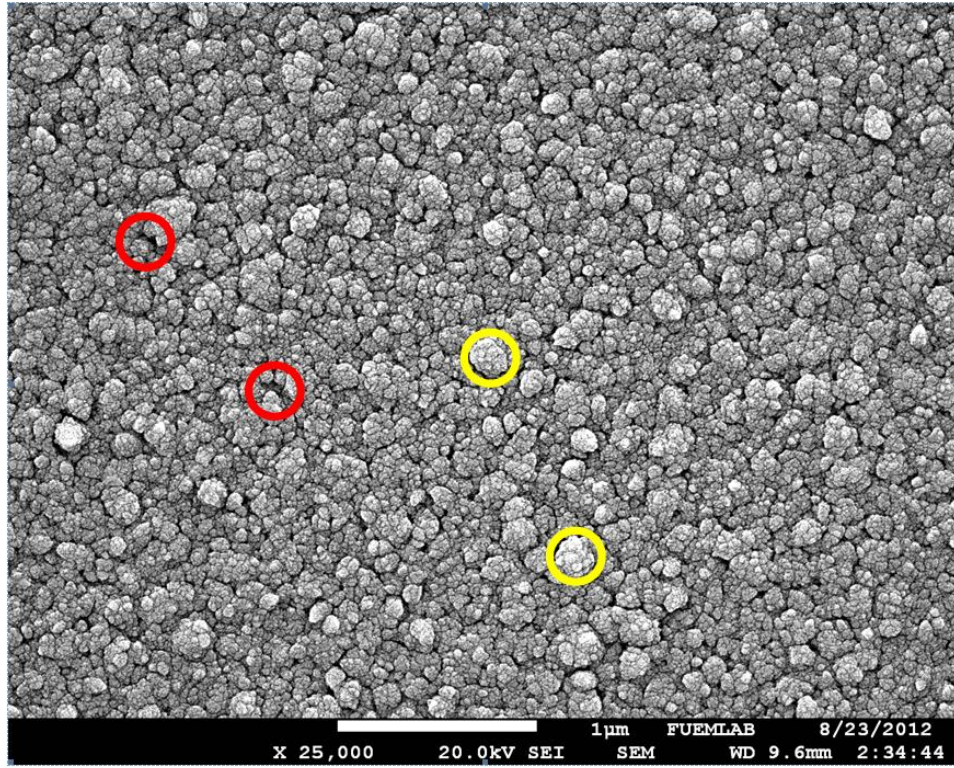


Şekil 4.24. Şekil 4.22'de gösterilen bölgenin detaylı SEM görüntüsü

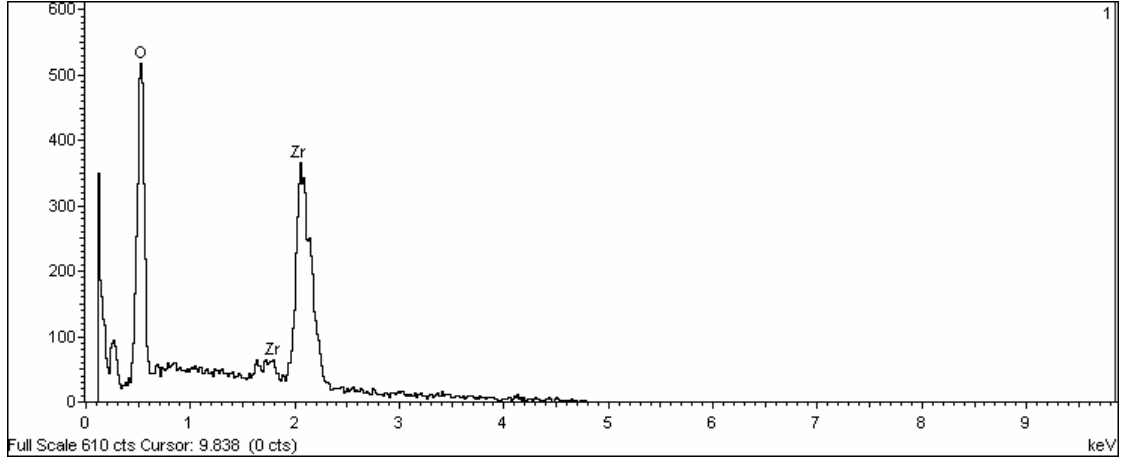
4.1.3. ZrO₂-3 Numunesinin SEM ve EDX Gözlemleri

Şekil 4.25'te ZrO₂-3 numunesinin 25000X büyütmede çekilen SEM görüntüsüdür. ZrO₂-1 ve ZrO₂-2 numunelerinin morfolojik yapılarında gözlemlendiği gibi, ZrO₂-3 numunesinin yüzey yapısı da farklı boyutlardaki yapılardan oluşmaktadır. Film yüzeyinde yer alan bu yapıların düzensiz ve gelişmiş yönelimli oldukları görülmektedir. ZrO₂-1 ve

ZrO₂-2 numunelerinin morfolojilerine benzer olarak, ZrO₂-3 filminin yapısında da boşlukların ve topaklanmaların olduğu görülmektedir. Ancak topak büyüklüğü ve yoğunluğunun, ZrO₂-2 ve özellikle ZrO₂-1 numunelerinin yapısındakilere kıyasla daha fazla olduğu gözlemlenmektedir. ZrO₂-3 film yapısının yüzeyindeki bazı topaklanmaların büyüklüğünün ~280 nm olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.26’da, Şekil 4.25’teki film yüzeyinin tamamından alınan EDX spektrumu gösterilmektedir. Spektrum sonuçları Tablo 4.9’da verilmektedir. Elde edilen sonuçlardan, ZrO₂-3 numunesinde yüzeyi oluşturan yapıların atomik olarak % 32,34 Zr ve % 67,66 O içerdiği görülmektedir.



Şekil 4.25. ZrO₂-3 numunesinin genel yüzey yapısını gösteren SEM görüntüsü

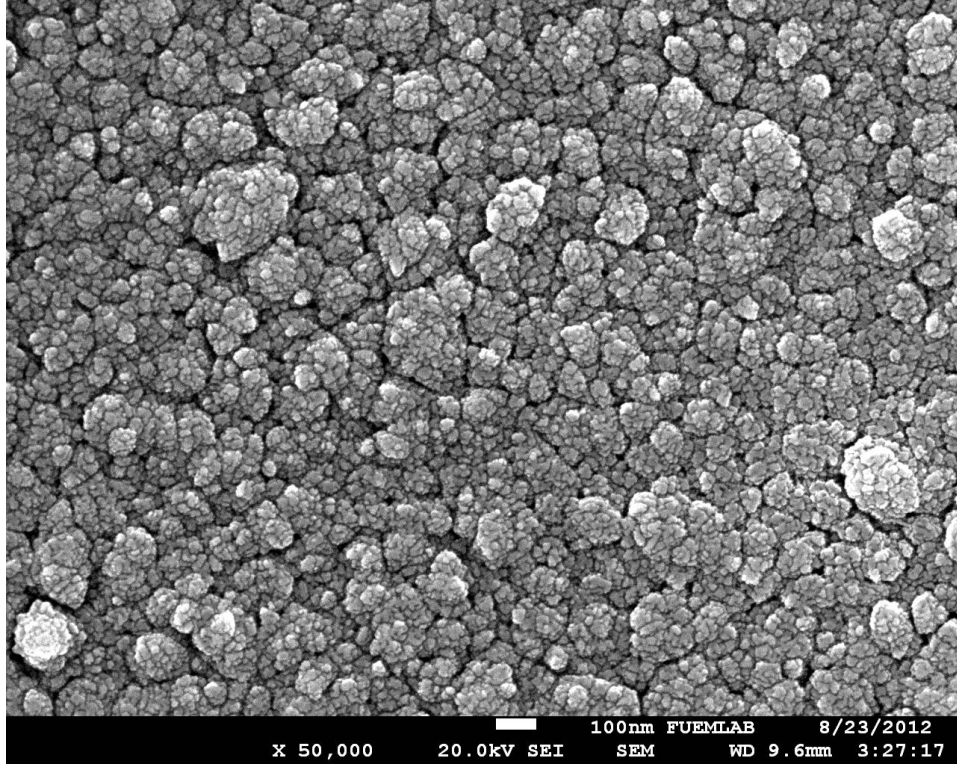


Şekil 4.26. Şekil 4.25'te gösterilen yüzeyin tamamından alınan EDX spektrumu

Tablo 4.9. Şekil 4.26'daki EDX spektrumunun sonuçları

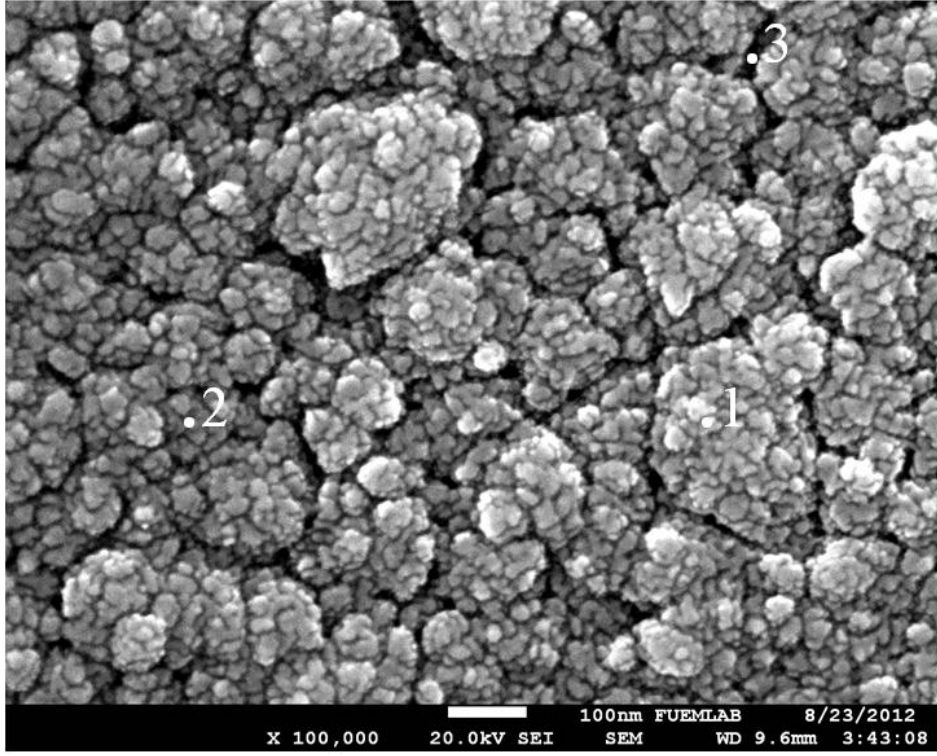
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
Zr	73,16	32,34
O	26,84	67,66

Şekil 4.27'de numunenin aynı bölgesinden 50000X büyütmede alınan SEM görüntüsüdür. ZrO_2 -1 ve ZrO_2 -2 numunelerinin aynı büyütme oranında elde edilen görüntülerinden farklı olarak küçük boyutlu tanelerin daha yoğun bir biçimde yapıyı oluşturdıkları gözlemlenmiştir.



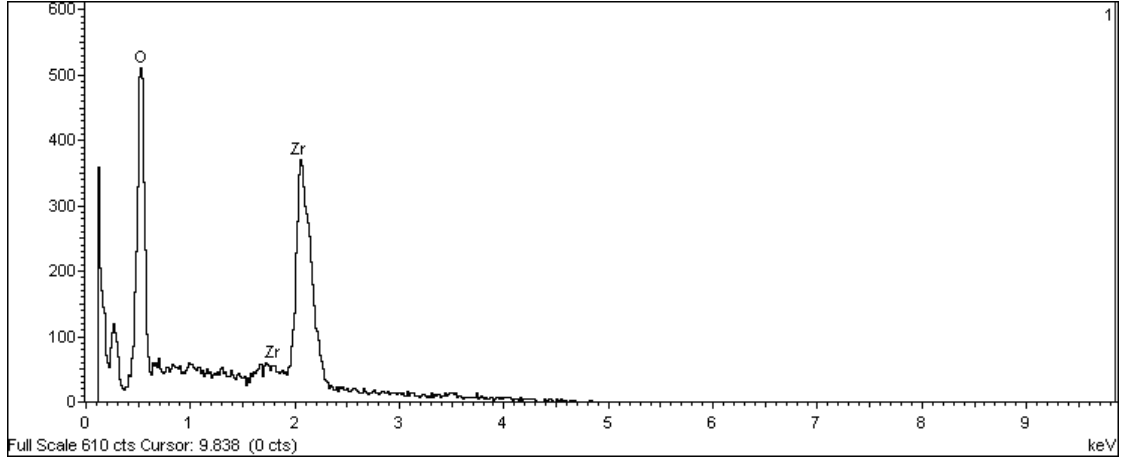
Şekil 4.27. ZrO_2 -3 numunesinden yüksek büyütmede alınan ve tane yapılarını gösteren SEM görüntüsü

ZrO_2 -3 numunesinde film yüzeyini oluşturan büyük tanelerin ve topakların morfolojilerini daha yakından gösteren 100000X büyütmeli SEM görüntüsü Şekil 4.28’de verilmektedir. Görüntü incelendiğinde, film yapısını oluşturan büyük boyutlu yapıların ve topakların daha küçük tanelerin istiflenmesi ile meydana geldiği görülmektedir. ZrO_2 -3 filminin yapısındaki boşluk genişlikleri ve yoğunluğunun, ZrO_2 -1 ve ZrO_2 -2 filmlerine oranla daha az olduğu görülmüştür. Film morfolojisindeki yapıların kimyasal bileşimleri hakkında bilgi sahibi olabilmek için yüzey üzerindeki farklı noktalardan EDX spektrumları alınmıştır. Şekil 4.29.a’da gösterilen EDX spektrumu Şekil 4.28’deki 1 nolu noktadan (Spektrum 1), Şekil 4.29.b’de gösterilen EDX spektrumu Şekil 4.28’deki 2 nolu noktadan (Spektrum 2) ve Şekil 4.29.c’de gösterilen EDX spektrumu Şekil 4.28’de 3 olarak işaretlenen noktadan (Spektrum 3) alınmıştır. Spektrumların elementsel sonuçları Tablo 4.10’da verilmektedir. Yüzey üzerinde farklı noktalardan alınan EDX spektrumlarından, incelenen film yüzeyinin her bölgesinde birbiri ile uyumlu atomik yüzdelere sahip Zr ve O elementlerinden oluştuğu görülmektedir. Ayrıca, ZrO_2 -1 ve ZrO_2 -2 numunelerine benzer olarak, EDX sonuçları boşluk olarak görünen 3 nolu yapının iç kısmında da ZrO_2 yapının mevcut olduğunu ortaya koymaktadır.

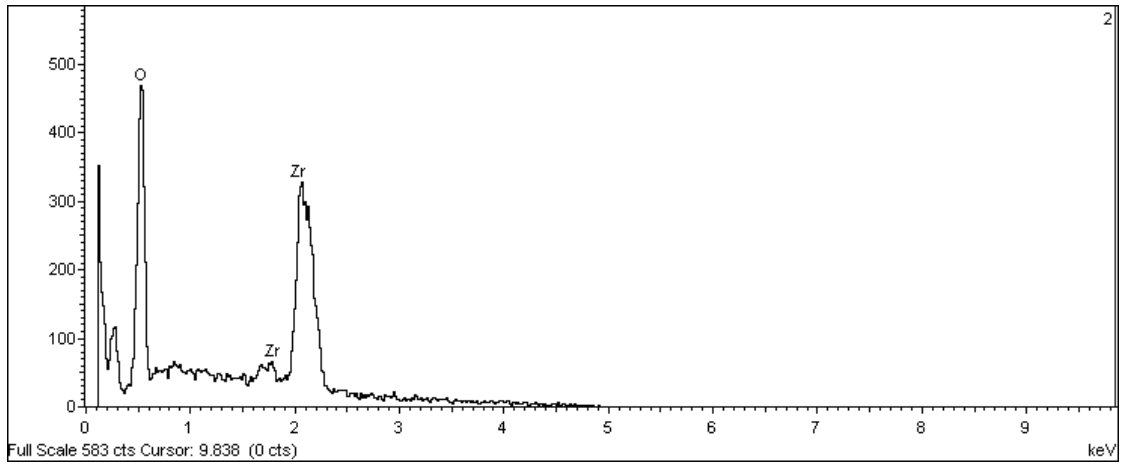


Şekil 4.28. Şekil 4.27’de gösterilen bölgenin detaylı SEM görüntüsü

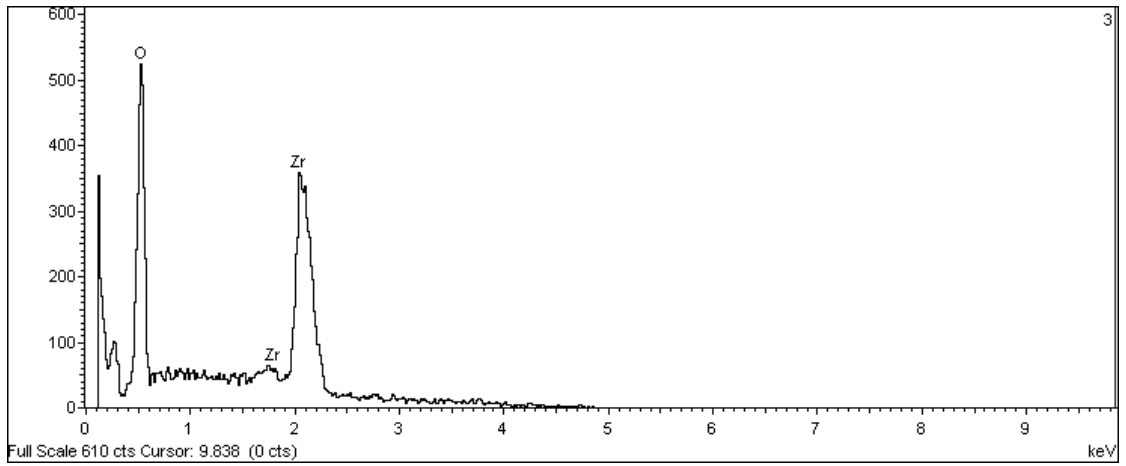
ZrO₂-3 filminin yüzey mikro yapısını detaylı SEM görüntüsü Şekil 4.30’da gösterilmektedir. Büyük yapı ve topakların, küçük boyutlu tanelerin istiflenmesinden oluştuğu daha net biçimde görülmektedir. Filmin yüzey yapısını oluşturan küçük boyutlu tanelerin ortalama boyutları yaklaşık olarak 10 nm ile 25 nm aralığında değişmektedir.



(a)



(b)

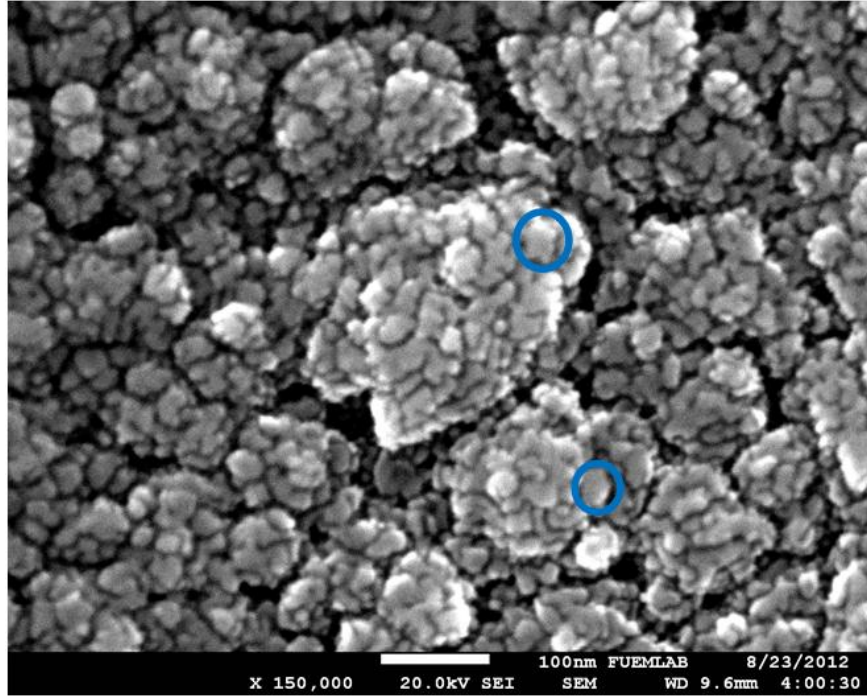


(c)

Şekil 4.29. Şekil 4.28’de gösterilen film yüzeyinin (a) 1, (b) 2, (c) 3 olarak işaretlenen noktalarından alınan EDX spektrumları

Tablo 4.10. Şekil 4.24'te gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları

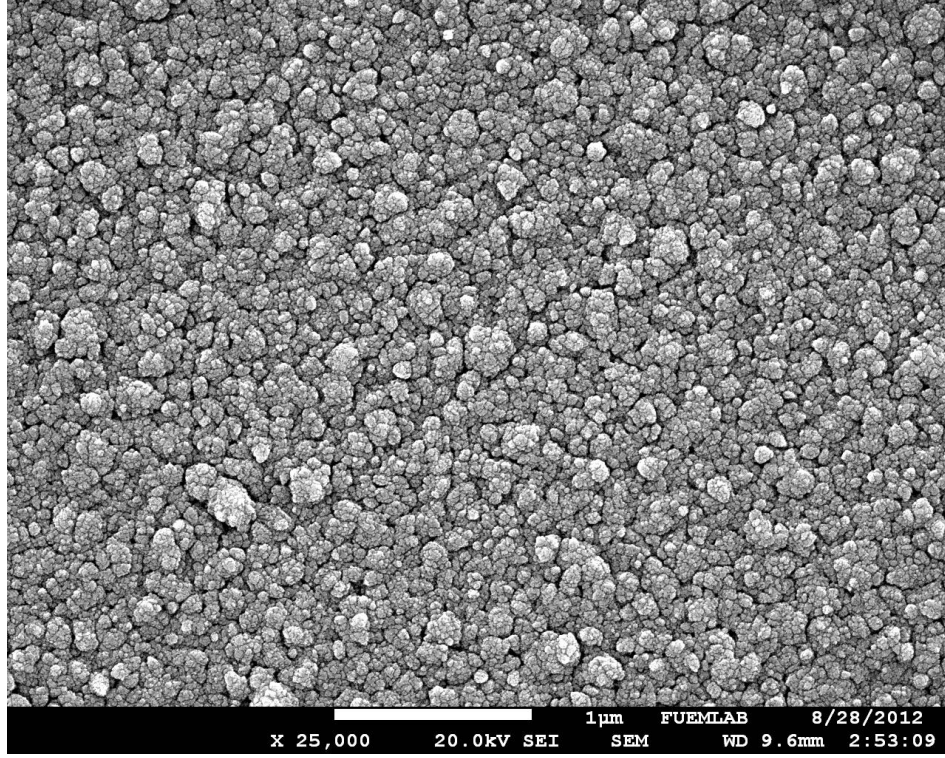
Spektrum 1		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
Zr	74,00	33,29
O	26,00	66,71
Spektrum 2		
Zr	72,15	31,24
O	27,85	68,76
Spektrum 3		
Zr	73,40	32,61
O	26,60	67,39



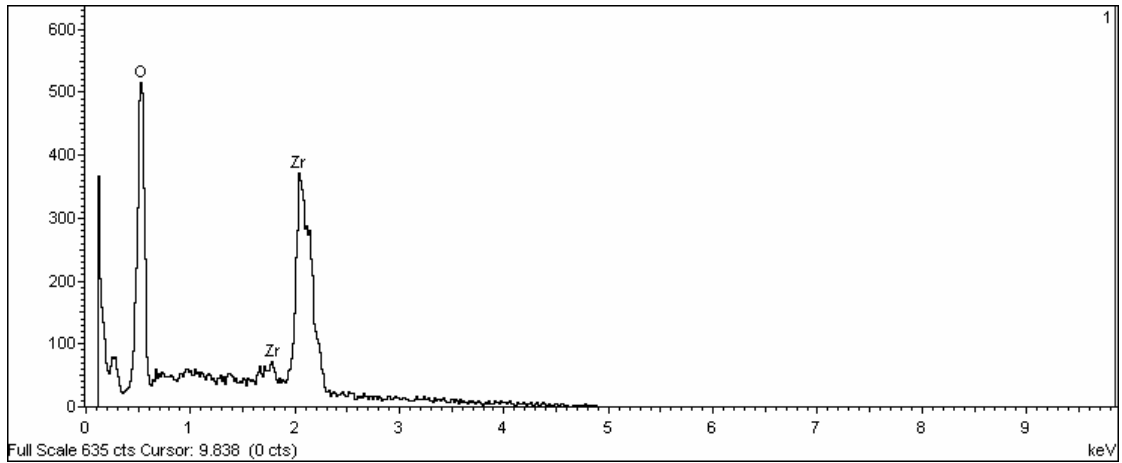
Şekil 4.30. Şekil 4.28'de gösterilen bölgenin detaylı SEM görüntüsü

ZrO₂-3 numunesinin film yüzeyinin 25000X büyütme oranında başka bir bölgesinden alınan SEM görüntüsü Şekil 4.31'de verilmektedir. Filmin bu bölgesindeki yüzey morfolojisinin Şekil 4.25'te gösterilen bölgenin morfolojisi ile benzer özellikler sergilediği görülmektedir. ZrO₂-3 numunesinin Şekil 4.25'te verilen yüzey yapısına benzer olarak bu bölgede de toprak büyüklüğü ve yoğunluğunun ZrO₂-1 ve özellikle ZrO₂-2 numunelerinin yüzey yapılarına kıyasla fazla olduğu görülmektedir. Bu nedenle, ZrO₂-3 filminde yapısal

kusurların daha fazla olduğu söylenebilir. Film yüzeyinin tamamından alınan EDX spektrumu Şekil 4.32’de gösterilirken, spektrum sonuçları Tablo 4.11’de verilmektedir.



Şekil 4.31. ZrO₂-3 numunesinin farklı bir yüzey bölgesinden alınan SEM görüntüsü

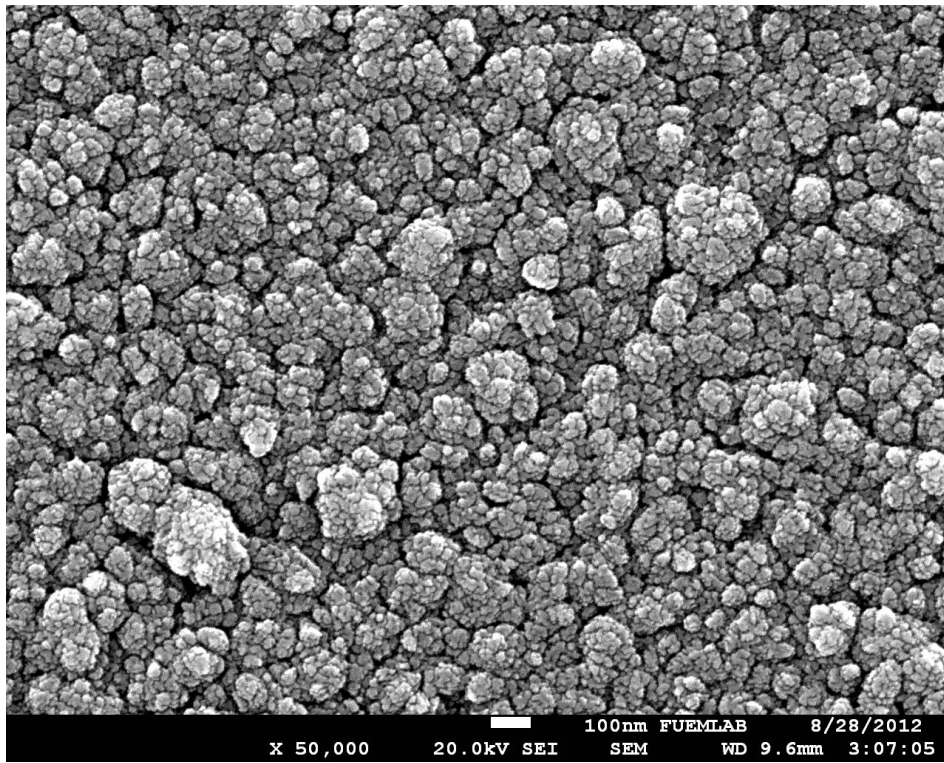


Şekil 4.32. Şekil 4.31’de gösterilen yüzeyin tamamından alınan EDX spektrumu

Tablo 4.11. Şekil 4.32'deki EDX spektrumunun sonuçları

Element	Ağırlıkça %	Atomik %
Zr	73,41	32,63
O	26,59	67,37

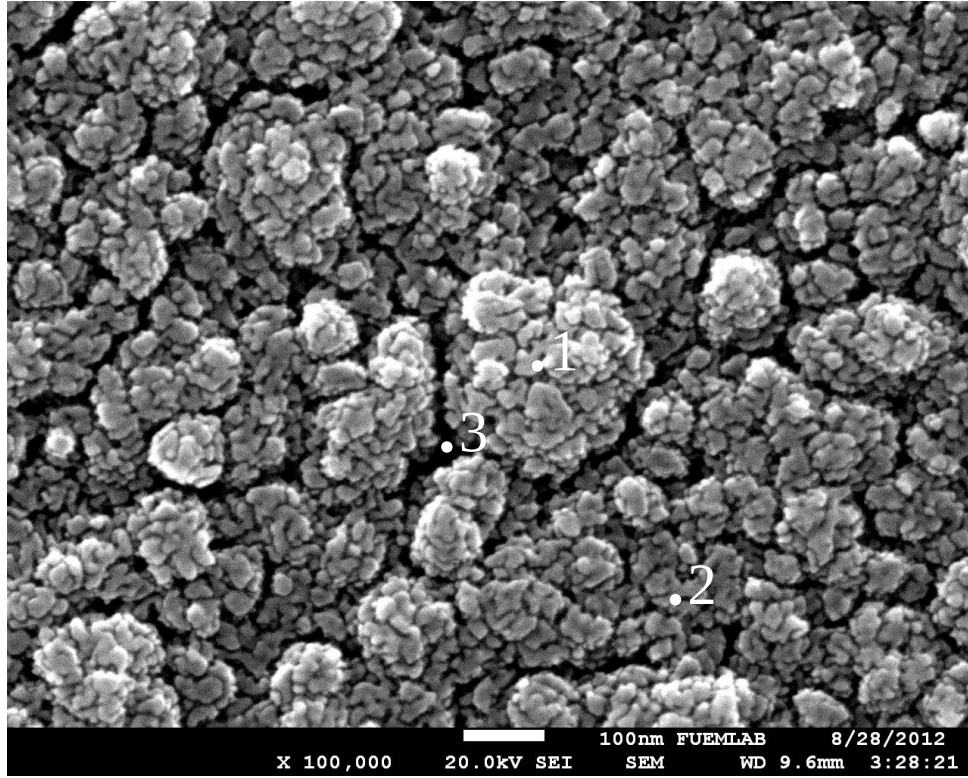
Şekil 4.33, 50000X büyütmede alınan SEM görüntüsüdür. Şekil 4.27'de gözlemlendiği gibi, benzer morfolojik özelliklerin film yüzeyinin bu bölgesinde de sürdürüldüğü görülmektedir.



Şekil 4.33. ZrO₂-3 numunesinden yüksek büyütmede alınan ve tane yapılarını gösteren SEM görüntüsü

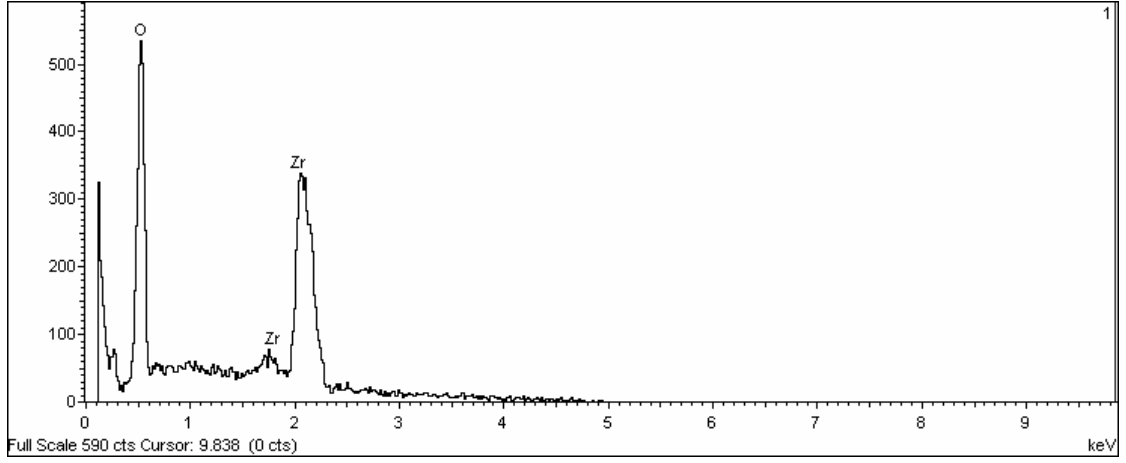
Şekil 4.34, aynı bölgenin 100000X büyütme oranında alınan detaylı SEM görüntüsüdür. Yüzeydeki yapılar düzensiz morfoloji sergilemektedir. Şekil 4.35'te, Şekil 4.34'te gösterilen bölgeden alınan EDX spektrumları verilirken Tablo 4.12'de de bu EDX spektrumlarının sonuçları gösterilmektedir. Şekil 4.35.a'daki EDX spektrumu 1 nolu noktadan (Spektrum 1), Şekil 4.35.b'deki EDX spektrumu 2 nolu noktadan (Spektrum 2) ve Şekil 4.35.c'deki EDX spektrumu 3 olarak işaretlenen noktadan (Spektrum 3)

alınmıştır. Tablo 4.12’deki spektrum sonuçları incelendiğinde, elde edilen verilerin Tablo 4.10’daki veriler ile uyumluluk içinde olduğu görülmektedir.

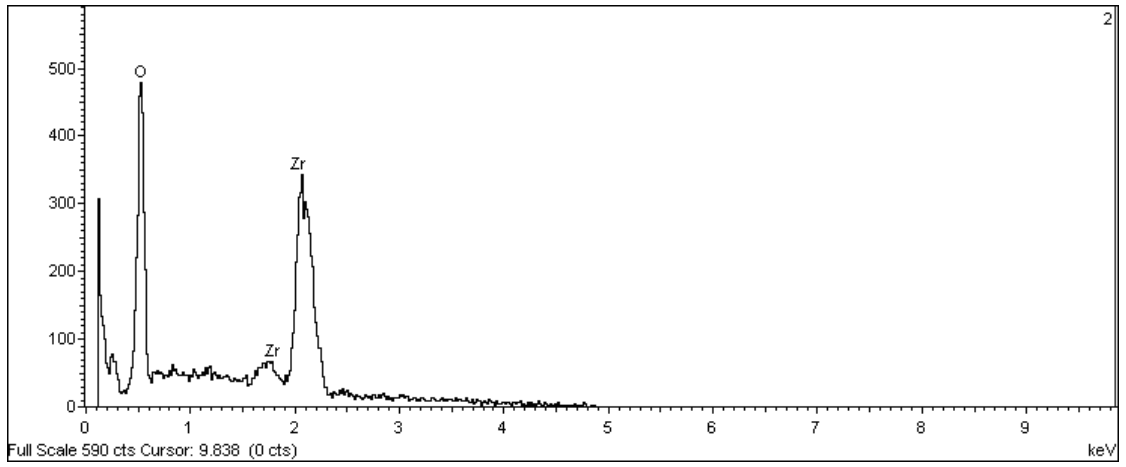


Şekil 4.34. Şekil 4.33’te gösterilen bölgenin detaylı SEM görüntüsü

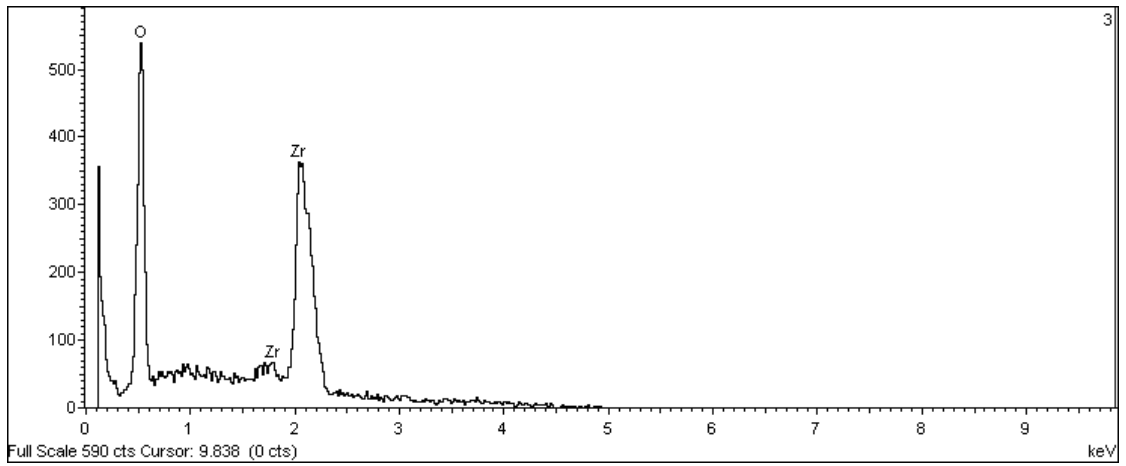
Şekil 4.36, ZrO₂-3 film numunesinin yüzey morfolojisinin 150000X büyütmede alınan SEM görüntüsüdür. İncelenen bölge içerisindeki küçük boyutlu tanelerin ortalama büyüklükleri 25 nm’nin altındadır.



(a)



(b)

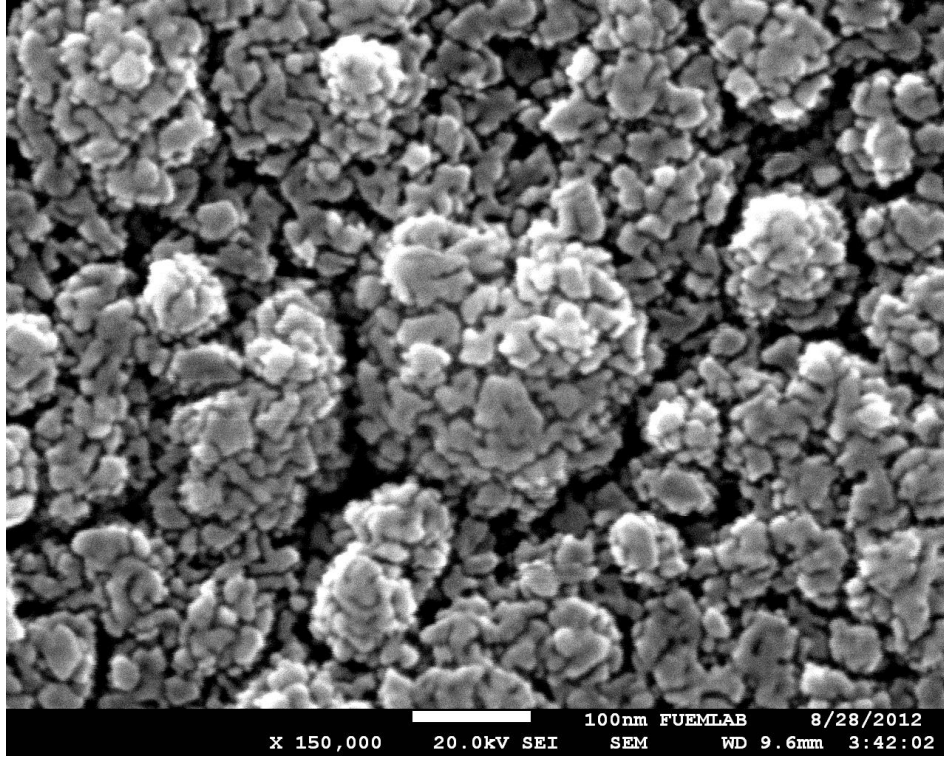


(c)

Şekil 4.35. Şekil 4.34'te gösterilen film yüzeyinin (a) 1, (b) 2, (c) 3 olarak işaretlenen noktalarından alınan EDX spektrumları

Tablo 4.12. Şekil 4.35'te gösterilen EDX spektrumlarının sonuçları

Spektrum 1		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
Zr	72,44	31,55
O	27,56	68,45
Spektrum 2		
Zr	73,62	32,86
O	26,38	67,14
Spektrum 3		
Zr	74,17	33,49
O	25,83	66,51



Şekil 4.36. Şekil 4.34'te gösterilen bölgenin detaylı SEM görüntüsü

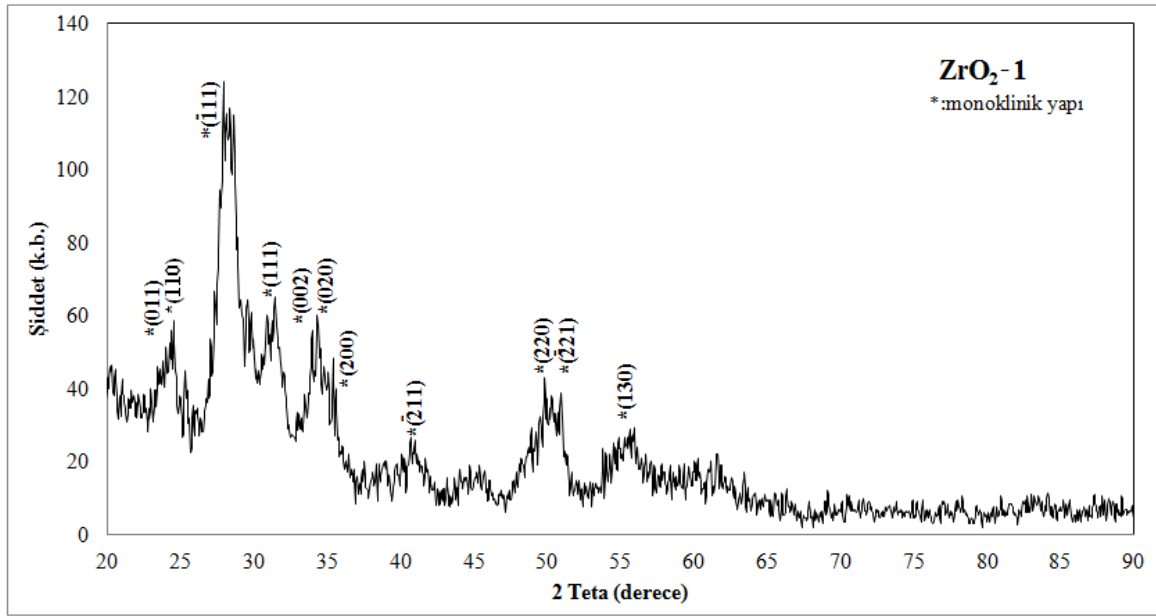
4.2. X-Işını Kırınım Ölçümleri

200 °C altyapı sıcaklığında (100) yönelimli n-tipi Si altyapılar üzerine farklı kalınlıklarda Reaktif RF Magnetron Sıçratma yöntemiyle 125 W gücünde büyütülen ZrO_2 ince filmlerin, kristal yapı özellikleri X- Işını Kırınım spektrumları alınarak incelendi. 400, 500 ve 600 nm kalınlık oranlarında kaplanan ZrO_2 -1, ZrO_2 -2 ve ZrO_2 -3 ince film numunelerinin XRD spektrumları, sırasıyla Şekil 4.37, Şekil 4.38 ve Şekil 4.39'da gösterilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde, farklı film kalınlıklarına sahip olan her üç numunenin de kristalizasyonunun başarıyla gerçekleştiği, film kalınlıkları arttıkça numunelerin kristal yönelimlerinin ve faz bileşenlerinin değiştiği görülmektedir. ZrO_2 -1 ve ZrO_2 -2 numuneleri yalnızca homojen monoklinik kristal yapı yansımalarına sahip iken (Referans kart numarası: 01-070-0047), ZrO_2 -3 numunesi ise monoklinik yapı ile beraber tetragonal kristal yapı yansımalarına da ($2\theta \approx 52,25^\circ$ 'de, t (112)) sahiptir (Referans kart numarası: 01-070-6630). Zhao ve diğerleri [21] Sıçratma yöntemiyle büyütülen farklı kalınlıklara sahip (17-559 nm aralığında) ZrO_2 ince filmlerinin kalınlığa bağlı yapısal özelliklerini incelemişler ve kararlı monoklinik fazın, büyütmenin ilk evresinden itibaren tercihli olarak büyüdüğünü, bununla birlikte tetragonal bileşenin (görelî miktarının kritik 125 nm kalınlığı haricinde) film kalınlığının artmasıyla durmaksızın arttığını ifade etmişlerdir.

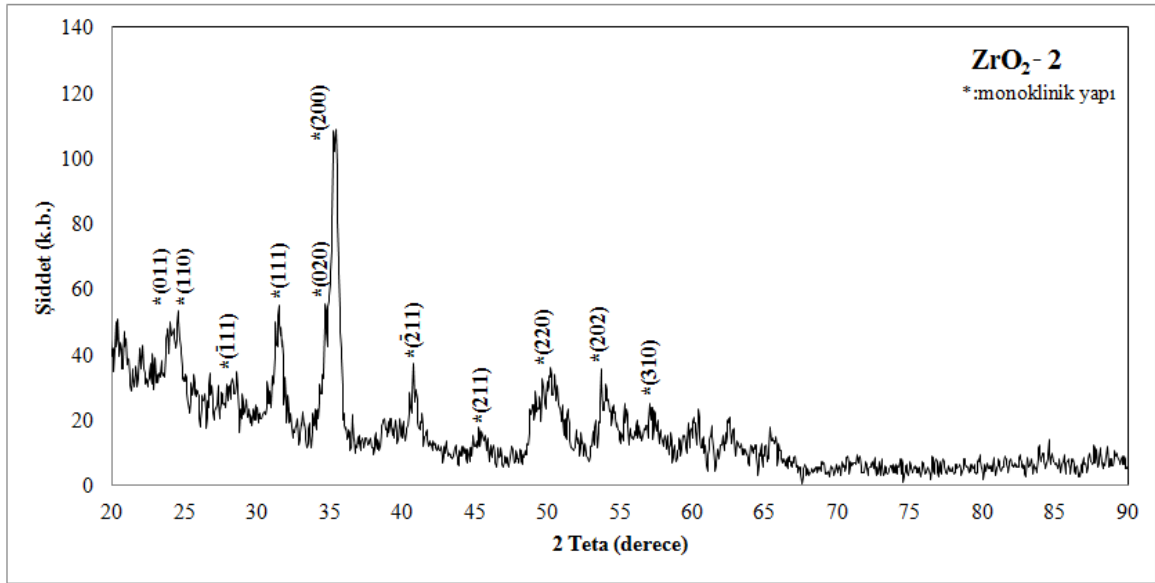
Standart kartlar referans alınarak indislenen bazı piklerin indisleri Şekil 4.37, Şekil 4.38, ve Şekil 4.39'daki pikler üzerinde gösterilmiştir. Numunelerin yönelim ilişkileri incelendiğinde; ZrO_2 -1 ve ZrO_2 -3 numunelerinde baskın kristal yönelimi $m(\bar{1}11)$ düzlemine doğru iken, ZrO_2 -2 numunesinde ise $m(200)$ düzlemine doğrudur. Burada 500 nm kalınlığına sahip ZrO_2 -2 film numunesinin kristalitlerinin yönelim özelliğinin, ZrO_2 -1 ve ZrO_2 -3 film numunelerindeki kristalitlerden oldukça farklı özellik sergilediği açıkça anlaşılmaktadır. Ayrıca, ZrO_2 -2 film numunesinin X-ışını spektrumunda (Şekil 4.38) oldukça şiddetli ve keskin $m(200)$ pikinin, ZrO_2 -1 ve ZrO_2 -3 film numunelerinin X-ışını spektrumlarında (Şekil 4.37 ve Şekil 4.39) ayırt edilemeyecek kadar zayıf olduğu ve de ZrO_2 -1 ve ZrO_2 -3 film numunelerinde baskın yönelim olan $m(\bar{1}11)$ pikinin ise ZrO_2 -2 film numunesinin X-ışını spektrumunda oldukça düşük bir şiddette yansıma verdiği görülmektedir. Sonuç olarak film kalınlıklarındaki değişim, kendi içersinde filmlerin yönelim özelliklerini etkilemiştir. Ancak kristalit sayılarında belirgin bir değişikliğe neden

olmamıştır. Çünkü ZrO_2 -1 ve ZrO_2 -3 film numunelerinin X-ışını spektrumlarındaki m ($\bar{1}11$) piklerinin şiddetlerinde çok belirgin bir farklılık oluşmamıştır.

Şekil 4.37’de gösterilen ZrO_2 -1 numunesine ait olan XRD spektrumuna ve 01-070-0047 numaralı referans karta göre, ZrO_2 -1 numunesinin kristal yapısı, monoklinik yapıya sahiptir. XRD spektrumunda görülen şiddeti en büyük pik, $2\theta=28.2236^\circ$ açığa karşılık gelen ($\bar{1}11$) pikidir.

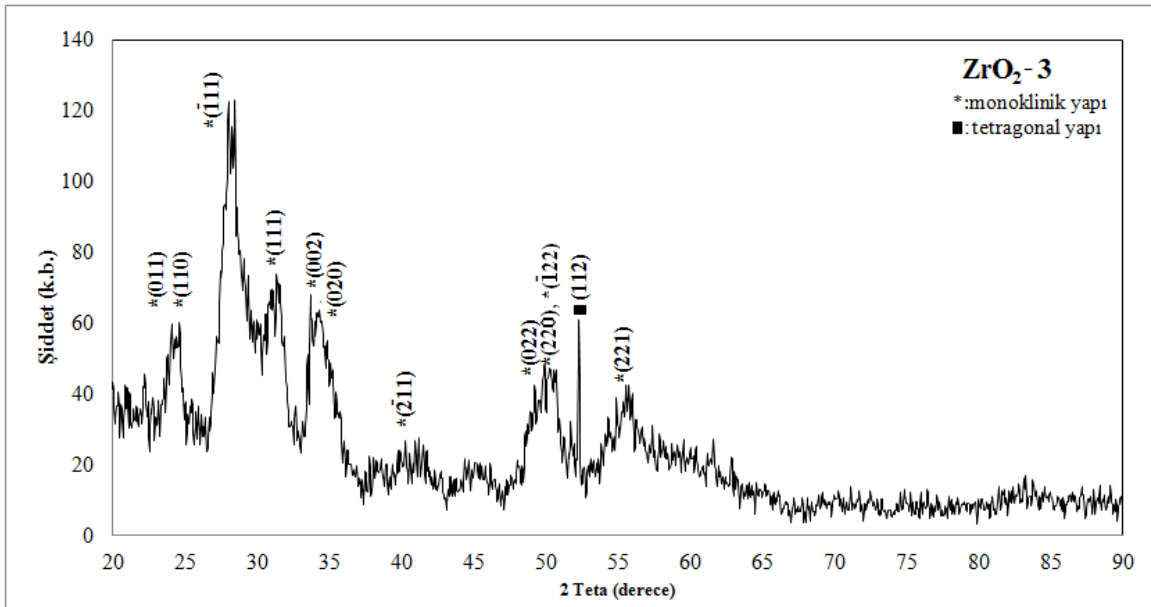


Şekil 4.38’de gösterilen ZrO_2 -2 numunesine ait XRD spektrumuna ve 01-070-0047 numaralı referans karta göre, ZrO_2 -2 numunesinin kristal yapısı, monoklinik yapıya sahiptir. XRD spektrumunda gözlemlenen şiddeti en büyük pik, $2\theta=35.3012^\circ$ açığa karşılık gelen (200) pikidir.



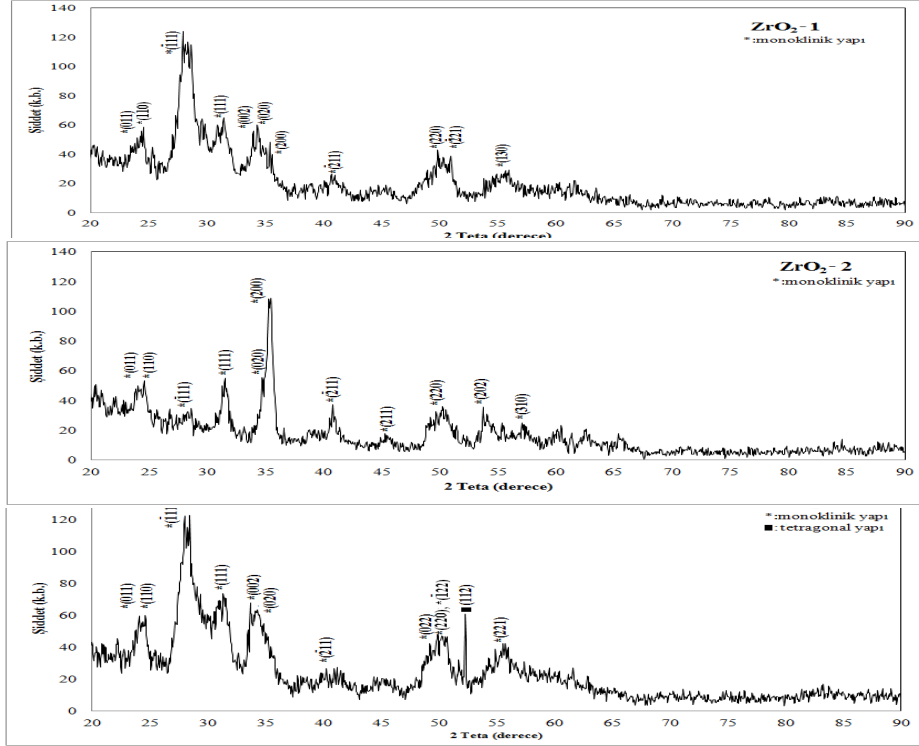
Şekil 4.38. ZrO₂-2 numunesinin X-ışını kırınım spektrumu

Şekil 4.39’da gösterilen ZrO₂-3 numunesine ait XRD spektrumuna ve 01-070-0047 ve 01-070-6630 numaralı referans karta göre, ZrO₂-3 numunesinin kristal yapısı, baskın monoklinik yapı ile birlikte tetragonal yapıya da sahiptir. XRD spektrumunda görülen şiddeti en büyük pikler, $2\theta=28.2562^\circ$ ve $2\theta=52.6598^\circ$ açılarına karşılık gelen $(\bar{1}11)$ ve (112) pikleridir.



Şekil 4.39. ZrO₂-3 numunesinin X-ışını kırınım spektrumu

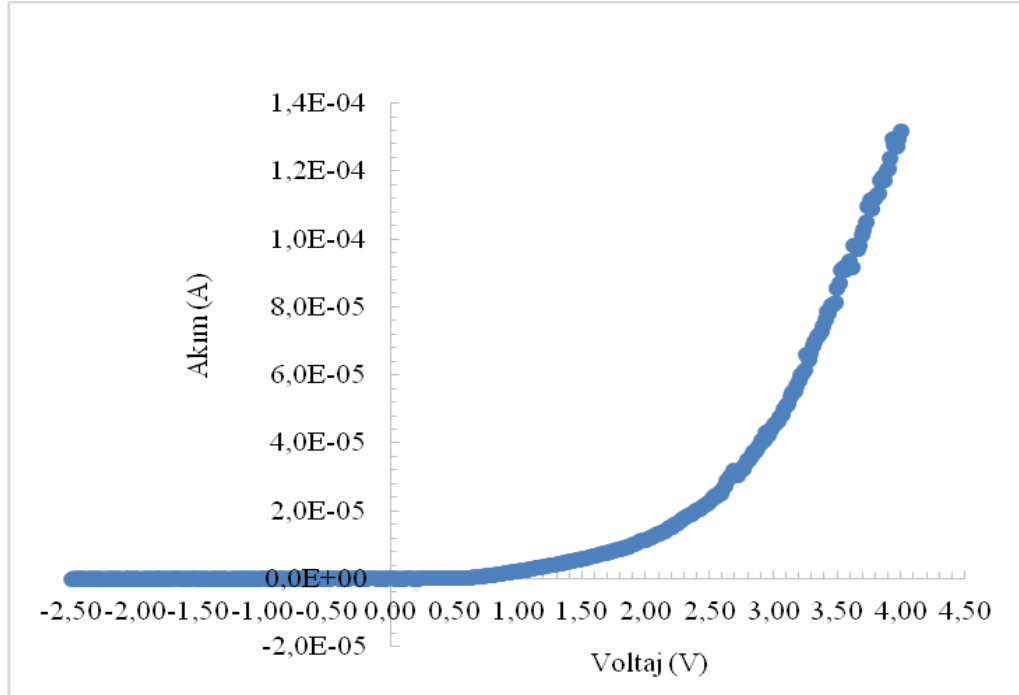
Şekil 4.40’da ZrO_2 numunelerinin XRD spektrumları verilmiştir. ZrO_2 -1 ve ZrO_2 -3 numunelerinin kristal yönelimlerinin, ZrO_2 -2 numunesinin kristal yöneliminden farklı olduğu görülmektedir.



Şekil 4.40. ZrO_2 numunelerinin X-ışını kırınım spektrumları

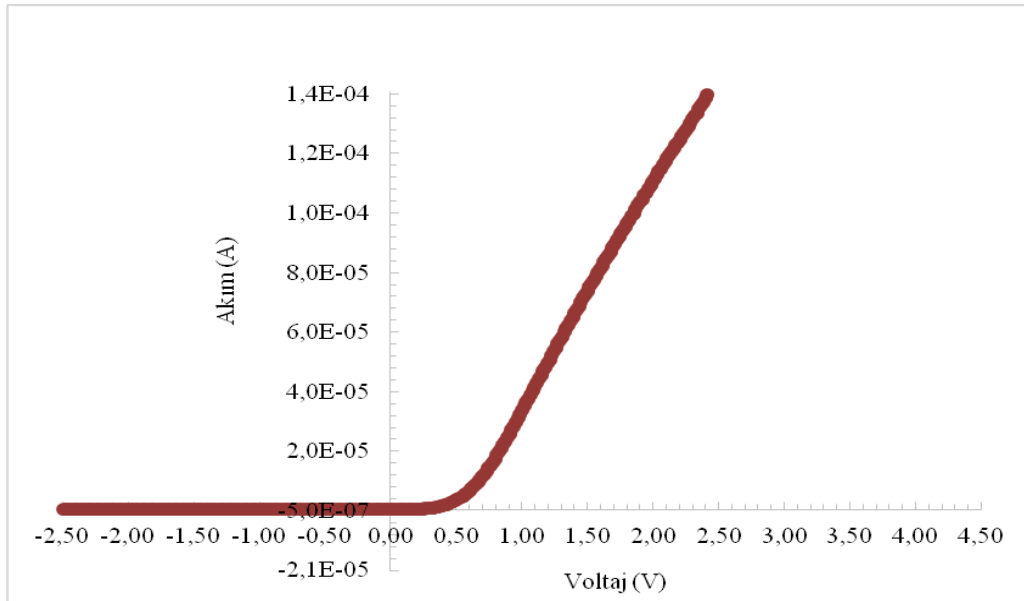
4.3. Akım-Voltaj Ölçümleri

Bu çalışmada hazırlanan $Au/ZrO_2/n-Si$ yapılarının elektriksel karakterizasyonu için, I-V ölçümleri oda sıcaklığında ve karanlık ortamda yapıldı. n-tipi Si altyapı üzerine oluşturulan diyotlara $\pm 0,5$ V uygulanarak elektriksel ölçümler elde edilmiştir. Her üç diyodun da I-V eğrileri aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 4.41. Au/ZrO₂-1/n-Si yapısının I-V grafiği

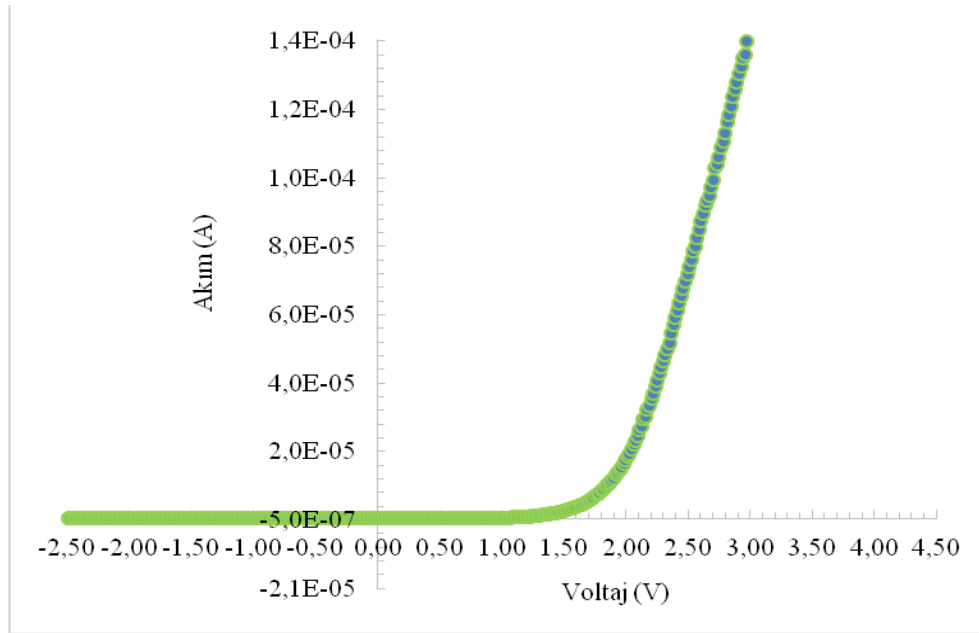
Şekil 4.41'e bakıldığında, belli bir kritik voltaj değerine kadar akım miktarının ihmal edilecek seviyede az olduğu ve bu kritik değerden sonra hızlı bir artış gösterdiği görülmektedir. Au/ZrO₂-1/n-Si yapısı için, V_k (diyotun iletme geçme voltajı) değerinin 0,7 V olduğu ve bu diyodun, doğrultucu kontak yapıda olduğu söylenebilir.



Şekil 4.42. Au/ZrO₂-2/n-Si yapısının I-V grafiği

Şekil 4.42'ye bakıldığında, yine aynı şekilde belli bir kritik voltaj değerine kadar akım miktarının ihmal edilecek seviyede az olduğu ve bu kritik değerden sonra akım değerinin hızlı bir artış gösterdiği görülmektedir. Au/ZrO₂-2/n-Si yapısının, V_k değerinin 0,5 V olduğu ve Schottky engel diyot özelliği gösterdiği söylenebilir.

Oluşturulan kontakların, doğrultucu veya omik olduğu metal ve yarıiletkenin iş fonksiyonlarının belirlendiği daha önce Bölüm 2.10'da izah edilmişti. Au/ZrO₂/n-Si yapıların Shottky diyot özelliği taşıdığını, kontak yapmak için kullanılan Au metali ile Si yarıiletkenin iş fonksiyonları karşılaştırıldığında da aynı neticeye ulaşmak mümkündür. Çünkü Au metalinin iş fonksiyonu 5,31 eV - 5,47 eV aralığında ve Si yarıiletkenin iş fonksiyonu ise 4,60 eV - 4,85 eV aralığındadır [96]. Görüldüğü gibi metalin iş fonksiyonu, yarıiletkenin iş fonksiyonundan büyüktür.



Şekil 4.43. Au/ZrO₂-3/n-Si yapısının I-V grafiği

Şekil 4.43'e bakıldığında ise V_k değerinin 1,4 V olduğu ve Au/ZrO₂-3/n-Si yapısının da doğrultucu kontak özelliği gösterdiği söylenebilir.

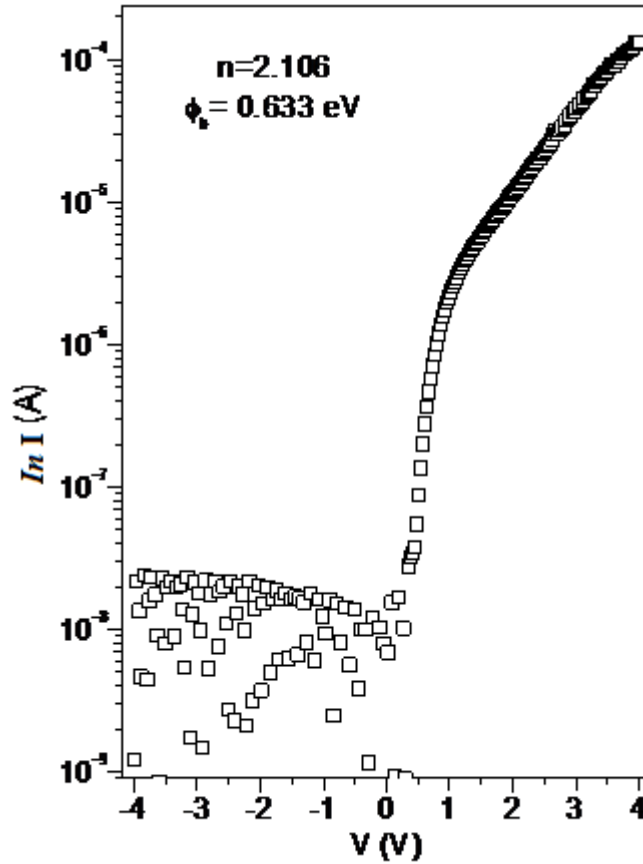
Au/ZrO₂/n-Si yapılarının oda sıcaklığında ve karanlıkta alınan I-V ölçüm verileri ile çizilen $\ln I$ -V grafikleri aşağıda verilmiştir. Diyotlar için n , Φ_b ve RR deneysel değerleri, (2.5) ve (2.7) denklemlerine göre düz beslem $\ln I$ -V grafiklerinin doğru kısmının eğim ve düşey eksenini kestiği noktanın değerlerinden bulunmuştur. Bu değerler Tablo 4.13'te gösterilmiştir.

Tablo 4.13. Au/ZrO₂/n-Si yapıları için hesaplanan parametreler

Numune	n	Φ_b (eV)	RR
Au/ZrO ₂ -1/n-Si	2.106	0.633	0.6×10^4
Au/ZrO ₂ -2/n-Si	2.011	0.614	1.76×10^4
Au/ZrO ₂ -3/n-Si	2.208	0.647	1.66×10^4

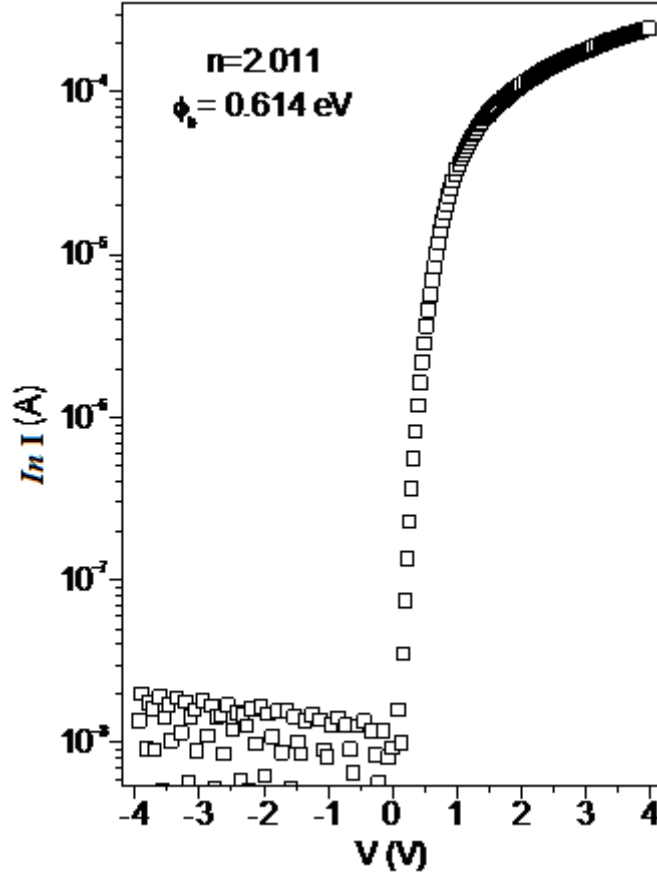
Tablo 4.13 incelendiğinde dikkat çeken en önemli nokta, Au/ZrO₂/n-Si diyotların idealite faktörlerinin 1'den büyük olmasıdır. Diyotların idealite faktörünün 1'den büyük olması; yalıtkan ara yüzey tabakasının varlığına, MS arasına yerleşmiş ara yüzey durumlarının özel bir dağılımına, diyod üretimi sırasında laboratuvar ortamında bulaşan muhtelif organiklerin varlığına ve seri dirence bağlı olabilir [97-100].

Şekil 4.44'te gösterilen Au/ZrO₂-1/n-Si yapısına ait $\ln I$ - V grafiğine ve TE teorisine göre hesaplanan idealite faktörü ve engel yüksekliği değerleri, sırasıyla $n=2.106$ ve $\Phi_b=0.633$ eV olarak bulunmuştur.



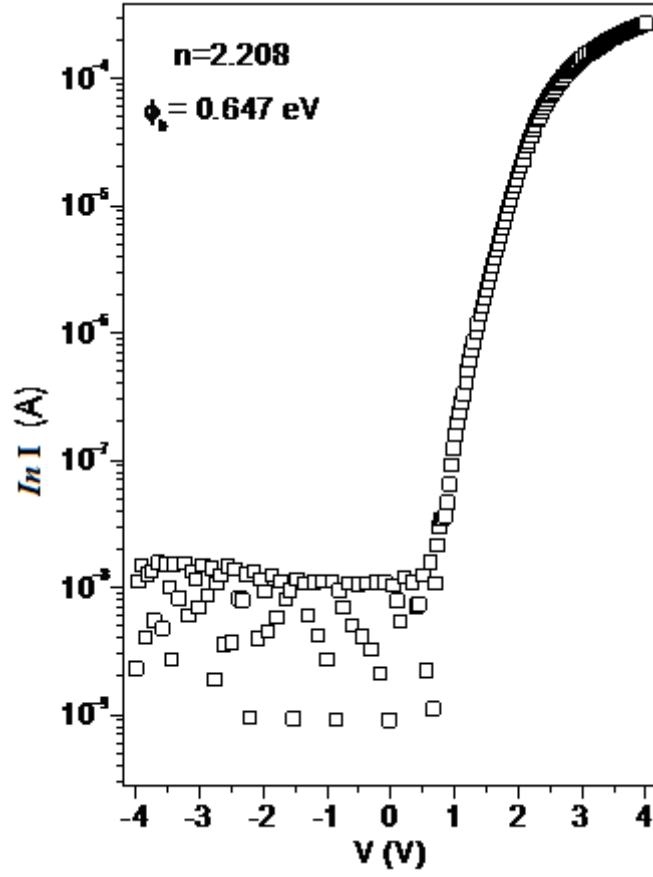
Şekil 4.44. Au/ZrO₂-1/n-Si yapısının $\ln I$ - V grafiği

Şekil 4.45'te gösterilen Au/ZrO₂-2/n-Si yapısına ait *InI*-V grafiğine ve TE teorisine göre hesaplanan idealite faktörü ve engel yüksekliği değerleri, sırasıyla $n=2.011$ ve $\Phi_b=0.614$ eV olarak bulunmuştur.



Şekil 4.45. Au/ZrO₂-2/n-Si yapısının *InI*-V grafiği

Şekil 4.46'da gösterilen Au/ZrO₂-3/n-Si yapısına ait *InI*-V grafiğine ve TE teorisine göre hesaplanan idealite faktörü ve engel yüksekliği değerleri, sırasıyla $n=2.208$ ve $\Phi_b=0.647$ eV olarak bulunmuştur.



Şekil 4.46. Au/ZrO₂-3/n-Si yapısının $\ln I$ -V grafiği

Au/ZrO₂/n-Si yapıları içerisinde, ideallığı en iyi olan yapının, Au/ZrO₂-2/n-Si yapısı olduğu, idealite faktörleri değerlerine bakarak söylenebilir. Çünkü Au/ZrO₂-2/n-Si yapısının idealite faktörü değeri, diğer iki numunenin idealite faktörü değerinden daha düşük olduğu için, bu yapı ideallığa en yakındır ifadesi kullanılabilir.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. SEM ve EDX Sonuçları

5.1.1. ZrO₂-1 Numunesinin SEM ve EDX Sonuçları

1. Filmin yüzey yapısı, farklı boyutlardaki topak yapılardan ve boşluklardan oluşmaktadır.
2. Yüzey yapısını oluşturan topak yapıların ortalama boyutları, 74 nm ile 260 nm aralığında değişmektedir.
3. Bu topak yapıların, ortalama boyutları 9 nm ile 25 nm aralığında değişen küçük boyutlara sahip tanelerin bir araya gelerek oluşturdukları istiflenmeler oldukları görülmektedir.
4. Aralarında boşluklar bulunacak şekilde yüzeyde rastgele dağılan düzensiz taneler filmin yüzey yapısını tamamlamaktadır.
5. Filmin farklı bölgelerinde de benzer topaklanma ve boşluklara rastlanılmaktadır.
6. Film morfolojisinde görülen topaklanmaların, film yüzeyinin pürüzlülüğünü artırdığı düşünülmektedir.
7. Farklı büyütme oranlarında, filmin yüzeyinin değişik noktalarından alınan EDX analizleriyle ile filmin kimyasal bileşiminin atomik olarak ortalama, % 32,15 Zr, % 67,85 O element atomlarından oluştuğu görülmektedir. Bu sonuca göre, filmin mikro yapısında herhangi bir ikincil faz veya çökelti izine rastlanılmadı.

5.1.2. ZrO₂-2 Numunesinin SEM ve EDX Sonuçları

1. Filmin yüzey yapısını oluşturan yapıların düzensiz ve gelişigüzel yönelimli oldukları net biçimde görülmektedir.
2. İstiflenmiş farklı büyüklüklerdeki taneler, daha belirgin gözlenmektedir.
3. Filmin yapısını oluşturan topakların ortalama boyutları 110 nm civarında ve daha az sayıda olduğu görülmektedir.
4. Topak yapıları oluşturan küçük boyutlara sahip tanelerin ortalama boyutları 9 nm ile 25 nm arasında değişmektedir.
5. Filmin yapısındaki boşlukların daha küçük boyutlarda ve az sayıda olduğu görülmektedir.

6. Filmin yüzey yapısında görülen topaklanma azlığının, film yüzeyinin pürüzlülüğünü azalttığı düşünülmektedir.
7. EDX spektrumu sonuçlarından, filmin kimyasal bileşeninin, ortalama atomik ağırlık olarak, % 33,61 Zr ve % 66,39 O elementlerinden oluştuğu görüldü. Bu demektir ki, Zr ve O dışında herhangi bir safsızlık katkısı film yüzeyinde gözlenmemiştir.

5.1.3. ZrO₂-3 Numunesinin SEM ve EDX Sonuçları

1. Film yapısını oluşturan büyük boyutlu yapıların ve topakların, daha küçük tanelerin istiflenmesi ile meydana geldiği gözlemlenmektedir.
2. Film yüzeyinde yer alan yapıların düzensiz ve gelişi güzel yönelimli oldukları görülmektedir.
3. Ortalama büyüklükleri 280 nm olan topaklanmaların arttığı gözlemlenmiştir.
4. Ortalama büyüklüğü 10 nm ile 25 nm aralığında değişen küçük boyutlu tanelerin yoğun bir biçimde yapıyı oluşturdukları görülmüştür.
5. Boşluk genişliği ve yoğunlukları az sayıda görülmüştür.
6. Filmin yapısını oluşturan topakların yoğunluğunun, filmin pürüzlülüğünü arttırdığı düşünülmektedir.
7. Filmin kimyasal bileşimini belirlemek için yapılan EDX analizleri, filmin başarılı bir şekilde büyütüldüğünü göstermektedir. Çünkü alınan EDX verileri, filmin kimyasal bileşeninin atomik olarak, ortalama % 32,50 Zr ve % 67,50 O elementlerinden oluştuğunu göstermektedir.

Reaktif RF Magnetron Sıçratma Tekniği kullanılarak, n tipi yarıiletken (100) yönelimli Si alt yapısı üzerine, 0,4 Å/s büyütme hızında ve 200 °C'lik sabit alt tabaka sıcaklığında büyütülen farklı kalınlıklara (400 nm, 500 nm, 600 nm) sahip ZrO₂ ince filmlerin mikro yapıları SEM'de incelendi. Bu çalışmanın amacı, filmlerin stokiyometrilерinin korunup korunmadığını, faz analizi yapılarak mikro yapı içersinde herhangi bir safsızlığı olup olmadığını (mikro yapılarda bulunabilecek olan ikincil bir faz veya çökelti) araştırmak ve filmin yapısında meydana gelebilecek olan yapı kusurlarını incelemektir.

ZrO₂ ince film numunelerinin stokiyometrilерinin belirlenmesi için, SEM gözlemlerinin yapıldığı film yüzeylerinin değişik bölge ve noktalarından EDX spektrumları alındı. Alınan sonuçlara bakıldığında ZrO₂-1 numunesi için ortalama atomik yüzdeler % 32,31 Zr,

% 67,69 O, ZrO₂-2 numunesi için ortalama atomik yüzdelere % 33,53 Zr, % 66,47 O ve ZrO₂-3 numunesi için ortalama atomik yüzdelere % 32,51 Zr, % 67,49 O elementlerinden oluştuğu görüldü. Bu sonuçlara göre her üç numunenin kimyasal bileşenleri, mikro yapıların tüm bölge ve noktalarında korunmuştur. Bu da demek oluyor ki, her üç numune de istenilen şekilde kimyasal bileşenlerini koruyarak başarılı bir şekilde büyütülmüştür. Sonuç olarak her üç numunenin de stokiyometrilere korunduğu ve numunelerin yüzeyinde ikincil bir faz veya çökelti oluşmadığı söylenebilir.

Her üç numunenin SEM görüntüleri incelendiğinde, filmlerin morfolojilerinin birbirlerine benzer bir yapı gösterdikleri görülmektedir. Bu yapı, film yapısını oluşturan büyük boyutlu yapıların ve toprakların, daha küçük tanelerin istiflenmesi ile meydana geldiği ve aralarında boşlukların gözlemlendiği bir yapıdır. SEM görüntülerine bakıldığında numunelerin yüzey yapısı, film yüzeyinin tamamında homojen bir yapı sergilemekte, filmin morfolojisinde herhangi bir çizgi, çatlak, çukur gibi kusurlarla karşılaşmamaktadır. Burada dikkat çeken nokta, ZrO₂-1 ve ZrO₂-3 numunesinin yüzey yapısında görülen toprak ve tanelerin yoğunluğunun, ZrO₂-2 numunesine kıyasla daha fazla olduğudur. Numunelerin yapısını oluşturan toprak yığınlarının boyutları, ZrO₂-1 numunesi için ortalama 74-260 nm ve ZrO₂-3 numunesi için ortalama 280 nm ölçülürken, ZrO₂-2 numunesi için ortalama 110 nm olarak ölçülmüştür. Benzer şekilde, toprak yapıları oluşturan küçük boyutlara sahip tanelerin ortalama boyutları, ZrO₂-1 numunesi için ortalama 9-25 nm, ZrO₂-2 numunesi için ortalama 9-25 nm ve ZrO₂-3 numunesi için ortalama 10-25 nm aralığında olduğu hesaplanmıştır. ZrO₂-1 ve ZrO₂-3 numunesinin morfolojilerinde gözlenen topraklanmaların yoğunlukları ve ölçülen boyutları, ZrO₂-2 numunesinde görülen topraklanmanın yoğunluk ve boyutlarından daha fazladır. Her üç numune de aynı şartlarda büyütüldüğüne göre bu farklılığın bazı nedenlerini şöyle açıklanabilir. Filmin yüzey yapısının, büyütme parametrelerine ve büyütme sürecine bağlı olduğu daha önce Bölüm 2.4'te izah edilmişti. Film büyütme parametreleri her üç numune için (alt tabaka sıcaklığı 200 °C, sıçratma gücü 125 W, alt tabaka Si, altyapı-hedef mesafesi 11cm, büyütme hızı 0,4 Å/s) aynı olduğuna göre, bu farklılığın büyüme sürecindeki enerji parçacıkların hareketine ve filmin kalınlığına bağlı olduğu düşünülmektedir. Yüksek yüzey hareketliliğine sahip parçacıklar, genellikle yüzeydeki boşlukları doldurarak yüzey pürüzsüzlüğünü artırırlar. Filmin yüzeyindeki boşlukları, çukurluklar şeklinde düşünmek daha doğru olur. Çünkü alınan EDX spektrumları, filmin yapısında görülen bu boşlukların iç kısmında da ZrO₂ yapısının var olduğunu

göstermektedir. Şayet enerjili parçacıklar alt tabaka üzerine normal açıda düşmek yerine, daha eğimli bir açıda geliyorsa yüzey pürüzlülüğünde ilave bir artış olur. Biliyoruz ki, iyonların geliş açısı yüzeye ne kadar dik gelirse film yoğunluğu da o kadar artar ve kütleli değerlere yaklaşır. Bu durum çoğunlukla gelen parçacıkların geliş doğrultusunda yönelmiş komşu atom kümelerinin gölgeleme etkisi yüzünden oluşur. Özellikle düşük alt tabaka sıcaklıklarında bu gölgeleme etkileri daha fazla meydana gelir ve sıcaklık arttıkça da azalır. Film kalınlığının artmasıyla da, filmlerin iç kısmına enerjik parçacıkların girişi atomik gölgeleme etkisi yüzünden zayıflamaktadır ve yüzey pürüzlülüğü artmaktadır. Film kalınlığı, parçacık boyutunu etkilemektedir. [21, 48, 68]. Dolayısıyla ZrO_2-1 ve ZrO_2-3 numunelerinin yapısındaki artan pürüzlülük bu sebeplere bağlı olabilir.

Dikkat edilirse ZrO_2-3 numunesi, kalınlığı ve topak yığınlarından dolayı oluşan pürüzlülüğü en fazla olan numunedir. Film yapılarında yer alan boşluk yoğunluğu ve yapıların boyutuna baktığımızda ZrO_2-2 numunesinin diğer numunelere oranla daha az boşluk ve topak yoğunluğuna sahip olduğu görülmektedir. Bundan dolayı ZrO_2-2 numunesinin topak yapılarının oluşturduğu yüzey kusurlarının, diğer numunelere göre daha az olduğu söylenebilir. Film kalınlığının artmasıyla beraber filmlerin tane boyutunun değiştiği görülmektedir. Özellikle ZrO_2-3 numunesinde bu çok açık bir şekilde görülmektedir. Hem büyük topak yığınların hem de küçük tanelerin boyutları diğer numunelere oranla artmıştır. Kalınlığın artmasının, yüzey yapısının pürüzlülüğünü arttırdığı fikrine varılabilir.

5.2. XRD Sonuçları

5.2.1. ZrO_2-1 Numunesinin XRD Sonuçları

1. Numuneye ait X-Işını Kırınım spektrumları incelendiğinde, oluşan tüm piklerin, (01-070-0047) numaralı kartın referans değerleri ile uyumlu olduğu gözlemlendi.
2. Numunenin kristal yapısı, monoklinik yapıya sahiptir.
3. En şiddetli pikin, difraksiyon açısı $2\theta=28,2236^\circ$ ve tercih edilen kristal büyüme yönü ($\bar{1}11$) düzlemine doğrudur.
4. Bu pikin şiddetinin yüksek, genişliğinin dar olması ZrO_2-1 numunesinde kristallenmenin iyi olduğunu gösterir.

5.2.2. ZrO₂-2 Numunesinin XRD Sonuçları

1. Numuneye ait X-Işını Kırınım spektrumları incelendiğinde, oluşan tüm piklerin, (01-070-0047) numaralı kartın referans değerleri ile uyumlu olduğu gözlemlendi.
2. Numunenin kristal yapısı, monoklinik yapıya sahiptir.
3. En şiddetli pikin, difraksiyon açısı $2\theta=35,3012^\circ$ ve kristal büyüme yönü (200) düzlemindedir.
4. Bu pikin şiddetinin yüksek, genişliğinin dar olması ZrO₂-2 numunesinde kristallenmenin iyi olduğunu gösterir.

5.2.3. ZrO₂-3 Numunesinin XRD Sonuçları

1. Numuneye ait X-Işını Kırınım spektrumları incelendiğinde, oluşan tüm piklerin, (01-070-6630) numaralı kartın referans değerleri ile uyumlu olduğu gözlemlendi.
2. Numunenin kristal yapısı, baskın monoklinik faz ile beraber tetragonal faza da sahiptir.
3. En şiddetli piklerin, difraksiyon açıları $2\theta=28,2562^\circ$ ve $2\theta=52.6598^\circ$ 'dir. Kristal büyüme yönleri ise ($\bar{1}11$) ve (112) düzlemlerine doğrudur.
4. Bu piklerin şiddetinin yüksek, genişliğinin dar olması ZrO₂-3 numunesinin iyi kristalliğe sahip olduğunu gösterir.

Reaktif RF Magnetron Sıçratma Tekniği ile büyütülen ZrO₂ ince film numunelerinin kristal yapıları, XRD cihazı yardımıyla $2\theta=20^\circ$ - 90° aralığında incelendi. Her üç numunede de görülen şiddetli ve dar pikler, baskın kristal yönelimlerini göstermektedir. ZrO₂ ince film numunelerin kristal yapılarında, 200 °C gibi düşük sıcaklıklarda m-fazın ortaya çıkması beklenen bir sonuçtu. Fakat ZrO₂-3 numunesinde farklı olarak m-faz ile beraber t-faz da görülmüştür. Genel olarak ZrO₂'in üç farklı kristal yapıya sahip polimorfik bir malzeme olduğunu; kristal yapının 1170°C'ye kadar m-faz, 1170°C - 2370°C aralığında t-faz ve 2680°C olan erime sıcaklığına kadar c-faz özelliği gösterdiği daha önce Bölüm 2.4.1'de izah edilmişti. Buradan ZrO₂ için düşük sıcaklıklarda (<1000°C) denge fazının m-faz olduğu anlaşılmaktadır. Açıkça bilinmektedir ki, t-ZrO₂ genellikle yüksek sıcaklıklarda oluşturulmaktadır ve yüksek sıcaklık fazı olarak da bilinmektedir [21]. Bu durumda 200°C gibi düşük bir sıcaklıkta, ZrO₂-3 numunesinde gözlenen t- ZrO₂ fazının varlığı şu şekilde açıklanabilir: Hem m-faz hem de t-faz 600 nm kalınlığına sahip ZrO₂-3 numunesinde ince

film formunda ortaya çıkmıştır ve kararlı m-faz ile mukayese edildiğinde t-fazın daha düşük olan yüzey enerjisi, kısmen daha yüksek olan kimyasal enerjiyi karşılayabilmekte, yani telafi edebilmektedir [101]. Film büyütmesi sırasında var olan bazı özel durumlarda, polimorfik fazlar çok daha düşük sıcaklıklarda yapının içersinde bulunabilmektedir ve sonuçta ZrO_2 'in sıcaklığa bağlı olan polimorfik kristal fazlarının oluşturulabilirliği film büyütme tekniğine ve ısıt işlemlere bağlı olarak değişebilmektedir [102, 103].

Birçok araştırmacı farklı tekniklerle büyütülen ZrO_2 ince filmlerin kristal yapı ve faz bileşeni özelliklerinin büyütme şartlarına ve de büyütme sonrası uygulanan ısıt işlemlere bağlı olarak nasıl değiştiğini araştırmıştır. Balakrishnan ve arkadaşları [104], PLD (Pulsed Lazer Deposition) yöntemiyle farklı alt tabaka sıcaklıklarında büyüttükleri katkısız ZrO_2 ince filmlerinde, alt tabaka sıcaklıklarının artmasıyla yapının m-fazdan, m-faz + t-faza dönüştüğünü gözlemlemişler ve alt tabaka sıcaklığının m ve t-fazların oluşumunu güçlü bir şekilde etkilediğini belirtmişlerdir. Sohn ve arkadaşları [105] farklı güç değerinde RF Sıçratma yöntemiyle büyüttükleri ZrO_2 ince filmlerin kristal yapı özelliklerinin RF güç değerinden etkilenmediği ve farklı güç değerinde büyütülen tüm ince film numunelerin m-faza sahip olduğunu göstermişlerdir. Zhu ve arkadaşları [106] DC Reaktif Magnetron Sıçratma yöntemiyle Si altyapılar üzerine büyütülen ZrO_2 filmlerin başlangıçta amorf fazda olduklarını ve tavlama işlemi ile homojen m-fazda kristalizasyonun gerçekleştiğini ortaya koymuşlardır. Joy ve arkadaşları [107] Sol-gel yöntemiyle hazırlanan nanokristalli ZrO_2 ince filmlerin yapısal özelliklerinin ısıt işlemi ile nasıl değiştiğini incelemiş ve amorf yapıya sahip filmin kristalizasyonunun $400^\circ C$ 'de başladığını belirtmişlerdir.

ZrO_2 ince film numunelerine ait XRD spektrumları ve referans kartlar incelendiğinde numunelerin tercih edilen kristal büyüme yönleri, ZrO_2 -1 ve ZrO_2 -3 numuneleri için ($\bar{1}11$) düzlemi, ZrO_2 -2 numunesi için de (200) düzleminde olduğu görülmektedir. Atomların yüzey üzerindeki hareketliliği, atom-yüzey etkileşimi, yüzey sıcaklığı ve film kalınlığı gibi parametrelere bağlıdır. Yüzey üzerindeki hareketlilik, yüzey kristalografisine göre değişebilir [34]. Bir yüzeyin farklı kristalografik düzlemleri farklı serbest yüzey enerjilerine sahiptir. Yani farklı düzlemlerde büyüme gerçekleşmiştir denilebilir. ZrO_2 -1 ve ZrO_2 -3 numunelerin kristal yönelimlerinin ($\bar{1}11$), ZrO_2 -2 numunesinin kristal yöneliminden (200) farklı düzlemde olması bu sonuca bağlanabilir. Bu yönelim farkı, numunelere ait XRD spektrumlarında (Şekil 4.40) çok açık bir şekilde görülmektedir.

Sonuç olarak, numunelere ait XRD spektrumları incelendiğinde, oluşan tüm piklerin, (01-070-0047) numaralı referans kartın değerleri ile uyumlu olduğu, numunelerin

polikristal özelliği gösterdiği söylenebilir. Ayrıca, elde edilen tüm piklerin büyütülen ZrO_2 ince film numunelerine ait olduğu gözlemlendi. ZrO_2 ince filmlerinin polimorfik faz özelliklerinin büyütme şartlarından doğrudan etkilendiği görülmektedir. Her üç numunenin XRD analizinde yüksek şiddetli ve genişliği dar pikler, numunelerin kristalize olduğunu ve kristalin tercih edilen yansıma düzlemlerini göstermektedir [108].

5.3. Au/ ZrO_2 /n-Si Yapıların Akım-Voltaj Ölçüm Sonuçları

5.3.1. Au/ ZrO_2 -1/n-Si Yapısının Akım-Voltaj Ölçüm Sonuçları

1. Numune Schottky diyot özelliği göstermektedir.
2. Diyota ait idealite faktörü 2.106 ve engel yüksekliği de 0.633 eV olarak ölçülmüştür.
3. İdealite faktörünün 1'den büyük çıkması, bu diyotun, ideal diyot özelliğinden sapmalar olduğunu gösterir.
4. Diyotun iletme geçme voltajının 0,7 V ve doğrultma oranının 0.60×10^4 olduğu görülmektedir.

5.3.2 Au/ ZrO_2 -2/n-Si Yapıların Akım-Voltaj Ölçüm Sonuçları

1. Numune Schottky diyot özelliği göstermektedir.
2. Diyota ait idealite faktörü 2.011 ve engel yüksekliği de 0.614 eV olarak ölçülmüştür.
3. İdealite faktörünün 1'den büyük çıkması, bu diyotun, ideal diyot özelliğinden sapmalar olduğunu gösterir.
4. Diyodun iletme geçme voltajının 0,5 V ve doğrultma oranının 1.76×10^4 olduğu tespit edilmiştir.

5.3.3 Au/ ZrO_2 -3/n-Si Yapıların Akım-Voltaj Ölçüm Sonuçları

1. Numune Schottky diyot özelliği göstermektedir.
2. Diyota ait idealite faktörü 2.208 ve engel yüksekliği de 0.647 eV olarak ölçülmüştür.
3. İdealite faktörünün 1'den büyük çıkması, bu diyotun, ideal diyot özelliğinden sapmalar olduğunu gösterir.

4. Diyotun ilettime geçme voltajının 1.4 V ve doğrultma oranının 1.66×10^4 olduğu tespit edilmiştir.

Bu bölümde, oluşturulan Au/ZrO₂/n-Si yapıların elektriksel zellikleri, I-V lmleri alınarak incelendi. Au/ZrO₂/n-Si yapıların oda sıcaklığında ve karanlıkta alınan I-V lm sonuçları, her üç numunenin de doğrultucu kontak özelliği taşıdığını, diğer adıyla Schottky engel diyot olduğunu gösterdi. Metal olarak kullanılan Au'ın iş fonksiyonunun, yarıiletken olarak kullanılan Si'un iş fonksiyonundan büyük olduğu için numune, doğrultucu kontak özelliği göstermiştir (Au metalinin iş fonksiyonu (5,31-5,47 eV) ve Si yarıiletkenin iş fonksiyonu (4,60-4,85 eV) aralığındadır [96]).

Alınan veriler yardımıyla çizilen I-V eğrisi, literatürdeki Schottky diyot eğrisiyle uyumlu olmakla birlikte, belli bir voltaj değerinden sonra diyotlardan akım iletildiğini gösterdi. Au/ZrO₂-1/n-Si diyodunun ilettime geçebilmesi için 0,7 V, . Au/ZrO₂-2/n-Si diyodunun ilettime geçebilmesi için 0,5 V ve Au/ZrO₂-3/n-Si diyodunun ilettime geçebilmesi için 1,4 V'a ihtiyacı olduğu görülebilir.

Kontak haline getirilen Au/ZrO₂/n-Si yapıların n, Φ_b ve RR parametreleri, alınan veriler ile çizilen *lnI*-V eğrisi ve TE teorisi yardımıyla hesaplandı. Sonuçlara bakıldığında ideale yakın diyodun, Au/ZrO₂-2/n-Si yapısı olduğu görülmektedir. Normal şartlarda idealite faktörünün 1'e eşit ya da çok yakın çıkması beklenir. Fakat bulunan sonuçlar, her üç numune için de 1'den büyüktür. Bu farkın, metal-yarıiletken ara yüzeydeki doğal oksit tabakasından, ara yüzey durumlarından ve seri direncin etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir [99, 100]. Bir yarıiletken yüzeyi ne kadar temiz olursa olsun, bir metal ile kontak haline getirildiği zaman çok ince bile olsa bir doğal oksit ara yüzey tabakası meydana gelmektedir. Bu sonuca göre Au/ZrO₂-2/n-Si yapısının, ara yüzey durum yoğunluğunun ve seri direncin, Au/ZrO₂-1/n-Si ve Au/ZrO₂-3/n-Si diyodunun ara yüzey durum yoğunluklarından ve seri dirençlerinden düşük olduğu sonucuna varılabilir. Ayrıca her üç yapının *lnI*-V eğrilerine bakıldığında seri direnç bölgelerindeki eğime bakarak da bu sonuca ulaşılabilir.

Genel bir değerlendirme yapılacak olunursa, ZrO₂ ince filmler, Reaktif RF Magnetron Sıçratma Tekniği ile Si altyapı üzerine 200 C'de başarılı bir şekilde bytlmştir. Filmlerin, SEM ve EDX analizlerinde kimyasal bileşenlerini bozmaması, XRD spektrum sonuçlarında dar ve şiddetli piklerin oluşması filmlerin başarılı bir şekilde büyütüldüğünü göstermektedir. Ayrıca, numunelerin mikro yapıları hakkında fikir edinebilmek için alınan

SEM, EDX, XRD ve elektriksel özellikleri için alınan I-V ölçüm sonuçlarının birbirleriyle uyum içinde oldukları da görülmüştür. ZrO_2 -1 ve ZrO_2 -3 numunelerinin SEM ve XRD sonuçları birbiriyle uyum içinde fakat ZrO_2 -2 numunesi yapısal olarak farklıdır. Filmlerin yüzey yapısı, film yüzeyinin tamamında homojen olup, tanelerin yönelimi rastgeledir. ZrO_2 -1 ve ZrO_2 -3 numunelerinin ana fazının monoklinik faz olduğu ve kristal yönelimlerinin aynı olduğu görülmekteyken, ZrO_2 -2 numunesinin ana fazının monoklinik olmasına karşın kristal yönelimleri farklı düzlemde olmuştur. Bu durum SEM görüntülerinde de açıkça görülmektedir. ZrO_2 -1 ve ZrO_2 -3 numuneleri, ortalama boyutları 74-260 nm aralığında değişen topak yığınlarından oluşan kümeleşmeler gösterirken, ZrO_2 -2 numunesinde bu topak yığınlarının yoğunluğu ve boyutu diğer iki numuneye göre daha azdır. Buradan ZrO_2 -2 numunesi, yapı kusurları bakımından en az yapı kusuruna sahip numunedir diyebiliriz. Ayrıca, Au/ZrO_2 -2/n-Si yapısının, Au/ZrO_2 -1/n-Si ve Au/ZrO_2 -3/n-Si yapılarına göre idealliğinin iyi olmasının da SEM ve XRD sonuçlarını desteklediği şeklinde düşünülebilir.

6. ÖNERİLER

Yüksek dielektrik sabitine (18-25), yüksek erime noktasına (2680 ± 15 °C) ve geniş bir bant aralığına (4,7 eV - 7,8 eV) sahip olması bakımından ZrO₂ ince filmlerin dielektrik özellikleri araştırılabilir. Değişik büyütme teknikleri ve şartları kullanılarak, ZrO₂ ince filmler büyütölüp, Geçirmeli Elektron Mikroskopunda (TEM) mikro yapıları incelenebilir. Dolayısıyla farklı biriktirme metotları ve farklı altyapı malzemelerin üzerine, ZrO₂ ince filmler büyütölerek daha kaliteli ince filmler elde edilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Panda D., and Tseng T. Y.**, 2013, Growth, dielectric properties, and memory device applications of ZrO₂ thin films, *Thin Solid Films* 531, 1-20.
- [2] **Doğan H., Karamolla M.**, 2005, PVD-Fiziksel Buhar Biriktirme ile Yapılan Kaplama Yöntemleri, *Makina Tek* 96.
- [3] **Begüm C.**, 2012, D. A. Manyetik Alanda Sıçratma Yöntemi ile Tungsten Karbür İnce Filmlerin Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [4] **Pacheco A. P., Prieto C., Guzmán R. C., and López J. G.**, 2009, Influence of the growth conditions on the stoichiometry and on the optical ptoperties of titanium oxide thin films prepared by reactive sputtering, *Thin Solid Films* 517, 5415-5418.
- [5] **Tarımcı C., and Sarı H.**, 2006, Vakum Tekniği, Seçkin Yayıncılık, Ankara, 1. Baskı 168 s.
- [6] **Qi H. J., Huang L. H., Tang Z. S., Cheng C. F., Shao J. D., and Fan Z. X.**, 2003, Roughness evolution of ZrO₂ thin films grown by reactive ion beam sputtering, *Thin Solid Films* 444, 146-152.
- [7] **Korkmaz Ş. Pat S., Ekem N., Balbağ M. Z., Temel S.**, 2012, Thermal treatment effect on the optical properties of ZrO₂ thin films deposited by thermionic vacuum arc, *Vacuum* 86, 1930-1933.
- [8] **Ma C. Y., and Zhang Q. Y.**, 2008, Interfacial layer growth of ZrO₂ films on silicon, *Vacuum* 82, 847-851.
- [9] **Ma C. Y., Lapostolle F., Briois P., and Zhang Q. Y.**, 2007, Effect of O₂ gas partial pressure on structures and dielectric characteristics of rf sputtered ZrO₂ thin films, *Applied Surface Science* 253, 8718-8724.
- [10] **Boulouaz M., Boulouaz A., Giani A., and Boyer A.**, 1998, Influence of substrate temperature and target composition on the properties of yttria-stabilized

zirconia thin films grown by r.f. reactive magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 323, 85-92.

- [11] **Huerta A. M. T., Crespo M. A. D., Meneses E. R. and García J. R. V.,** 2009, MOCVD of zirconium oxide thin films: Synthesis and characterization, *Applied Surface Science* 255, 4792-4795.
- [12] **Chen M., Zhang X., Fang Q., Zhang J., Lin Z., and Boyd I. W.,** 2007, Deposition and growth kinetics studies of thin zirconium dioxide films by UVIL-CVD, *Applied Surface Science* 7942-79467.
- [13] **Aarik J., Aidla A., Mandar H., Uustare T., and Sammelselg V.,** 2002, Growth kinetics structure formation of ZrO₂ thin films in chloride-based atomic layer deposition process, *Thin Solid Films* 408, 97-103.
- [14] **Cassir M., Goubin F., Bernay C., Vernoux P., and Lincot D.,** 2002, Synthesis of ZrO₂ thin films by atomic layer deposition: growth kinetics, structural and electrical properties, *Applied Surface Science* 193, 120-128.
- [15] **Kim M-S., Ko Y-D., Hong J-H., Jeong M-C., Myoung J-M., and Yun I.,** 2004, Characteristics and processing effects of ZrO₂ thin films grown by metal-organic molecular beam epitaxy, *Applied Surface Science* 227, 387-398.
- [16] **Hong J. H., Choi W-J., and Myoung J-M.,** 2006, Properties of ZrO₂ dielectric layers grown by metalorganic molecular beam epitaxy, *Microelectronic Engineering* 70, 35-40.
- [17] **Čyviene J., Laurikaitis M., and Dudonis J.,** 2005, Deposition of nanocomposite Zr-ZrO₂ films by reactive cathodic vacuum arc evaporation, *Materials Science and Engineering: B* 118, 238-241.
- [18] **Liu X., Huang A., Ding C., and Chu P. K.,** 2006, Bioactivity and cytocompatibility of zirconia (ZrO₂) films fabricated by cathodic arc deposition, *Biomaterials* 27, 3904-3911.
- [19] **Liu W-C., Wu D., Li A-D., Ling H-Q., Tang Y-F., and Ming N-B.,** 2002, Annealing and effects on structure and optical properties of sol-gel derived ZrO₂ thin films, *Applied Surface Science* 191, 181-187.

- [20] **Chang S-M., and Doong R. A.,** 2005, ZrO₂ thin films with controllable morphology and thickness by spin-coated sol-gel method, *Thin Solid Films* 489, 17-22.
- [21] **Zhao S., Ma F., Song Z., and Xu K.,** 2008, Thickness-dependent structural and optical properties of sputter deposited ZrO₂ films, *Optical Materials* 30, 910-915.
- [22] **Sprio S.Ü, Guicciardi S., Bellosi A., and Pezzotti G.,** 2006, Yttria-stabilized zirconia films grown by radiofrequency magnetron sputtering: Structure, properties and residual stresses, *Surface & Coatings Technology* 200, 4579-4585.
- [23] **Gao P., Meng L. J., dos Santos M. P., Teixeira V., and Andritschky M.,** 2000, Influence of sputtering power and the substrate-target distance on the properties of ZrO₂ films prepared by RF reactive sputtering, *Thin Solid Films* 377, 557-561.
- [24] **Goedicke K., Liebig J-S., Zywitzki O., and Sahm H.,** 2000, Influence of process parameters on the structure and the properties of ZrO₂ coatings deposited by reactive pulsed magnetron sputtering (PMS), *Thin Solid Films* 377-378, 37-42.
- [25] **Ben Amor S., Rogier B., Baud G. Jacquet M., and Nardin M.,** 1998, Characterization of zirconia films deposited by r.f. magnetron sputtering, *Materials Science and Engineering B57*, 28-39.
- [26] **Ma C. Y., Lapostolle F., Briois P., and Zhang Q. Y.,** 2007, Effect of O₂ gas partial pressure on structures and dielectric characteristics of rf sputtered ZrO₂ thin films, *Applied Surface Science* 253, 8718-8724.
- [27] **Pamu D., Sudheendran K., Krishna M. G., Raju K. C. J., and Bhatnagar A. K.,** 2009, Ambient temperature stabilization of crystalline zirconia thin films deposited by direct current magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 517, 1587-1591.
- [28] **Chapman B.,** 1980, Glow discharge Processes, Wiley-Interscience, USA.

- [29] **Çalışkan H.**, 2009, SiO₂ ve ZrO₂ İnce Filmlerin Hazırlanması ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [30] **Aksoy S.**, 2006, Kalay Katkılı ZnO İnce Filmlerin Bazı Fiziksel Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [31] **Wasa K., Kitabatake M., and Adachi H.**, 2004, Thin Film Materials and Technology Sputtering Of Compound Materials, *William Andrew, Inc. USA*, 2-10.
- [32] **Bunshah R. F.**, 1994, Handbook of Deposition Technologies for Film and Coatings, *Science, Tecnology and Applications*, Noyes Publications. New Jersey, USA.
- [33] **Holmberg K., and Matthews A.**, 1994, Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering, Tribology Series; 56, Elsevier Science and Teknology Books, Oxford, UK.
- [34] **Mattox D. M.**, 1998, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control, Noyes Publications, New Jersey, USA.
- [35] **Ohring M.**, 1992, The Materials Science of Thin Films, Academic Press. San Diego, USA.
- [36] **Seshan K.**, 2002, Deposition Processes and Techniques: Principles, Methods, Equipment and Applications, Second Edition, Santa Clara, California, USA, 629 p.
- [37] **Chenn E.**, 2004, Thin film deposition, Aplied Physics, 298.
- [38] **Seshan K.**, 2002, Deposition Processes and Techniques: Principles, Methods, Equipment and Applications, Second Edition, Santa Clara, California, USA, 629 p.
- [39] **Thornton J. A.**, 1983, Plasma-assisted deposition process: Theory, mechanism and applications, *Thin Solid Films 107-1*, 3-19.

- [40] **Grill A.**, 1993, Cold Plasma in Materials Fabrication, IEEE Pres.
- [41] **Johnson R. L.**, 2005, Characterization of piezoelectric ZnO thin films and the fabrication of piezoelectric micro-cantilevers, Master Thesis, Electrical Engineering, Iowa State University, Ames, Iowa, 98 p.
- [42] **Nebi M.**, 2013, Reaktif RF Saçtırma Yöntemi ile TiN İnce Filmlerin Üretilmesi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [43] **Kusano E., Kitagawa M., Kuroda Y., Nanto H., and Kinbara A.**, 1998, Adhesion and Hardness of Compositionally Gradient TiO₂/Ti/TiN, ZrO₂/Zr/ZrN Coatings, *Thin Solid Films* 334, 151-155.
- [44] **Smith D. L.**, 1995, Thin Film Deposition-Principles & pp 119-215, McGraw-Hill Inc., New York.
- [45] **Sreeharsha K. S.**, 2006, Principles of Physical Vapour Deposition of Thin Films, Elsevier Ltd., GB, 9:722-767.
- [46] **Aguas H., Marques A., Martins R., and Fortunato E.**, 2001, Fast and cheap method to qualitatively measure the thickness and uniformity of ZrO₂ thin films, *Materials Science in Semiconductor Processing* 4, 319-321.
- [47] **Shao S., Fan Z., Shao J., and He H.**, 2003, Evolutions of residual stress and microstructure in ZrO₂ thin films deposited at different temperatures and rates, *Thin Solid Films* 445, 59-62.
- [48] **Zhang H. H., Ma C. Y., and Zhang Q. Y.**, 2009, Scaling behavior and structure transition of ZrO₂ films deposited by RF magnetron sputtering, *Vacuum* 11, 1311-1316.
- [49] **Ma C. Y., Lapostolle F., Briois P., and Zhang Q. Y.**, 2007, Effect of O₂ gas partial pressure on structures and dielectric characteristics of rf sputtered ZrO₂ thin films, *Applied Surface Science* 253, 8718-8724.
- [50] **Gao P., Meng L. J., dos Santos M. P., Teixeira V., and Andritschky M.**, 2001, Influence of sputtering pressure on the structure and properties of ZrO₂ films prepared by rf reactive sputtering, *Applied Surface Science* 173, 84-90.

- [51] **Jeong S. H., Bae I. S., Shin Y. S., Lee S.-B., Kwak H.-T., and Boo J.-H.,** 2005, Physical and electrical properties of ZrO₂ and YSZ high-*k* gate dielectric thin films grown by RF magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 475, 354-358.
- [52] **Kal D.,** 2011, Alüminyum Nitrür İnce filmlerin Büyütülmesi ve Mikro Yapılarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat ÜnivrsitesiFen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [53] **Arisara T., Nirun W. A., and Virote B.,** 2012, The role of target-to-substrate distance on the DC magnetron sputtered zirconia thin films bioactivity, *Applied Surface Science* 258,7, 2612-2619.
- [54] **Liang L., Zhou H., Wu G., Mo Z., and Bao D.,** 2013, Dielectric properties and bright red emission of Y³⁺/Eu³⁺-codoped ZrO₂ thin films prepared by chemical solution deposition, *Ceramics International* 39, 1335-1340.
- [55] **Soo M. T., Kawamura G., Muto H., Matsuda A., Lockman Z., and Cheong K. Y.,** 2013, Fabrication of well-crystallized mesoporous ZrO₂ thin films via Pluronic P123 templated sol-gel route, *Ceramics International* 39, S437-S440.
- [56] **Wang J., Yang S., Liu X., Ren S., Guan F., and Chen M.,** 2004, Preparation and characterization of ZrO₂ thin film on sulfonated self-assembled monolayer of 3-mercaptopropyl trimethoxysilane, *Applied Surface Science* 221, 272-280.
- [57] **Bensouyad H., Sedrati H., Dehdouh H., Brahimi M., Abbas F., Akkari H., and Bensaha R.,** 2010, Structural, thermal and optical characterization of TiO₂:ZrO₂ thin films prepared by sol-gel method, *Thin Solid Films* 519, 96-100.
- [58] **Zhang H. H., Ma C. Y., and Zhang Q. Y.,** 2009, Scaling behavior and structure transition of ZrO₂ films deposited by RF magnetron sputtering, *Vacuum* 83, 1311-1316.

- [59] **Soo M. T., Kawamura G., Matsuda A., Lockman Z., and Cheong K. Y.,** 2013, Design of hierarchically meso-macroporous tetragonal ZrO₂ thin films with tunable thickness by spin-coating via sol-gel template route, *Microporous and Mesoporous Materials* 167, 198-206.
- [60] **Iwatsubo S., and Ishii K.,** 2009, Structure and mechanical properties of ZrO₂ films deposited by gas flow sputtering, *Vacuum* 83, 579-581.
- [61] **Tsoutsou D., Apostolopoulos G., Galata S., Tsipas P., Sotiropoulos A., Mavrou G., Panayiotatos Y., and Dimoulas A.,** 2009, Stabilization of a very high-*k* tetragonal ZrO₂ phase by direct doping with germanium, *Microelectronic Engineering* 86, 1626-1628.
- [62] **Gao P., Meng L. J., dos Santos M. P., Teixeira V. and Andritschky M.,** 2000, Study of ZrO₂-Y₂O₃ films prepared by rf magnetron reactive sputtering, *Thin Solid Films* 377-378, 32-36.
- [63] **Liu L., Li C., Chen Y., Zhang X., Li L., and Wang Y.,** 2012, Phase transformation of ZrO₂ nanocrystals induced by Li⁺, *Materials Letters* 79, 75-77.
- [64] **Schuster B., Fujara F., Merk B., Neumann R., Seidl T., and Trautmann C.,** 2012, Response behavior of ZrO₂ under swift heavy ion irradiation with and without external pressure, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 277, 45-52.
- [65] **Smith D. K., and Newkirk H. W.,** 1965, The Crystal Structure of Baddeleyite (Monoclinic ZrO₂) and its Relation to the Polymorphism of ZrO₂, *Acta Crys.*, 983.
- [66] **Boyraz T.,** 2004, Farklı Yöntemlerle Şekillendirilmiş CaO/MgO Katkılı Stabilize Edilmiş ZrO₂ Esaslı Seramiklerin Fiziksel ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [67] **Ahrens T. J.,** 1995, Mineral Physics & Crystallography, American Geophysical Union, U. S. A.

- [68] Terki R., Bertrand G., Aourag H., and Coddet C., 2006, Structural and electronic properties of zirconia phases: A FP-LAPW investigations, *Materials Science in Semiconductor Processing* 9, 1006,1013.
- [69] Boyacı T., 2007, Katı oksit yakıt hücrelerinde elektrolit malzemesi olarak kullanılan kübik zirkonyum oksitin ($c\text{-ZrO}_2$) değişik oranlarda metal oksit katkıları ile oda sıcaklığındaki mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [70] Stevens R., 1986, Zirconia and Zirconia Ceramics, *Magnesium Electron Ltd.*, Manchester, 43-49.
- [71] Soo M. T., Prastomo N., Matsuda A., Kawamura G., Muto H., Noor A. F. M., Lockman Z., and Cheong K. Y., 2012, Elaboration and characterization of sol-gel derived ZrO_2 thin films treated with hot water, *Applied Surface Science* 258, 5250-5258.
- [72] Holgado J. P., Espinós J. P., Yubero F., Justo A., Ocaña M., Benítez J., and Gonzales- Elipe A. R., 2001, Ar stabilisation of the cubic/tetragonal phases of ZrO_2 in thin films prepared by ion beam induced chemical vapour deposition, *Thin Solid Films* 389, 34-42.
- [73] Lin J-M., Hsu M-C., and Fung K-Z., 2006, Deposition of ZrO_2 film by liquid phase deposition, *Journal of Power Sources* 159, 49-54.
- [74] Cameron M. A., and George S. M., 1999, ZrO_2 film growth by chemical vapor deposition using zirconium tetra-*tert*-butoxide, *Thin Solid Films* 348, 90-98.
- [75] Chang Q., Zhou J. E., Wang Y., Meng G., 2009, Preparation and characterization of unique zirconia crystals within pores via a sol-gel-hydrothermal method, *Advanced Powder Technology* 20, 371-374.
- [76] Kittel C., 1996, Katıhal Fiziğine Giriş, Güven Yayınları, İstanbul.
- [77] Durlu T. N., 1992, Katıhal Fiziğine Giriş, Bilim Yayınları, Ankara.
- [78] Major S., Banerje A., and Chopra A., 1983, Highly Transparent Conducting Indium-Doped Zinc Oxide Films by Spray Phrolsis, *Thin Solid Films* 108, 333-340.

- [79] **Atıcı Y.**, 1993, Studies of Interface in Semiconductor Materials by Electron Microscopy, PhD Thesis, University of Bristol, Bristol.
- [80] Purdue University Radiological & Environmental Management, Scanning Electron Microscope, <http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm>
- [81] **Yıldız K.**, 2010, Tabakalı Bazı İnce Filmlerin Mikro Yapılarının Elektron Mikroskopisi ile İncelenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [82] **Söyleyici M.**, 2011, Ir Katkılı ZnO Filmlerinin Üretilmesi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [83] **Mott N. F.**, 1938, Note on the contact between A metal and An Insulator or semiconductor, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 34, 568
- [84] **Ziel A.**, 1968, Solid State Physical Electronics, Prentice-Hall International Inc., Minnesota.
- [85] **Neamen D. A.**, 1992, Semiconductors Physics and Devices, R. R. Donnelley Sons Company, Sydney, 70-75.
- [86] **Crowel C. R., and Sze S. M.**, 1965, Elektron-optical-phonon scattering in the emitter and collector bamers of semiconductor structures, *Solid State Electron* 8, 979.
- [87] **Wilson J. and Hawkes J. F. B.**, 2000, (Çeviri İ. OKUR), Optoelektronik, Değişim Yayınları, Adapazarı.
- [88] **Sze S. M.**, 1981, Physics of Semiconductor Devices, 2nd ed., Wiley, New York.
- [89] **Karataş Ş., Altındal Ş., Türüt A., and Özmen A.**, 2003, Temperature dependence of characteristics parameters of the H-terminated Sn/p-Si (100) Schottky contact, *Appl. Surf. Sci.* 217, 250.
- [90] **Werner J. H., and Güttler H. H.**, 1991, Barrier inhomogeneous in Schottky contacts, *J.Appl. Phys.* 69, 1522.

- [91] **Yıldız D. E., and Altındal Ş.,** 2008, On the temperature dependence of series resistance and interface states in Al/SiO₂/p-Si (MIS) Schottky diodes, *Microelectronic Engineering* 85, 289.
- [92] **Zeyrek S., Altındal Ş.,Yüzer H., and Bülbül M. M.,** 2006, Current transport mechanism in Al/Si₃N₄/p-Si (MIS) Schottky barrier diodes at low temperatures, *Appl. Surf. Sci.* 252, 2999.
- [93] **Korucu D.,** 2009, InP Bazlı Schottky Diyotlarda I-V , C-V, DLTS Çalışmaları, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [94] **Kim D. M., Kim D. H., and Lee S. Y.,** 2007, Characterization and modeling of temperature-dependent barrier heights and ideality factors in GaAs Schottky diodes, *Solid State Electronics* 51, 865-869.
- [95] **ÖzenY.,** 2010, Püskürtme Tekniği ile Elde Edilen TiO₂ Filminin Yapısal ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [96] **Yeo Y. C., King T. J., and Hu C.,** 2002, Metal-dielectric band alignment and its implications for metal gate complementary metal-oxide-semiconductor technology, *Journal of Applied Physics* 92, 12.
- [97] **Janardhanam V., Park Y. K., Ahn K. S., and Choi C. J.,** 2012, Carrier transport mechanism of Se/n-type Si Schottky diodes, *Journal of Alloys and Compounds* 534, 37-41.
- [98] **Özdemir S., and Altındal Ş.,** 1994, Temperature dependent electrical Characteristics of Al-SiO_x-p-Si solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 32, 115-127.
- [99] **Card H. C., and Rhoderick E. H.,** 1971, Studies of tunnel MOS diodes I.Interface effects in silicon Schottky diodes, *J. Phys. D:Appl. Phys.* 4, 1589-1601.
- [100] **Cova P., and Singh A.,** 1990, Temperature dependence of I-V and C-V characteristics of Ni/n-CdF₂ Schottky barrier type diodes, *Solid-State Elect.* 33, 11-19.

- [101] Garvie R. C., 1977, Stabilization of the Tetragonal Structure in Zirconia Microcrystals, *The Journal of Physical Chemistry* 82, 218.
- [102] He J. Q., Teren A., Jia C. L., Ehrhart P., Urban K., Waser R., and Wang R. H., 2004, Microstructure and interfaces of HfO₂ thin films grown on silicon substrates, *Journal of Crystal Growth* 262, 295-303.
- [103] Kuhaili M. F., and Durrani S. M. A., 2011, Effect of annealing on pulsed laser deposited zirconium oxide thin films, *Journal of Alloys and Compounds* 509, 9536-9541.
- [104] Balakrishnan G., Thanigairul K., Sudhakara P., and Song J. Il., 2013, Microstructural and optical properties of nanocrystalline undoped zirconia thin films prepared by pulsed laser deposition, *Applied Physics A* 110, 427-432.
- [105] Sohn H., Lee B.-J., and Cho Y.-T., 2007, The Effect of the RF- Sputtering Condition on the ZrO₂ Thin Film's Characteristics, *Journal of the Korean Physical Society* 51, 1038-1041.
- [106] Zhu L. Q., Fang Q., He G., Liu M., and Zhang L. D., 2006, Interfacial and optical properties of ZrO₂/Si by reactive magnetron sputtering, *Materials Letters* 60, 888-891.
- [107] Joy K., Maneeshya L. V., Thomas J. K., and Thomas P. V., 2012, Effect of sol concentration on the structural, morphological, optical and photoluminescence properties of zirconia thin films, *Thin Solid Films* 520, 2683-2688.
- [108] Cullity B. D., 1978, Elements of X-Ray Diffraction, 2nd Ed., Addison-Wesley Publishing, Massachusetts, USA.

ÖZGEÇMİŞ

Burhan COŞKUN

Kişisel Bilgiler:

Doğum Tarihi : 21.02.1977
Doğum Yeri : Malatya
Uyruğu : T.C.
Medeni Hali : Bekar

İletişim Bilgileri:

Adres: Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü 23169 ELAZIĞ.
Tel&Cep No:(0424) 2370000/3832 - 0532 376 60 44
e-posta:burhancoskun44@gmail.com, burhancoskun@firat.edu.tr

Eğitim:

İlköğretim:

1983-1988 Şahnahan İlkokulu
1988-1991 Şahnahan Ortaokulu

Lise:

1991-1994 Kayseri Sümer Lisesi

Doktora:

2007–2013 Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ
Tez: Sıçratma Tekniğiyle Büyütülen Zirkonyum Dioksit İnce Filmlerin
Mikro Yapılarının İncelenmesi
Danışman: Prof. Dr. Yusuf ATICI

Yüksek Lisans:

2004–2007 Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ
Tez: Sıvı Kristallerin Elektro-Optik ve Faz Geçiş Özellikleri
Danışman: Doç. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU

Lisans:

1995–2001 İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Malatya

Çalıştığı Kurumlar:

1. 2010-2013, Kırklareli Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Arş. Gör.
2. 2013. Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Arş. Gör.