

***PFCVAD (ATMALI FİLTRELİ KATODİK VAKUM ARK DEPOLAMA) SİSTEMİYLE
ZnO:Al BİLEŞİKLERİNİN ÜRETİLMESİ VE KAREKTERİZASYONU***

Deposition and Characterization of ZnO:Al Compounds by Pulsed Filtered
Cathodic Vacuum Arc Deposition Technique

Deniz Kadir TAKCI
Fizik Anabilim Dalı

Şadi YILMAZ
Fizik Anabilim Dalı

ÖZET

Bu çalışmada Atmalı Filtreli Katodik Vakum Ark Depolama (PFCVAD) yöntemi ile alüminyum katkılı çinko oksit ince filmler (ZnO:Al) oda sıcaklığında cam alttaban üzerine üretildi. Elde edilen filmlerin optiksel ve elektriksel özelliklerinin sıcaklık ve basınç değişiminden nasıl etkilendiği araştırıldı.
Anahtar kelimeler: Filtreli Katodik Vakum Ark, ZnO:Al, AZO ince film

ABSTRACT

In this study, aluminum doped zinc oxide thinfilms (ZnO:Al) were produced at room temperature on glass substrates by a pulsed filtered cathodic vacuum arc deposition system. Furthermore, the influences of temperature and pressure on the optical and electrical properties were investigated for the produced Al-ZnO thin films.

Key words: Filtered cathodic vacuum arc, ZnO:Al, AZO thin film

GİRİŞ

Periyodik tablodaki IIB – VIA grubu elementlerinin oluşan bileşiklerinin sayabileceğimiz temel özellikleri; iletim ve değerlik bantları arasında oldukça geniş bant aralığı sağlayan yüksek iyoniklikleri ve geniş bant aralıklarının direk bant aralığı olması, soğurma ve lüminesans için yüksek optik geçirgenlik olasılığına sahip olmalarıdır. Fotoelektrik ve optoelektronik uygulamalarda kullanılan aygıtlara baktığımız zaman II-V grubu bileşiklerinin ve bu grup içinde yer alan çinko oksit (ZnO) ince filmlerinin önemi görülmektedir. ZnO oda sıcaklığında 3.3 eV'luk geniş enerji bant aralığı ve yüksek eksitonik bağlanma enerjisi (60 meV) ile yaygın kullanılan bir malzemedir.

III grubu metal katkılayıcılar örneğin Al, In, Ga uygun bir şekilde katkılandığında ZnO ince filmlerinin elektriksel iletkenliği artar, dirençleri azalır ve aynı derecede ısıl dengeleri gelişir. Alüminum katkılı ZnO (ZnO:Al veya AZO)

* Yüksek Lisans Tezi - M. Sc. Thesis

optik geçirgen, iletken filmler elektriksel ve optiksel uygulama alanlarında fonksiyonel materyal olarak karşımıza çıkmaktadır.

Görünür dalga boyundaki, yüksek elektriksel iletkenlikleri ile geçirgenlikleri bilimsel araştırmalarda ve geçirgen elektrot, LEDs, LDs (Lazer Diyot), güneş enerjisi hücreleri, OLEDs' ler için anot elektrodu, dokunmatik ekranlar gibi teknolojik uygulamalarda dikkat çekicidir. Uygulama için yüksek kalitede ince AZO film hazırlamada filmin yapısal, elektriksel ve optiksel özelliklerini analiz etmek çok önemlidir.

ZnO yarıiletken ince filmler magnetron söktürme, metal organik kimyasal buhar depolama, termal buharlaştırma gibi çeşitli yöntemlerle üretilebilir. Bu tezde ZnO:Al yarıiletken ince filmler atmalı filtrelili katodik vakum ark depolama yöntemiyle üretilmiştir.

Katodik plazma ark depolama tekniği fiziksel buhar depolama sistemleri içindeki önemli yöntemlerdendir. Yarıiletken ince filmlerin depolama sistemleri içinde plazma yardımcı atmalı filtrelili katodik vakum ark depolama sistemi yeni gelişmekte olup, düşük alt taban sıcaklıklarında iyi tutunmuş yüzey morfolojisi kontrol edilebilen, yüksek yoğunluklu bileşik filmlerin sentezi için uygun bir sistemdir. Katodik ark, katot yüzeyindeki ark deşarj yayınlama sisteminin katodu erozyona uğratarak buharlaştırmasıyla oluşur ve sistemde reaktif gaz ihtiyacı duyulmaz. Katot, metal, metal alaşım veya yarı iletken olabilir.

Ark kaynağından yayınlanan plazma; elektronlar, iyonlar ve makro parçacıklar ve nötral metal buharı içerir. Nötral metal buharı, kütle transferinin küçük bir kısmını oluşturur. Bu nedenle ark kaynağından kaplama materyal akışı, tümüyle iyonlar ve makro parçacıklardan oluşur ve üretilen iyonların ortalama kinetik enerjileri 10 ile 100 eV arasındadır. Ortalama iyon enerjisi katot ile anot arasındaki potansiyel farktan daha büyüktür. Bu fiziksel karakteristikler, kaplanan filmler için film morfolojisinin kontrolü, düşük örnek sıcaklığı, yüksek film yoğunluğu, yüksek film tutunması, bileşik filmlerin verimli sentezi ve düzgünlük gibi avantajlar sunmaktadır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Katodik vakum ark depolama sistemi, güç kaynağının tanımlanmasına bağlı olarak sürekli ark kaynakları (DC katodik vakum ark) ve atmalı ark kaynakları (Atmalı katodik vakum ark) olmak üzere iki grupta toplanabilir. DC katodik vakum ark depolama yöntemi geniş yüzeylerin kaplanmasına olanak verirken kalınlık kontrolünü sağlama atmalı katodik vakum ark tekniğine göre daha zordur. Atmalı ark kaynakları ise depolama üzerinde iyi kontrol sağlayan ve böylece metalik ince film ve monolayer seviyelerine kadar uzanan kalınlık bölgesinde üretime izin veren tetikleme sistemidir. DC katodik vakum ark yöntemine göre dezavantajı daha küçük alanları kaplar.

Film üretim aşamasında şu olaylar gerçekleşmektedir: İlk olarak üzerine film depolanacak olan cam alt taban temizleme işleminden geçirilir. Cam önce

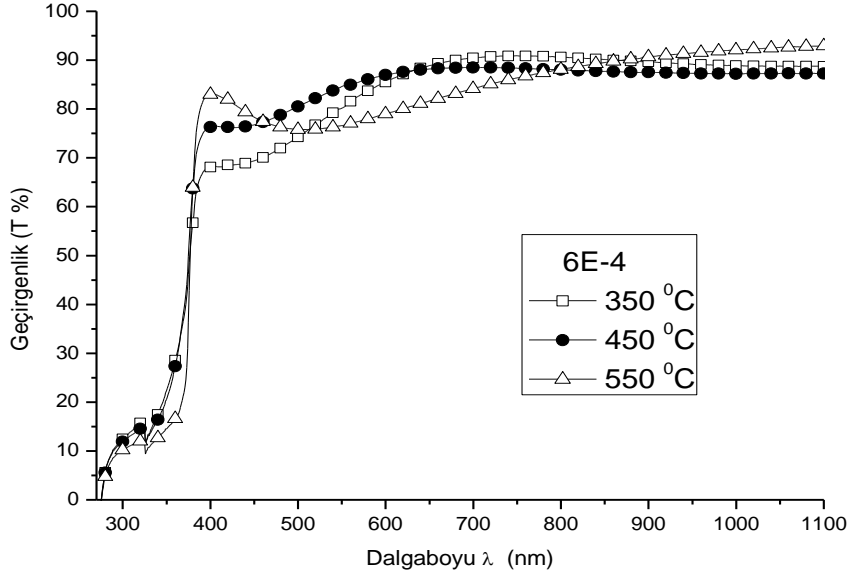
yıkılarak temizlenir; daha sonra yıkama asitinin içerisinde bir süre bekletilir. Bekleme işleminden sonra saf suyla üzerindeki asitten arındırılır. Son olarak da metanol ile doldurulmuş behere daldırılıp çıkarılır. Sonra camlar, kuruma işlemine tabi tutulur. Kuruma işlemi azot tüpü ile basınçlı hava püskürtülerek yapılmıştır.

İkinci olarak içerisi daha önceden metanol ile temizlenmiş olan reaksiyon odacığının içerisinde bulunan katot tutucuya istenilen uzunlukta alüminyum katkı çinko tel yerleştirilir. Katot tutucu ise yalıtkan seramiğin içine takılır. Katot filtrenin girişinde bulunan anota doğru yerleştirilir. Temizlenmiş olan cam alt taban da alt taban tutucuya yerleştirildikten sonra alt taban tutucunun filtrenin tam alt kısmına ortalanarak yerleştirilir. Bütün bu işlemler tamamlandıktan sonra reaksiyon odacığının kapağı kapatılır. Reaksiyon odacığının üzerinde bulunan valfin kapalı olduğundan emin olunduktan sonra vakum pompası çalıştırılır. Odacığın içerisindeki basınç 1×10^{-3} Torr seviyesine kadar termo couple gauge den gözlenebilir. Bu değerden daha düşük basınçları iyon gauge den gözlemlenir. Sistem taban basıncına ulaştıktan sonra ortama oksijen verilerek basınç yükseltir. Taban basıncı genelde $10^{-5} - 10^{-6}$ Torr civarındadır. Reaksiyon odacığına gaz vererek basıncı 10^{-4} Torr seviyelerine getirip film üretimine geçilmektedir. Gaz verme aşamasında gazın geçiş oranını izlemekteyiz. Basınç ayarını yaptıktan sonra iki atma arasındaki süreyi belirlediğimiz atmalı plazma ark kaynağının düşmesini açarak katoda gerilim uygulanmaktadır. Filmleri üretirken, uygulanan ilk gerilimin değeri veya ateşleme voltajı olarak bilinen gerilim (trigger voltajı) 20000 V, ark voltajı 500 volt olarak ayarlandı. Bu gerilim katodu aşındırarak ark spotunun oluşmasını sağlar. Bu gerilim ile oluşan ark spotu daha sonra uygulanan 500 V luk gerilim ile katodu aşındırarak plazmanın oluşmasına neden olur. Oluşan plazma katot ile anot arasında polarize olur. Böylece katottan anota doğru hareket edebilir. Plazma, filtrenin etrafına sarılı olan tellerden kaynaklanan manyetik alan ile saptırılarak içerisinde bulunan makro parçacıkların filtrenin içerisinde kalması sağlanır. Filtreden geçen plazma filtrenin alt kısmına yerleştirilmiş cam alt taban üzerine düşer. Böylece ZnO:Al ince film depolanmış olur.

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Optik Özellikler

Elde edilen ZnO:Al ince filmlerin optik özelliklerini belirlemek için 190-1100 nm dalga boyuna sahip Perkin-Elmer UV/VIS Lamda 2S Spektrometresi ile ölçümler yapıldı. 20 kV ve 500 V tetikleyici ve ark voltajıyla birlikte, 3×10^{-4} Torr taban basıncı ve 6.0×10^{-4} Torr çalışma basıncında, oda sıcaklığında cam alt tabanlar üzerine depolanmış ZnO:Al filmlerinin farklı tavlama sıcaklıklarındaki optik geçirgenlik eğrileri Şekil 1 de gösterilmektedir.



Şekil 1. 6.0×10^{-4} Torr basınç ve 500 V ark voltajıyla cam alt tabanlar üzerine depolanan ZnO:Al filmlerinin farklı tavlama sıcaklıkları için optik geçirgenlik eğrileri.

Depolanan ZnO:Al ince filmlerinin optik geçirgenliğinin tavlama sıcaklığının artışına bağlı olarak arttığı ve filmlerin maksimum geçirgenliğinin % 87-93 arasında değiştiği gözlemlendi.

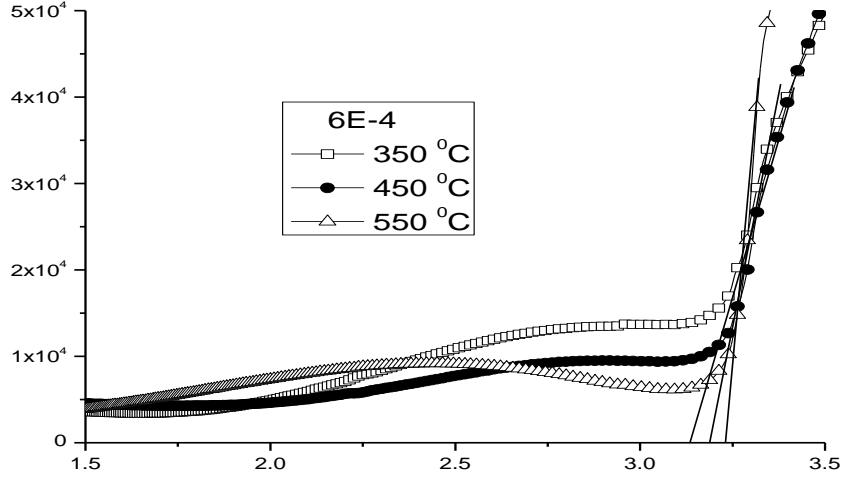
ZnO'nun soğurma katsayısı yüksek foton enerjilerinde eksiton etkilerinin gözardı edildiği durumlarda

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2},$$

ilişisini sağlamaktadır. Burada, E_g , ince filmin optik bant aralığını göstermektedir ve A ise bir sabittir. Yakın soğurma kenarında, α , aşağıdaki ifade ile belirlenebilir;

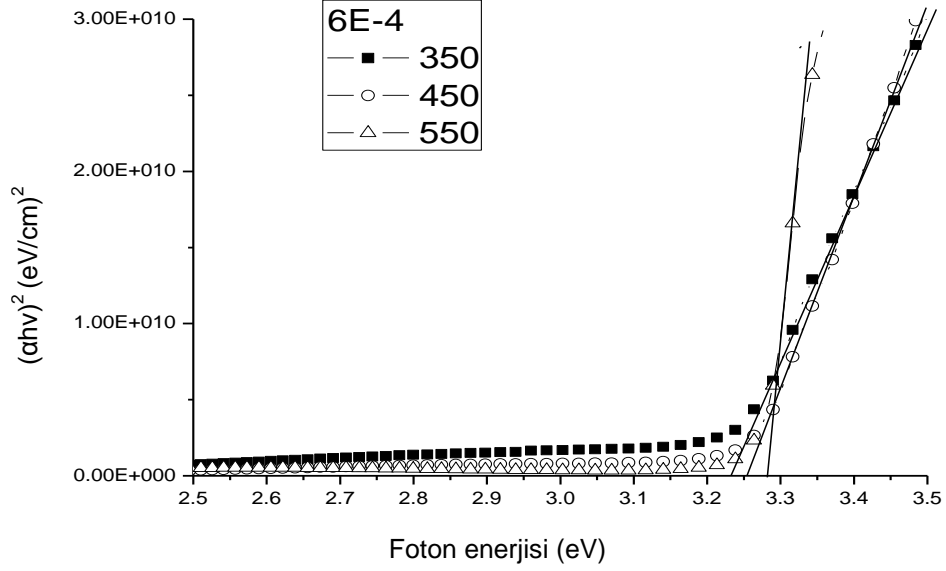
$$\alpha = -\ln(T)/d,$$

Burada; d , filmin kalınlığını belirtmektedir (Yan ve ark, 2005; Miao ve ark, 2006; Wang ve ark.). Örneklerin, soğurma bölgesindeki, α' nın foton enerjisine ($h\nu$) karşı grafiği Şekil 2 de gösterilmektedir.



Şekil 2. 6.0×10^{-4} Torr basınç ve 500 V ark voltajıyla cam alt tabanlar üzerine depolanan ZnO:Al filmlerinin farklı tavlama sıcaklıkları için soğurma katsayısının enerjiye göre değişimi.

Depolanan ZnO:Al ince filmlerinin soğurma katsayısı α' nın enerji ve sıcaklık artışı ile birlikte arttığı gözlemlendi. Oda sıcaklığında elde edilen α' nın foton enerjisine ($h\nu$) karşı grafiğine bakılacak olursa belirgin bir eksitonik soğurma gözlenmemektedir. O halde, elde edilen filmlerde oda sıcaklığında eksitonik etkiler ihmal edilebilir. Bu durumda, optik bant aralığı, E_g , $(\alpha h\nu)^2$ nin foton enerjisine ($h\nu$) karşı grafiğinde lineer kısmın enerji eksenini kestiği yer dikkate alınarak tahmin edilebilir. Soğurma bölgesindeki, $(\alpha h\nu)^2$ nin foton enerjisine ($h\nu$) karşı grafiği de Şekil 3 de gösterilmektedir. 350, 450, 550 °C' de elde edilen ZnO:Al filmlerinin optik bant aralıkları, sırasıyla, 3.23 eV, 3.25 eV, 3.28 eV olarak sabit basınçta sıcaklık artışı ile arttığı bulundu.



Şekil 3. 6.0×10^{-4} Torr basınç ve 500 V ark voltajıyla cam alt tabanlar üzerine depolanan ZnO:Al filmlerinin farklı tavlama sıcaklıkları için, $(ahv)^2$ in hv 'e göre grafiği.

Elektriksel Özellikler

20 kV ve 500 V tetikleyici ve ark voltajıyla birlikte, 3×10^{-4} Torr taban basıncı ve 6.0×10^{-4} Torr çalışma basıncında, oda sıcaklığında tutulan cam alt tabanlar üzerine depolanan ve farklı sıcaklıklarda tavlanan ZnO:Al filmlerinin hall ölçümleri yapılmış ve bu Hall ölçümleri her bir örnek için ölçüm güvenliğini sağlama almak üzere bir kaç kere tekrarlanmıştır. Hall etkisi ölçüm sonuçları Tablo 1 de özetlenmiştir.

Tavlama sıcaklığı (°C)	Taşıyıcı konsantrasyonu (cm ⁻³)	Mobilite (cm ² /Vs)	Direnç (Ω cm)	İletkenlik tipi
350	-6.257×10 ¹⁷	4.328×10 ¹	2.305×10 ¹	n
450	-7.307×10 ¹⁷	2.217×10 ¹	3.853×10 ¹	n
550	-9.068×10 ¹⁷	1.803×10 ¹	3.872×10 ¹	n

Tablo 1 6.0×10^{-4} Torr basınç ve 500 V ark voltajıyla oda sıcaklığında tutulan cam alt tabanlar üzerine depolanan ZnO:Al filmlerinin farklı tavlama sıcaklıklarındaki hall etkisi ölçümleri.

Depolanan ZnO:Al filmlerinin n-tipi olduğu, sıcaklık artışı ile taşıyıcı konsantrasyonunun azaldığı ve direnç değerlerinin arttığı görüldü.

SONUÇ

Bu çalışmada PFCVAD (Atmalı Filtreli Katodik Vakum Ark Depolama) sistemi ile ZnO:Al ince filmler oda sıcaklığında cam alttabanlar üzerine depolandı.

Elde edilen ZnO:Al ince filmlerin optik özelliklerini belirlemek için 190-1100 nm dalga boyuna sahip Perkin-Elmer UV/VIS Lamda 2S Spektrometresi ile ölçümler yapıldı. 20 kV ve 500 V tetikleyici ve ark voltajıyla birlikte, 3×10^{-4} Torr taban basıncı ve 6.0×10^{-4} Torr çalışma basıncında oda sıcaklığında cam alt tabanlar üzerine depolanan ZnO:Al filmlerinin farklı tavlama sıcaklıklarındaki optik geçirgenlik eğrileri incelendi. Depolanan ZnO:Al ince filmlerinin optik geçirgenliğinin tavlama sıcaklığının artışına bağlı olarak arttığı ve filmlerin maksimum geçirgenliğinin % 80-93 arasında değiştiği gözlemlendi. Görünür bölgedeki elde edilen bu geçirgenlik değerleri literatürle uyum göstermektedir. Bununla birlikte bütün örnekler için 373 nm ve 377 nm arasındaki değerlerde keskin UV soğurma kenarları gözlemlendi. Depolanan ZnO:Al ince filmlerinin soğurma katsayısı α' nın enerji ve sıcaklık artışı ile birlikte arttığı gözlemlendi. 350, 450, 550 °C' de elde edilen ZnO:Al filmlerinin 6.0×10^{-4} Torr için optik bant aralıkları, sırasıyla, 3.23 eV, 3.25 eV, 3.28 eV olarak sabit basınçta sıcaklık artışı ile arttığı bulundu. Elde edilen optik bant aralıkları değerleri saf ZnO ile kıyaslandığında (~ 3.37 eV) daha düşük olduğu bulundu.

20 kV ve 500 V tetikleyici ve ark voltajıyla birlikte, 3×10^{-4} Torr taban basıncı ve 6.0×10^{-4} Torr çalışma basıncında oda sıcaklığında cam alt tabanlar üzerine depolanan ZnO:Al filmlerinin farklı tavlama sıcaklıklarındaki elektriksel özellikleri incelendi. Filmlerin elektriksel özelliklerini belirlemek üzere Hall ölçümleri yapılmıştır. Omik kontaklar kare şeklinde kesilmiş örneklerin dört köşesine indiyum metali lehimlenerek elde edilmişlerdir. Bütün örnekler üzerindeki kontaklar için, $I - V$ eğrilerine bakılarak lineerlik olduğu gözlenmiştir. Buradan da örnekler ve In arasında iyi omik kontak yapıldığı anlaşılmıştır. 6.0×10^{-4} Torr basınçta depolanan ZnO:Al filmlerinin n-tipi olduğu, sıcaklık artışı ile taşıyıcı konsantrasyonunun azaldığı (negatif arttığı) ve direnç değerlerinin arttığı görüldü. Direnç değerleri literatürlerdeki saf ZnO ile karşılaştırıldığında daha düşük değerler bulunmuştur.

Öneriler,

Filmlerin optiksel ve yapısal özelliğini daha iyi hale getirmek için alt taban ısıtılabilir bu sayede daha iyi özellikli ince filmler elde edilebilir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar cam alt tabana depolanan filmler için ölçülmüştür. Silisyum gibi daha farklı alt tabanlarda çalışarak elde edilen sonuçlar karşılaştırılabilir. Bu sayede daha iyi özellikli filmler yapılabilir.

Çeşitli Al oranları denenebilir. Bu sayede Al oranına bağlı olarak hangi niceliklerin değiştiği daha net ifade edilir.

Sonuç olarak sistem bütünüyle optimize edilip daha iyi üretim koşulları sağlandıktan sonra, LEDs, LDs (Lazer Diyot), güneş enerjisi hücreleri, OLEDs' ler için anot elektrodu, dokunmatik ekranlar gibi aygıt tasarımları yapılabilecektir.

KAYNAKLAR

- MIAO, Y., YE, Z., XU, W., CHEN, F., ZHOU, X., ZHAO, B., ZHU, L., ve LU, J., 2006. p-Type conduction in phosphorus-doped ZnO thin films by MOCVD and thermal activation of the dopant. Applied Surface Science, 252: 7953–7956.
- WANG, X. C., BI, W. M., DONG, S., CHEN, X. M., ve YANG, B. H., 2009. Microstructure and optical properties of N-incorporated polycrystalline ZnO films. J. Alloys Compd. 478: 507-512.
- YAN, Z., SONG, Z. T., LIU, W. L., WAN, Q., ZHANG, F. M., ve FENG, S. L., 2005. Optical and electrical properties of p-type zinc oxide thin films synthesized by ion beam assisted deposition. Thin Solid Films, 492: 203 – 206.