

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GALYUM OKSİT İNCE FİLMLERİN ELEKTRON DEMETİ  
BUHARLAŞTIRMA YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Nagihan SEZGİN**

**Anabilim Dalı : İleri Teknolojiler**

**Programı : Malzeme Bilimi ve Mühendisliği**

**AĞUSTOS 2010**







**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GALYUM OKSİT İNCE FİLMLERİN ELEKTRON DEMETİ  
BUHARLAŞTIRMA YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Nagihan SEZGİN  
(521071023)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25 Ağustos 2010**

**Tezin Savunulduğu Tarih : 31 Ağustos 2010**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Kürşat KAZMANLI (İTÜ)  
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEEN(İTÜ)  
Doç. Dr. Gökhan ORHAN (İÜ)**

**AĞUSTOS 2010**









## ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam boyunca, sonsuz sabırla değerli bilgi ve görüşlerini benimle paylaşan, tez çalışmamda bütün olanakları sağlayan ve manevi olarak büyük destek veren değerli hocalarım Doç. Dr. M. Kürşat KAZMANLI ve Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e teşekkürlerimi bir borç bilirim. Ayrıca deneysel çalışmalarım, fikirleriyle ve yardımlarıyla destek veren saygıdeğer hocam Prof. Dr. Servet TİMUR 'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen, tecrübesinden ve bilgisinden yararlandığım Sevgin TÜRKELİ, Hüseyin SEZER, Talat ALPAK, Seyhan ATİK, Yüksek Müh. Zafer KAHRAMAN, Yüksek Müh. Semih ÖNCEL, Yüksek Müh. Erdem ARPAT'a; yüksek lisans eğitimim ve laboratuvar çalışmalarım boyunca desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen sevgili arkadaşlarım, N. Münevver DOĞDUASLAN, Aziz GENÇ, Özgen AYDOĞAN, Sinem ERASLAN, Oğuz YILDIZ, Alperen SEZGİN, Sabri ÇAKIR, Semih OTMAN, Sinan AKKAYA ve diğer laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Son olarak, her şeyleriyle beni destekleyen, bugünlere gelmemi sağlayan çok sevgili annem Müzeyyen SEZGİN ve babam Ali SEZGİN'e, her zaman yanımda olan çok sevdiğim ailem, yakınlarım ve arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Ağustos 2010

Nagihan SEZGİN

Metalurji ve Malzeme Müh.



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

|   |           |
|---|-----------|
| ÖNSÖZ.....  | iii       |
| KISALTMALAR .....   | vii       |
| ÇİZELGE LİSTESİ.....  | ix        |
| ŞEKİL LİSTESİ.....  | xi        |
| SEMBOL LİSTESİ .....  | xiii      |
| ÖZET.....   | xv        |
| SUMMARY .....   | xvii      |
| <b>1. GİRİŞ.....</b>  | <b>1</b>  |
| <b>2. GALYUM OKSİT (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).....</b>                   | <b>3</b>  |
| 2.1 Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> İnce Filmlerin Üretim Yöntemleri .....   | 6         |
| 2.1.1 Elektron demeti buharlaştırma yöntemi ile üretim .....                | 6         |
| 2.2 Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> İnce Filmlerin Kullanım Alanları .....   | 8         |
| 2.2.1 Gaz sensörleri .....  | 8         |
| 2.2.1.1 Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> gaz sensörleri.....                  | 10        |
| 2.2.2 Optik kullanım alanları .....   | 14        |
| 2.2.2.1 Fotoiletken malzeme .....   | 14        |
| 2.2.2.2 Işıma yapan (lüminesans) malzeme .....                              | 17        |
| <b>3. ŞEKİLLİ İNCE FİLMLER.....</b>   | <b>21</b> |
| 3.1 Şekilli İnce Filmlerin Teorisi .....                                    | 22        |
| 3.1.1 İnce filmlerin büyüme morfolojisi .....                               | 22        |
| 3.1.1.1 Şekilli ince filmlerin büyüme morfolojisi .....                     | 24        |
| 3.1.2 Şekilli ince filmlerin özelliklerini etkileyen parametreler .....     | 25        |
| 3.2 Eğik Açılı Biriktirme Yöntemi .....                                     | 28        |
| 3.3 Şekilli İnce Filmlerin Üretim Yöntemleri.....                           | 30        |
| 3.3.1 Elektron Demeti Buharlaştırma Yöntemi .....                           | 31        |
| 3.4 Şekilli İnce Filmlerin Uygulama Alanları.....                           | 33        |
| <b>4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....</b>   | <b>35</b> |
| 4.1 Galyum Oksit İnce Filmlerin Üretimi ve Optimizasyonu.....               | 35        |
| 4.1.1 Düz Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ince filmlerin üretimi .....       | 36        |
| 4.1.1.1 SEM analizi .....   | 37        |
| 4.1.1.2 XRD analizi ve ısıl işlemler .....                                  | 38        |
| 4.1.2 Eğik açılı Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ince filmlerin üretimi..... | 39        |
| 4.1.2.1 SEM analizi .....   | 40        |
| 4.1.2.2 XRD analizi .....   | 42        |
| 4.1.2.3 Isıl işlemler sonrası XRD ve SEM analizleri .....                   | 42        |
| 4.2 Sensör Yapısının Oluşturulması .....                                    | 47        |
| 4.2.1 Altlık malzemenin hazırlanması .....                                  | 47        |
| 4.2.2 Elektrot yapısının oluşturulması .....                                | 49        |
| 4.2.2.1 Nikel kaplama.....  | 49        |

|   |           |
|---|-----------|
| 4.2.2.2 Litografi .....   | 51        |
| 4.2.2.3 Paladyum kaplama.....   | 52        |
| 4.2.3 Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> algılama katmanının oluşturulması..... | 54        |
| 4.3 Fotoiletkenlik Ölçümü .....   | 55        |
| <b>5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>                                   | <b>59</b> |
| <b>KAYNAKLAR.....</b>   | <b>61</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>  | <b>67</b> |

## KISALTMALAR

|             |                                 |
|-------------|---------------------------------|
| <b>ŞİF</b>  | : Şekli İnce Filmler            |
| <b>GLAD</b> | : Eğik Açılı Biriktirme Yöntemi |
| <b>XRD</b>  | : X Işınları Difraktometresi    |
| <b>SEM</b>  | : Taramalı Elektron Mikroskobu  |
| <b>UV</b>   | : Mor Ötesi Işık                |
| <b>MOGS</b> | : Metal Oksit Gaz Sensörleri    |
| <b>RF</b>   | : Radyo Frekansı                |
| <b>TFEL</b> | : İnce Film Elektrolüminesans   |
| <b>KL</b>   | : Katot Lüminesansı             |
| <b>a.u.</b> | : Keyfi Birim                   |
| <b>FL</b>   | : Fotolüminesans                |
| <b>at.%</b> | : Atomik Yüzde                  |



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

|   |    |
|---|----|
| Çizelge 2.1 : Ga-O sisteminin fazları ve özellikleri (*Yarı kararlı fazlar).....  | 3  |
| Çizelge 2.2 : Film biriktirme koşulları. ....   | 12 |
| Çizelge 3.1 : Şekli ince film biriktirmede kullanılan fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinin karakteristik özellikleri (Buhar akışındaki enerji, tek bir partikülün hedef yüzeyine çarpmadan hemen önceki enerjisidir). .... | 30 |
| Çizelge 4.1 : Galyum oksit düz filmlerin elektron demeti buharlaştırma sistemi kaplama parametreleri.....   | 36 |
| Çizelge 4.2 : Eğik açılı Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ince filmlerin kaplama parametreleri.....   | 39 |
| Çizelge 4.3 : Nikel kaplama ön işlem parametreleri.....   | 50 |
| Çizelge 4.4 : Elektron demeti buharlaştırma ile nikel kaplama deney parametreleri.....  | 50 |
| Çizelge 4.7 : Elektrolitik Pd kaplama deney parametreleri. ....   | 53 |





## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

|                   |   |    |
|-------------------|---|----|
| <b>Şekil 2.1</b>  | : a) $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (farklı simetride 3 oksijen bölgesi; O(1), O(2), O(3), galyum atomları tetrahedral ve oktahedral boşluklarında (sırasıyla; Ga(1), Ga(2)) b) $\alpha$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... | 4  |
| <b>Şekil 2.2</b>  | : 1 bar (1x10 <sup>5</sup> Pa) basınçtaki Ga-O faz diyagramı.....   | 5  |
| <b>Şekil 2.3</b>  | : Bant genişliklerine göre malzemelerin sınıflandırılması. (Yalıtkan malzemeler genellikle 3 eV üzeri, yarı iletkenler 3 eV'a kadar olan bant genişliklerine sahiptirler).....  | 5  |
| <b>Şekil 2.4</b>  | : SEM görüntüsü. En alttaki katman GaAs, en üstteki 17,5 nm kalınlığında Au kaplama, 2 tabaka arasında ise 2 nm kalınlığında Ga <sub>2</sub> O <sub>3-x</sub> kaplama görülmektedir. ....   | 7  |
| <b>Şekil 2.5</b>  | : Kalın ve ince film sensör yapısı. ....  | 9  |
| <b>Şekil 2.6</b>  | : Gaz ve algılama malzemesi arasındaki reaksiyonların sıcaklığa bağlı değişimi. ....  | 10 |
| <b>Şekil 2.7</b>  | : Çeşitli sıçratma koşullarında üretilen numunelerin sıcaklığa bağlı elektriksel dirençlerindeki değişim. ....  | 12 |
| <b>Şekil 2.8</b>  | : Üstte sensör yapısı. Alt sol, A tipinin farklı oksijen konsantrasyonlarındaki direnç değişimi; alt sağ, A ve B tipinin oksijen oranına bağlı direnç değişimleri verilmektedir. ....   | 13 |
| <b>Şekil 2.9</b>  | : Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ince filmin fotoiletkenlik grafiği. Üstteki eğri güneş ışığı altında, alttaki eğri ise 254 nm UV ışık altındaki ölçüm değeri.....  | 16 |
| <b>Şekil 2.10</b> | : TFEL aygıtın kesit görüntüsünün şematığı. ....  | 18 |
| <b>Şekil 2.11</b> | : Katkılandırılmış filmin (%1) katot lüminesansı spektrumu. Filmler 400°C'da biriktirilmiş, tavlama 600°C'da yapılmış. ....   | 19 |
| <b>Şekil 2.12</b> | : Cr <sup>3+</sup> katkılandırılmış $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> filmlerin FL spektrumları. (a) düşük Cr <sup>3+</sup> , (b) yüksek Cr <sup>3+</sup> oranı. ....   | 20 |
| <b>Şekil 3.1</b>  | : ŞİF elektron mikroskobu görüntüleri. a) Zigzag şekilli, b) S şeklinde, c) Eğik S şeklinde, d) Spiral şekilli, e) Spiral-zigzag karışık şekilli. ....  | 21 |
| <b>Şekil 3.2</b>  | : İnce film büyüme modelleri: a) Frank Van der Merwe, b) Volmer Weber c) Stranski-Krastanov. ....   | 23 |
| <b>Şekil 3.3</b>  | : Yapısal zone modelleri: a) Movchan-Demchinsin, b) Thornton.....   | 24 |
| <b>Şekil 3.4</b>  | : Şekilli film için ideal olan bölgenin morfolojisinin yapı modeli. ....  | 25 |
| <b>Şekil 3.5</b>  | : Atlık normaline göre buhar geliş açısı ve oluşan film kolon açısının şematik gösterimi. ....  | 26 |
| <b>Şekil 3.6</b>  | : Sabit altlık açısında, farklı altlık hareketlerinde elde edilen yapılar; a) Eğik kolonsal, b) Zig-zag, c) Burgulu morfolojiler.....   | 27 |
| <b>Şekil 3.7</b>  | : Bazı malzemeler için buhar geliş açısının fonksiyonu olarak film yoğunluğu.....   | 28 |
| <b>Şekil 3.8</b>  | : Eğik açılı biriktirme yöntemi şematığı.....   | 29 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Şekil 3.9</b> : GLAD yöntemi ile üretilebilen çeşitli nano boyutlu yapıların şematik gösterimi: a) Düz kolonlar, b) Eğik kolonlar, c), d), e) Çeşitli çaplarda sütunlar, f) Dallanmış yapılar, g), h) Başlıklı kolonlar, i) Sarmal yapı, j) Dalgalı kolonlar, k) Zig-zag yapı, l) Değişen çaplarda zig-zag yapılar . | 29 |
| <b>Şekil 3.10</b> : Elektron demeti buharlaştırma yönteminin şematiği.  | 32 |
| <b>Şekil 3.11</b> : Elektron demeti ile kaynak malzeme arasındaki etkileşimlerin şematik gösterimi.   | 32 |
| <b>Şekil 4.1</b> : Elektron demeti buharlaştırma sistemi.   | 36 |
| <b>Şekil 4.2</b> : Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> düz ince filmlerin SEM kesit görüntüleri.   | 37 |
| <b>Şekil 4.3</b> : Kaplandığı halde, 700 ve 800°C'da 1 saat tavllanmış Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> düz ince filmlerin XRD grafikleri.  | 38 |
| <b>Şekil 4.4</b> : 800 ve 1000°C'da 1 saat tavllanmış düz ince Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> filmlerin XRD grafikleri.   | 39 |
| <b>Şekil 4.5</b> : Altlık açısı: a) 75°, b) 80°, c) 85° olan eğik açılı Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ince filmlerin SEM kesit görüntüleri.  | 40 |
| <b>Şekil 4.6</b> : Altlık açısı: a) 75°, b) 80°, c) 85° olan eğik açılı Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ince filmlerin SEM yüzey görüntüleri.  | 41 |
| <b>Şekil 4.7</b> : Kaplandığı haliyle eğik açılı Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ince filmin XRD grafiği.  | 42 |
| <b>Şekil 4.8</b> : Kaplandığı halde ve 800°C 1 saat tavllanmış 80° eğik açılı Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ince filmin XRD grafiği.   | 43 |
| <b>Şekil 4.9</b> : 800 ve 1000°C 1 saat tavllanmış 85° eğik açılı Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ince filmin XRD grafiği.   | 43 |
| <b>Şekil 4.10</b> : 800°C 1 saat tavllanmış; 75, 80 ve 85° eğik açılı Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ince filmlerin XRD grafiği.  | 44 |
| <b>Şekil 4.11</b> : 85° eğik açılı Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ince filmin SEM yüzey görüntüleri: a) kaplandığı halde, b) 800°C'da 1 saat tavllanmış, c) 1000°C'da 1 saat tavllanmış.  | 45 |
| <b>Şekil 4.12</b> : 75° eğik açılı Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ince film SEM yüzey görüntüleri: a) kaplandığı halde, b) 800°C'da 1 saat tavllanmış, c) 1000°C'da 1 saat tavllanmış.  | 46 |
| <b>Şekil 4.13</b> : Sensör yapısının oluşturulması deney akış şeması.   | 47 |
| <b>Şekil 4.14</b> : Silisyum altlık üzerindeki oksit katmanı.   | 48 |
| <b>Şekil 4.15</b> : Kuru ortamda, 1 atm basınçta silisyumun oksidasyon süresi ve sıcaklığına bağlı oksit kalınlığı grafiği.   | 48 |
| <b>Şekil 4.16</b> : Oksit katmanın XRD grafiği.   | 49 |
| <b>Şekil 4.17</b> : Sensör yapısı.  | 49 |
| <b>Şekil 4.18</b> : Nikel kaplama SEM kesit görüntüsü.  | 51 |
| <b>Şekil 4.19</b> : Nikel XRD grafiği.  | 51 |
| <b>Şekil 4.20</b> : Pozlama işleminde kullanılan maske şekli (ölçülendirme mm'dir.).  | 52 |
| <b>Şekil 4.21</b> : Elektrolitik Pd kaplama hücresinin şematiği.  | 53 |
| <b>Şekil 4.22</b> : Paladyum XRD grafiği.   | 53 |
| <b>Şekil 4.23</b> : Paladyum kaplama sonrasında elde edilen elektrot yapısı.  | 54 |
| <b>Şekil 4.24</b> : Nikel-paladyum kaplamaların SEM kesit görüntüleri.  | 54 |
| <b>Şekil 4.25</b> : Üretilen sensör yapısı.   | 55 |
| <b>Şekil 4.26</b> : Mavi ve beyaz floresan dalgaboyu-şiddet grafiği.  | 56 |
| <b>Şekil 4.27</b> : Mavi ve beyaz floresan ışık altında düz ve eğik açılı filmlerin direnç değişimi.  | 57 |

## SEMBOL LİSTESİ

|                      |                     |
|----------------------|---------------------|
| <b>eV</b>            | : Elektrovolt       |
| <b>°C</b>            | : Celcius sıcaklığı |
| <b>K</b>             | : Kelvin sıcaklığı  |
| <b>Pa</b>            | : Pascal            |
| <b>E<sub>g</sub></b> | : Bant enerjisi     |
| <b>nm</b>            | : Nanometre         |
| <b>Å</b>             | : Angström          |
| <b>λ</b>             | : Dalga boyu        |
| <b>W</b>             | : Watt              |
| <b>μ</b>             | : Mikron            |
| <b>kΩ</b>            | : Kiloohm           |
| <b>T<sub>s</sub></b> | : Kaplama sıcaklığı |
| <b>T<sub>m</sub></b> | : Ergime sıcaklığı  |
| <b>μm</b>            | : Mikrometre        |
| <b>kV</b>            | : Kilovolt          |
| <b>A</b>             | : Amper             |
| <b>mm</b>            | : Milimetre         |



# GALYUM OKSİT İNCE FİLMLERİN ELEKTRON DEMETİ BUHARLAŞTIRMA YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

## ÖZET

Galyum oksit ( $Ga_2O_3$ ), yüksek kimyasal ve ısıl kararlılığa, geniş bant aralığına ( $\sim 4,9$  eV) sahip yarıiletken bir malzemedir. Işıldama yapan (lüminesans) malzeme ve gaz sensörlerinde algılama malzemesi olarak kullanımını başta olmak üzere optik, fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak birçok alanda daha kullanımı vardır.  $Ga_2O_3$  gaz sensörleri  $900^\circ C$ 'ın üzerinde oksijen gazını,  $500^\circ C$ 'ın üstünde  $900^\circ C$ 'ın altındaki aralıkta ise indirgeyici gazları algılamada kullanılabilir.  $Ga_2O_3$ 'ün önemli bir optik kullanım alanı ise fotoiletkenlik esasına dayanan bir algılama mekanizması olan morötesi dedektörlerdir.

$Ga_2O_3$  ince filmler, fiziksel buhar biriktirme yöntemleri, atomik tabaka biriktirme, sol-jel gibi bir çok farklı yöntemle üretilebilirler. Galyum oksit ince filmlerin üretim yöntemlerinden biri de elektron demeti buharlaştırma yöntemidir. Bu yöntem, bir flama üzerine uygulanan güç ile salınan elektronların, manyetik alan yardımıyla hedef malzeme üzerine düşürülerek buharlaşma sağlanması ve bu sayede altlık üzerinde film biriktirilmesi esasına dayanır.

Elektron demeti buharlaştırma yöntemiyle morfolojileri nanometre mertebesinde kontrol edilebilecek kolonsal, zig-zag, spiral gibi farklı formlarda şekilli ince filmlerin (SİF) üretilmesi mümkündür. Şekilli ince filmlerin üretilmesi için eğik açılı biriktirme yöntemi (GLAD) adındaki bir sistem kullanılır. Burada numune tutucu buhar geliş yönüne belli bir açılı ile yerleştirilerek gölgeleme etkisi sayesinde ince filmlerin boşluklu ve farklı şekillerde üretimi sağlanır.

Bu çalışmada, elektron demeti buharlaştırma yöntemiyle düz ve eğik kolonsal  $Ga_2O_3$  ince filmlerin üretilmesi, bu filmlerin optimizasyonu ve fotoiletkenlik özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Çalışma kapsamında öncelikle üzerinde oksit katmanı bulunan, Si altlık malzeme üzerine Ni-Pd ikilisinden oluşan elektrot katmanı kaplanır. Elektrotlar, ışığa bağlı olarak değişen direnci gözlemek için gerekli olan iletken katmandır. Elektrotların kaplanması ardından  $Ga_2O_3$  düz ve  $75^\circ$ ,  $80^\circ$ ,  $85^\circ$  açılı kolonsal ince filmler kaplanmış ve sensör yapısı elde edilmiştir. Kaplanan  $Ga_2O_3$  ince filmlerin amorf yapıda olduğu gözlemlendiğinden  $700^\circ C$ ,  $800^\circ C$  ve  $1000^\circ C$  sıcaklıkta 1 saat süreyle tavlama işlemi gerçekleştirilmiş ve  $\beta$  kristal yapısı elde edilmiştir. Kaplanan elektrotların ve  $Ga_2O_3$  ince filmlerin XRD ve SEM analizleri yapılmıştır. Oluşturulan sensör yapılarının ise fotoiletkenlik ölçümleri yapılmıştır.



## **CHARACTERIZATION OF GALLIUM OXIDE THIN FILMS PRODUCED BY E-BEAM EVAPORATION**

### **SUMMARY**

Gallium oxide,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , is a semiconductor which has high chemical and thermal stability, and also large band gap ( $\sim 4.9\text{eV}$ ). Notably luminescence and gas detecting material, it has wide application areas due to its optical, physical and chemical properties.  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  can be used as oxygen gas sensor above  $900^\circ\text{C}$ , and as reducing gas sensor between  $500\text{-}900^\circ\text{C}$ . Another important application area of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  is UV-sensor that has sensing mechanism related with photoconductivity.

$\text{Ga}_2\text{O}_3$  thin films can be produced a lot of different methods such as physical vapor deposition methods, sol-gel, atomic layer deposition. One coating method of gallium oxide thin films is electron beam evaporation. At this method, evaporation is supplied by electrons which emitting from a filament that is applied a power, and these electrons are directed and felt on to the source material by a magnetic field.

Sculptured thin films (STF) with different shapes as columns, zig-zag, spiral etc. can be produced with controlling their morphologies at nanometer scale by e-beam evaporation method. A method is called as glancing angle deposition (GLAD) is used for deposition of sculptured thin films. At this method, substrate holder is placed with an angle so that there occurs shadowing effect and thin films is provided to produce at porous form and different shapes.

At this study, the aim is producing of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  thin and oblique angled thin films by e-beam evaporation, optimization and determining the photoconductivity properties of these films. In the scope of this study, at first on to silicon substrate, that has  $\text{SiO}_2$  layer on it, Ni-Pd electrode layer is coated. Electrodes are conducting layer that is required to measure changing of resistivity to determine the photoconductivity property. After coating of electrodes,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  thin films are deposited and sensor structure is obtained. It is observed that coated  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  thin films were amorphous structure so that they are annealed at  $700$ ,  $800$  and  $1000^\circ\text{C}$  for 1 hour and  $\beta$  crystal structure is obtained. Coated electrodes and gallium oxide thin films are analyzed by XRD and SEM. Finally, photoconductivity measurements are applied to sensor structures.





## 1. GİRİŞ

Galyum, periyodik tablonun 3A grubunda bulunan bir elementidir. Elemental olarak doğada bulunmaz ve düşük sıcaklıklarda çok kırılğan bir katıdır. 29°C sıcaklıkta sıvı hale geçer. GaAs, GaN, InGaN gibi birçok önemli bileşiğe sahiptir. Bu bileşikler yarıiletken özelliktedir. Elektronik ve optik özellikleri dolayısıyla bir çok alanda kullanılır ve bir çok araştırmaya konu olurlar. Örnek verilecek olursa; GaAs, mikrodalga devreler, morötesi uygulamalarda; GaN, InGaN ise ışık yayan diyodlar gibi alanlarda kullanılabilir. Galyumun diğer bir önemli bileşiği ise galyum oksittir ( $Ga_2O_3$ ).

Galyum oksit ( $Ga_2O_3$ ),  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  ve  $\epsilon$  olmak üzere 5 farklı kristal yapısına sahip olan bir malzemedir. Bu fazların içinde  $\alpha$  ve  $\beta$  fazı kararlı olarak elde edilebilir.  $\beta$  fazı tüm yapılar içinde ısı ve kimyasal açıdan en kararlı fazdır. Ayrıca  $\beta$  fazı, 4,7-4,9 eV arasında bir bant genişliğine sahiptir. Kararlı fazlardan bir diğeri olan  $\alpha$  fazının bant genişliği çok daha düşüktür. Bu özelliklerinden dolayı galyum oksit ile ilgili yapılan çalışmalar  $\beta$  fazı üzerinde yoğunlaşmıştır [1-4].

$\beta$ - $Ga_2O_3$  atmosfer koşullarında yalıtkan bir malzeme iken, 500°C sıcaklığın üzerinde yarı iletken davranış gösterir [1]. Bu özelliğinin yanında, yüksek sıcaklıklardaki kimyasal ve ısı kararlılığı nedeniyle 500°C üzerindeki sıcaklıklarda indirgeyici gazları algılamada, 900°C üzerindeki sıcaklıklarda ise oksijen gazını algılamada kullanılabilir.  $SnO_2$  gibi gaz sensörlerinde çok fazla kullanılan malzemelere göre avantajı yüksek sıcaklıklarda iletim mekanizmasının tane sınırı kontrollü olmamasıdır [5].

Diğer kullanım alanları ise optik özelliğinden kaynaklı olan kullanım alanlarıdır. Geniş bant aralığı (4,7-4,9 eV) sebebiyle, derin UV'ye karşı fotoiletkenlik özelliği göstermesi nedeniyle UV dedektörlerde [6-8]; farklı elementlerin katkısı ile farklı renklerde ışımaya yapması nedeniyle düz panel ekranlar gibi bir çok farklı alanda lüminesans malzeme olarak kullanımı mevcuttur [9-12]. Bunların yanında; GaAs

üzerinde yansıma yapmayan kaplamalarda, optoelektronik aygıtlarda transparan iletken oksit olarak, 4K-oda sic. arasındaki sıcaklıklarda kullanılabilen manyetik hafızalar gibi bir çok farklı kullanım alanı vardır. Kimyasal ve ısı kararlılığı sülfür bazlı fosforlara alternatif olmasını sağlamıştır [2, 3].

İnce filmlerin üretimlerinde kullanılan bir çok yöntem  $Ga_2O_3$  ince filmlerin üretiminde de kullanılır.  $Ga_2O_3$  ince filmler ile ilgili yapılan çalışmalardaki üretim yöntemlerine örnek verilecek olursa; manyetik sıçratma yöntemi [9, 13, 14], sprey pirolizi [1, 6, 12], ve sol-jel [9] en yaygın kullanılan yöntemlerdir. Elektron demeti buharlaştırma yöntemi de literatürde  $Ga_2O_3$  ince film üretmek amacıyla kullanılmıştır [15-17].

Elektron demeti buharlaştırma yönteminin diğer yöntemlere üstünlüğü; düşük kontaminasyon, film stokiometrisinin sağlanması, filmlerin yapısal ve morfolojik kontrolü, yüksek ergime sıcaklıklarına sahip malzemelerin buharlaştırılabilmesi, hedef malzeme yüzeyinde manyetik alan yardımıyla tarama yapıp homojen buharlaştırma yapmanın mümkün olmasıdır. Ayrıca şekilli filmlerin üretilmesinde kullanılan önemli bir yöntemdir [18, 19] .

Eğik açılı biriktirme yöntemi ile boşluklu ve kolonsal, spiral, zigzag formlarda nanometre boyutlarında şekilli ince filmler elde edilebilir. Şekilli ince filmlerin avantajları ise; film morfolojisinin ve filmdeki boşluk oranlarının kontrollü olarak elde edilebilmesidir. Şekilli filmlerin, boşluk oranlarının kontrol edilebilmesi sayesinde yüzey alanının istenilen oranda artırılabilmesi en önemli özelliğidir [20-22].

Bu çalışmada; öncelikle  $Ga_2O_3$  ince filmlerin üretilip, yapısal özelliklerinin optimizasyonu amaçlanmıştır. Ardından oksit katmanına sahip Silisyum altlık malzeme üzerine iletkenlik ölçümlerinin yapılması için gerekli iletken katmanlar olan elektrotların ve algılayıcı katmanlar olan  $Ga_2O_3$  düz ve şekilli ince filmlerin kaplanması, daha sonra kaplanan düz ve şekilli ince filmlerin mavi ve beyaz floresan ışık altında direnç değişimlerinin gözlemlenmesi amaçlanmıştır.

## 2. GALYUM OKSİT (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Galyum oksit(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  ve  $\epsilon$  olmak üzere 5 farklı kristal yapısına sahiptir. Çizelge 2.1’de bu fazlar ve özellikleri verilmektedir. Kararlı olarak elde edilebilen fazlar ise;  $\alpha$  ve  $\beta$  fazlarıdır.  $\beta$  fazı, kimyasal ve ısıl olarak en kararlı fazdır [2-4].  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atmosfer koşullarında 4,7-4,9 aralığındaki geniş bant aralığı nedeniyle yalıtkan özellik gösteren, 500°C üzerinde n tipi yarı iletken özellik gösteren bir malzemedir [1].

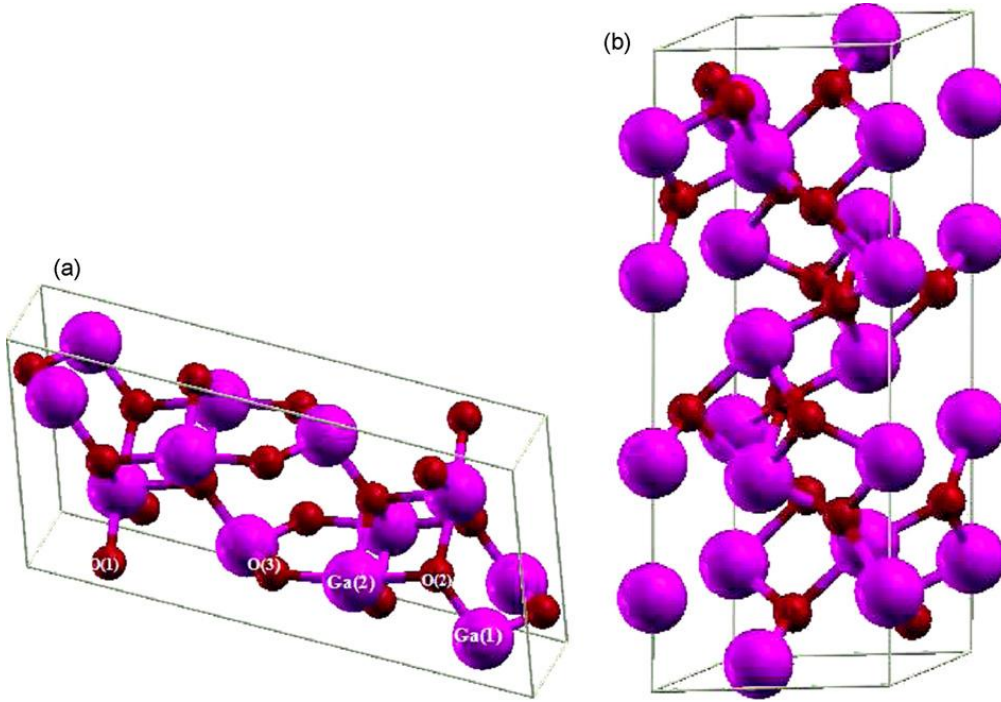
**Çizelge 2.1 :** Ga-O sisteminin fazları ve özellikleri (\*Yarı kararlı fazlar) [4].

| Faz   | Bileşim | Pearson sembolü | Uzay grubu        | Prototipi                                | Kafes parametresi  |
|---|---------|-----------------|-------------------|--|--|
| $\alpha$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>   | 60      | hR30            | R $\bar{3}c$      | $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | a=0,49791(6)<br>c=1,3437(4)                                      |
| $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                 | 60      | mC20            | C2/m              | $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | a=1,2214(3)<br>b=0,3037(9)<br>c=0,57981(9)<br>$\beta$ =103,83(2) |
| $\gamma$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>   | 60      | cF56            | Fd $\bar{3}m$     | Al <sub>2</sub> MgO <sub>4</sub>         | a=0,822  |
| $\delta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>   | 60      | cI80            | Ia $\bar{3}$      | Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>           | a=1,000  |
| $\epsilon$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 60      | oP40            | Pna2 <sub>1</sub> | $\kappa$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |  |
| Ga <sub>2</sub> O+                                      | 33,3    |                 |                   |  |  |

Şekil 2.1’de  $\alpha$  ve  $\beta$  fazlarının kristal yapısı gösterilmektedir. Monoklinik  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atmosfer basıncı ve sıcaklığında kararlı çok kristalli yapıdır. Bu fazda, O<sup>2-</sup> anyonları hafif deforme olmuş yüzey merkezli kübik kafes yapısını oluşturur, katyonlarda tetrahedral ve oktahedral boşluklarında yer alırlar.  $\alpha$  yapısı ise; deforme olmuş hekzagonal sıkı paket yapısındadır ve Ga<sup>3+</sup> iyonları oktahedral boşluklarının 2/3’ünde yer alırlar [3].

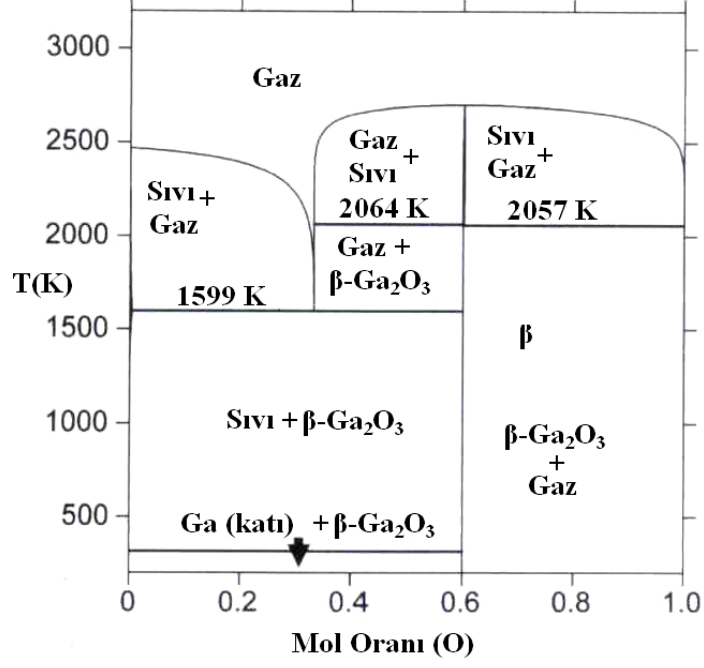
Bu fazların içinde monoklinik yapıda olan  $\beta$  fazı yüksek özellikleri dolayısıyla ortaya çıkan uygulama alanları nedeniyle araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Bu uygulama alanlarına örnek olarak; luminesans malzeme olarak ince film düz panel ekranlar,

güneş enerjisini dönüştüren aygıtlar, derin mor ötesi ışınım için optik sınırlayıcılar, yüksek sıcaklıklarda kararlı gaz sensörleri, GaAs üzerinde yansıma yapmayan kaplamalar, pasifleştirme kaplamaları ve optoelektronik aygıtlarda transparan iletken oksit olarak kullanımı sayılabilir. Tüm bunların yanında bir önemli uygulama alanı da 4K ile oda sıcaklığı aralığında işlev gören iletim elektronlarının dönme manyetizması ile sağlanan orijinal hafıza özelliğidir [2, 3, 15].

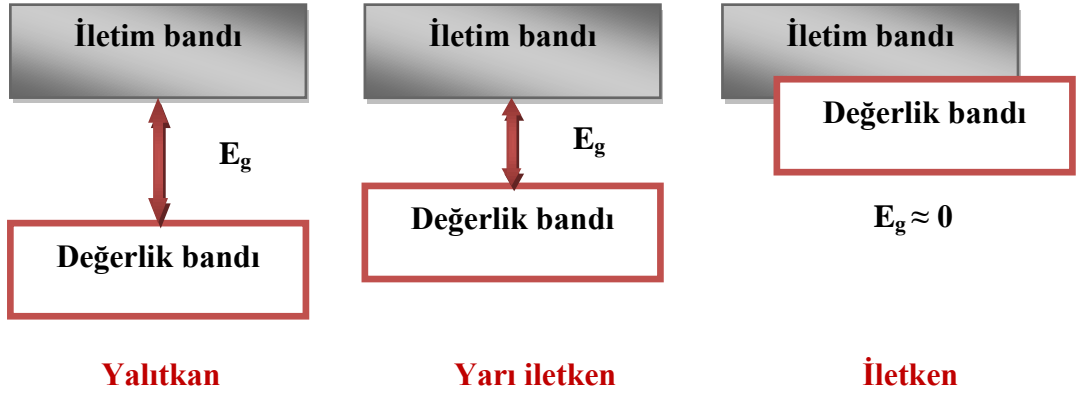


**Şekil 2.1** : a)  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (farklı simetride 3 oksijen bölgesi; O(1), O(2), O(3), galyum atomları tetrahedral ve oktahedral boşluklarında (sırasıyla; Ga(1), Ga(2)) b)  $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  [2].

Şekil 2.2'deki faz diyagramından da görüldüğü üzere kararlı yapı olan  $\beta$  fazı;  $1725^\circ\text{C}$  ergime sıcaklığına sahiptir ve hidroksit, nitrat, asetat veya okzalatin  $600^\circ\text{C}$  sıcaklık üzerinde kalsinasyonu ile elde edilir.  $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  yapısının,  $\beta$  fazına dönmesi için  $500^\circ\text{C}$ 'ın üzerinde ısı işlem uygulanması gereklidir [1, 2].  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ince filmler üzerine yapılan çalışmalarda; genellikle  $900$ - $1050^\circ\text{C}$  arasında yapılan 1 saatlik tavlama ile  $\beta$  kristal yapısı elde edilmiştir [5, 23, 24].



Şekil 2.2 : 1 bar ( $1 \times 10^5$  Pa) basıncındaki Ga-O faz diyagramı [4].



Şekil 2.3 : Bant genişliklerine göre malzemelerin sınıflandırılması. (Yalıtkan malzemeler genellikle 3 eV üzeri, yarı iletkenler 3 eV'a kadar olan bant genişliklerine sahiptirler.)

Galyum oksitin  $\beta$  fazının en önemli özelliklerinden biri de geniş bant aralığıdır ( $E_g \approx 4,9$  eV). Şekil 2.3'de bant genişliklerine göre malzemelerin sınıflandırılması şematize edilmiştir.  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 'ün fazları arasında bir çok fark vardır. Opto elektronik özellikleri açısından bant genişliği örneği verilebilir.  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 'in yaklaşık 4,9 eV bant genişliği varken  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 'in bant genişliği 2,41 eV'tur [3].  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  sahip olduğu bu bant aralığı ile atmosfer koşullarında yalıtkan malzeme özelliği gösterir. Yüksek sıcaklıklarda ( $>500^\circ\text{C}$ ) n tipi yarı iletken özellik gösterir [1]. Galyum oksitin 2 farklı faz için yoğunluk değerleri ise şöyledir:  $\alpha$ ;  $6,44 \text{ g/cm}^3$ ,  $\beta$ ;  $5,94 \text{ g/cm}^3$ 'tür [3].

## 2.1 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> İnce Filmlerin Üretim Yöntemleri

Galyum oksit ince filmler ile ilgili bir çok çalışma yapılmış ve yapılmaktadır. Optik özelliği baz alınarak yapılan ışımaya yayan malzeme ve fotoiletken malzeme uygulamaları;  $\beta$  fazının yüksek sıcaklıklarda gösterdiği yarı iletken davranış ve kararlılık özellikleri baz alınarak gaz algılama malzemesi olarak kullanımları çok yaygın şekilde çalışılmaktadır.

Galyum oksit ince filmlerle ilgili yapılan bu çalışmalarda birçok farklı biriktirme yöntemi kullanılmıştır. En fazla kullanılan yöntemler şöyledir; manyetik sıçratma yöntemi [9, 13, 14], sprey pirolizi [1, 6, 12], elektron demeti buharlaştırma [15-17] ve sol-jeldir [9]. Özellikle gaz sensör uygulamalarında rf manyetik sıçratma yöntemi kullanılmaktadır. Bu tez kapsamında deneysel çalışmalarda Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince filmler, elektron demeti buharlaştırma yöntemi ile biriktirileceğinden, literatürde bu yöntemle biriktirilen Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince filmler ile ilgili çalışmalar detaylı olarak anlatılacaktır.

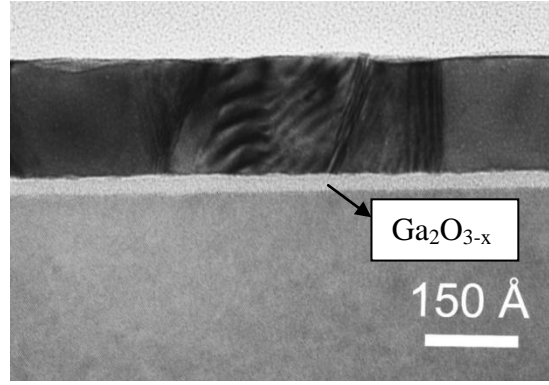
### 2.1.1 Elektron demeti buharlaştırma yöntemi ile üretim

Passlack ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince filmleri, elektron demeti yöntemiyle tek kristalli yüksek saflıkta Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> kaynağı kullanarak biriktirmişler ve bu çalışma ile ilgili 1995 ve 1996 yıllarında olmak üzere 2 patent almışlardır [17, 25, 26].

Bu çalışmada 4 ile 400 nm arasındaki kalınlıklarda filmler biriktirilmiş ve altlık sıcaklığı ve oksijen basıncına bağlı olarak üretilen filmlerin dielektrik özellikleri incelenmiştir. En iyi dielektrik özellikler; i) 40°C altlık sıcaklığı ve ekstra oksijen ilavesi olmayan yöntemle, ii) 125°C altlık sıcaklığı ve  $2 \times 10^{-4}$  Torr oksijen kısmi basıncının uygulandığı yöntemle elde edilmiştir. Ortam basıncı ise  $1-2 \times 10^{-6}$  Torr değerindedir. Elde edilen filmlerin statik dielektrik katsayıları sırasıyla 9,93 ve 10,2 olarak bulunmuştur. Ayrıca kullanılan tek kristalli Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> kaynağı göreceli olarak kovalent bir oksit olan Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve geçiş öncesi oksiti olan Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerir ve Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün 4000 K sıcaklıkta buharlaştığından, kaynak malzemenin içinden sadece Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> buharlaştırılarak altlık üzerine biriktirilir [17].

Oldham ve arkadaşlarının yaptığı bir başka çalışmada ise, GaAs üzerine ultra ince Ga<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub> filmler, elektron demeti buharlaştırma yöntemiyle %99,995 saflıkta,

sinterlenmiş küçük topak şeklindeki  $Ga_2O_{3-x}$  kaynak malzeme ile  $2 \times 10^{-6}$  Torr ortam basıncında biriktirilmiştir. Yapılan bu ultra ince  $Ga_2O_3$  kaplamalar manyetik bilgi depolamada kullanılan dönmeye bağlı tünelleme bağlantılarında kullanılmaktadır. Biriktirme esnasında, kaynak malzeme ergime olmadan direk süblimleşmiştir. Biriktirme hızı 0,1-0,2 Å/sn olarak sabitlenmiştir [16]. Burada filmin ultra ince yapılmak istenmesinin nedeni; kullanım alanında gerekli olan düşük bağlantı direncinin elde edilebilmesidir [27]. Şekil 2.4’de bu çalışmada elde edilen ultra ince bir kaplamanın SEM görüntüsü verilmektedir [16].



**Şekil 2.4 :** SEM görüntüsü. En alttaki katman GaAs, en üstteki 17,5 nm kalınlığında Au kaplama, 2 tabaka arasında ise 2 nm kalınlığında  $Ga_2O_{3-x}$  kaplama görülmektedir [16].

Al-Kuhaili ve arkadaşlarının ise elektron demeti buharlaştırma yöntemiyle farklı biriktirme şartlarında ürettikleri  $Ga_2O_3$  ince filmlerin optik özelliklerini araştırmışlardır. Çalışmada, %99,99 saflıkta  $Ga_2O_3$  peletler kaynak malzeme olarak kullanılmıştır.  $4 \times 10^{-6}$  mbar ortam basıncında çalışılmıştır. Altıklar ısıtılmamış ve 2 farklı ortamda işlem; i) dışarıdan ek oksijen olmadığı ortamda (oksijensiz: OS) , ii)  $5 \times 10^{-4}$  mbar oksijen kısmi basıncı ortamında (oksijenli: O) gerçekleşmiştir. Buharlaşma hızı 0,3 nm/sn olarak sabitlenmiştir. Filmlerin kalınlığı ise 180 ile 220 nm arasında değişmektedir. Elde edilen filmlerin amorf yapıda olduğu görülmüştür. Oksijen katkısı ile biriktirilen filmlerde stokiyometri sağlanmıştır fakat oksijen katkısı olmadan biriktirilen filmlerin kırılma indisi ve sönümlenme katsayısı daha yüksek, bant genişliği ise daha düşük değerde çıkmıştır. Bunun nedeni; OS filmlerin daha kompakt yapıda, O filmlerin ise daha boşluklu yapıda oluşmasıdır. Bu da, oksijen kısmi basıncının artmasıyla buharlaşan ürünlerin çarpmadan önceki aldıkları yolun kısalması ve yüzeyde yeterli yol alamayıp boşlukları dolduramayışından kaynaklanır. Bant genişliğindeki düşüş ise şöyle gerçekleşir; absorpsiyondaki artış ile

hata yoğunluğu artar, bunlar oksijen boşluklarıdır ve iletim bandının altında bir hata bandı oluştururlar ve böylece iletkenlik artar. Oksijenli filmlerde bant genişliği 5,04 eV iken, OS filmlerde 4,84 eV olarak ölçülmüştür [15].

## 2.2 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> İnce Filmlerin Kullanım Alanları

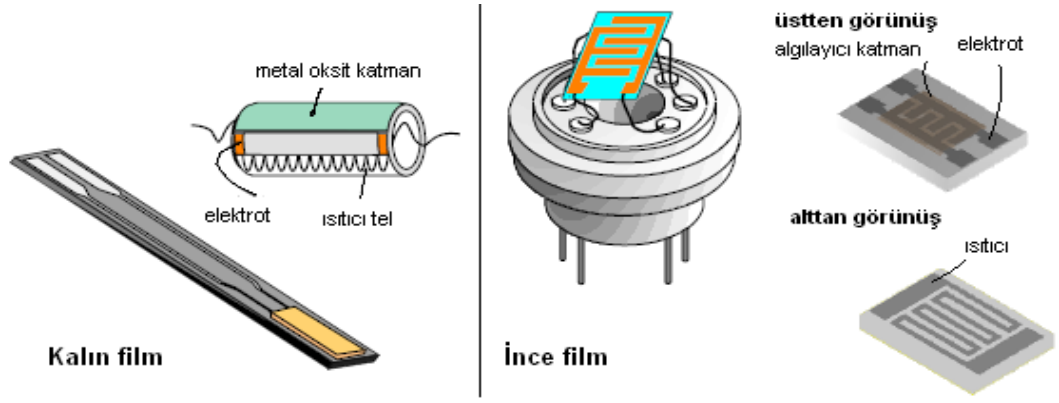
Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince filmler; sahip olduğu optik özellikleri ve kimyasal, ısı kararlılıkları dolayısıyla lüminesans özelliğinden dolayı fosfor katmanlarında, optoelektronik aygıtlarda transparan iletken oksitlerde, güneş pillerinde dielektrik katman olarak, derin UV ışımaya algılamada ( $\lambda < 285\text{nm}$ ), GaAs üzerinde yansıma yapmayan kaplamalarda, pasifleştirme kaplamalarında, iletim elektronlarının dönme manyetizması ile sağlanan bilgi depolama gibi alanlarda, oksitleyici ve indirgeyici gaz sensörlerinde kullanılabilir [2-4].

### 2.2.1 Gaz sensörleri

Gaz sensörü en genel biçimde, bulunduğu ortamdaki bileşim hakkında 2 temel fonksiyonla (algılayıcı ve dönüştürücü) bilgi veren; daha detaylı olarak ise, adsorbsiyon, kimyasal reaksiyon ve yük transferi gibi kimyasal olaylara bağlı olarak algılayıcı katmanın kütle, sıcaklık ve elektriksel direnç gibi fizikokimyasal özelliklerindeki değişimi gösteren bir aygıt olarak tanımlanabilir. Bu değişimler daha sonra frekans, akım, voltaj veya empedans/iletkenlik gibi elektriksel sinyallere çevirilir [28-31].

Özellikle son 30 yıllık dilimde, çeşitli çalışma prensiplerine ve malzemelere bağlı çok sayıda gaz sensör aygıtı üretilmiştir. Gaz sensörleri, çok temel olarak; katı hal, katı elektrolit, sıvı elektrolit ve yarı iletken oksitler olarak ayrılabilir [30, 32]. Algılama açısından; kütledeki değişim, taşıma özelliklerinde değişim, reaksiyon ısı ölçümü, iş fonksiyonu ölçümü, kapasitans ölçümü, elektrokimyasal algılama, optik adsorbsiyon ve yansıma gibi birçok farklı prensibin kullanılabildiği farklı sensör tipleri vardır [33]. Gaz algılama aygıtlarındaki aktif katmanlar; poroz seramik şeklinde sentezlenebilen, kalın veya ince film olarak biriktirilebilen (Şekil 2.5) çeşitli malzemelerden oluşabilirler [32].





**Şekil 2.5** : Kalın ve ince film sensör yapısı [30].

Yarı iletken metal oksit gaz sensörleri (MOGS), maruz kaldıkları gaz atmosferine göre bir tepki verirler. Bu gazlar; oksitleyici ve redükleyici olarak, yarı iletken metal oksitler ise; iletkenliğin değişim yönüne bağlı olarak, p-tipi ve n-tipi olarak 2'ye ayrılırlar. Yarı iletkenlerin sınıflandırması, iletkenlik tipine yani yüzeydeki baskın yük taşıyıcı tipine bağlıdır. Baskın yük taşıyıcılar elektronlar ise; yarı iletken n-tipi olurken, boşluklar ile yük taşımıyorsa yarı iletken p-tipi olur [28, 34]. Yarı iletken MOGS, p-tipi ise indirgeyici gaz atmosferinde, direnç artarken; oksitleyici gaz atmosferinde, dirençte düşüş gözlenir. Bu durum, n tipinde ise tam tersi şekildedir.

Gaz algılama esnasında katı-gaz arasında birçok reaksiyon meydana gelir. Malzemenin direncinde değişim olarak gözlenen tepkinin altında, aslında bir çok karmaşık reaksiyon vardır. Bu reaksiyonlar; metal oksitin kimyasal ve yapısal özelliklerine, gazın daha önce bahsedildiği gibi oksitleyici veya redükleyici olmasına göre çeşitlilik gösterir. Bunların yanında sensörün kullanım sıcaklığının aralığı da oluşan reaksiyonları etkiler [28, 31, 32, 35].

Sensörlerden beklenen önemli özellikler ise, iyi duyarlılık; düşük güç tüketimi; iyi kararlılık, seçicilik ve tekrarlanabilirlik; kısa yanıt ve toparlanma süreleri; kararlı ölçümlere izin veren yeterli seviyede düşük direnç olarak sayılabilir [31].

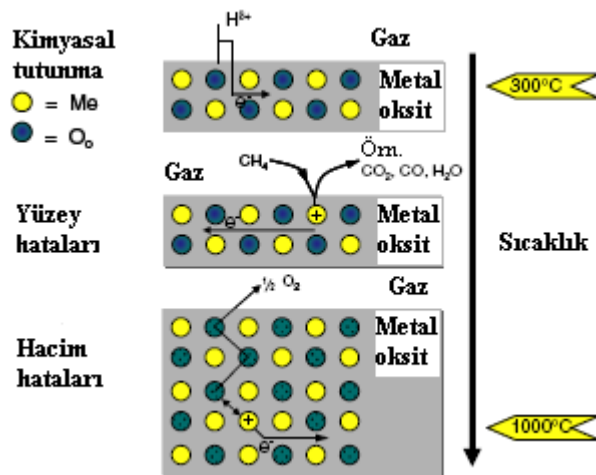
Gaz sensörlerinin iletim mekanizmasını etkileyen bir çok parametre vardır. Bunlardan başlıcaları; algılama katmanının morfolojisi, elektrot ve algılama katmanı arasındaki kontaklar, sensör çalışma sıcaklığıdır. Algılama katmanının porlu ve kompakt yapıda olmasına göre sensör hassasiyeti değişir [36, 37]. Porlu yapılarda gaz aktif bölgenin geniş olması nedeniyle kompakt yapılara göre yüksek hassasiyet göstermektedir ve bu nedenle ince filmlerin porlu yapılarda üretilmesi üzerinde

araştırmalar yapılmaktadır. Korotcenkov'un yaptığı araştırmalarda porlu yapılar da gaz algılamadaki tepki süresinin de kısaldığı belirlenmiştir. [37]. Elektrotlar ile algılama katmanının arasındaki direncin düşük olması gereklidir. Platin bu nedenle en fazla kullanılan elektrot malzemesidir. Yüksek sıcaklıklarda çalışan sensörler ile düşük sıcaklıkta çalışanların algılama mekanizmaları farklılık gösterir. Yüksek sıcaklıklarda kullanılan sensörlerde, mekanizmanın tane sınırlarından etkilenmemelidir. Bu nedenle malzeme seçimi önemlidir.

Düşük sıcaklık gaz sensör malzemelerinin iletme mekanizmasının tane sınırı kontrollü olmasının doğurduğu kararlılık, süreklilik ve tekrarlanabilirlik gibi sensör performansında yaşanan sorunlar nedeniyle birçok araştırmacı yüksek sıcaklıklarda çalışan yarı iletken metal oksitlerin üzerine çalışmışlardır. Bunlar BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, BaSnO<sub>3</sub> gibi 400-900° C arasında çalışma sıcaklıkları olan malzemeleri içerir.

### 2.2.1.1 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gaz sensörleri

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince filmler, ısıl ve termal kararlılıkları nedeniyle gaz sensörü uygulamaları için ilgi uyandıran malzemelerdir. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristal kafesinde bulunan oksijen boşlukları nedeniyle 500°C'in üzerinde n-tipi yarı iletken özellik gösterir [35]. 900°C'in üzerinde oksijen gazı algılamada, 900°C'in altında ise indirgeyici (CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO vs.) gazları algılamada etkilidir [5].



Şekil 2.6 : Gaz ve algılama malzemesi arasındaki reaksiyonların sıcaklığa bağlı değişimi [35].

Yüksek sıcaklıklarda, ortamdaki oksijen ile kristal kafesindeki oksijen dinamik bir dengeye ulaşırlar. Galyum oksit için bu 800°C'in üzerindeki sıcaklıklar için geçerlidir. Atmosferdeki oksijendeki düşüş, kafes içindeki oksijen boşluklarının artmasına neden olur. Serbest elektronlar, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristal kafesinin iletkenliğini hacim etkisine göre artırır. Bu durumda malzeme oksijene duyarlı bir aygıt olarak davranır.

800°C'in altında atmosfer ile hacim kafesi arasındaki oksijen alışverişi kinetik olarak aksamaya başlar. Bu sıcaklıklarda şeklin orta kısmına gösterildiği gibi reaksiyonlar yüzeyde gerçekleşir fakat kristalin tüm hacmi elektriksel olarak etkilenir. Bu kısımlar indirgeyici gazları algılama için uygun sıcaklıklardır [35]. Düşük sıcaklıklardaki, kimyasal olarak yüzeye tutunma şeklinde gerçekleşen reaksiyonlar ise sadece oksijenin olmadığı bir ortamda indirgeyici gazların Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile algılanmasında olabilir fakat gerçek havada oksijen olduğu hesaba katıldığında bu sıcaklıklarda algılamanın olamayacağı anlaşılır [35].

Daha önceden de bahsedildiği gibi Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince filmler 900°C üzerindeki sıcaklıklarda oksijen gazına duyarlıdır. Bu konuyla ilgili literatürde birçok çalışma yapılmış ve yapılmaktadır. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince filmler ile ilgili yapılan gaz sensörü çalışmalarında en önemli nokta galyum oksitte gerçekleşen iletim mekanizmasıdır. Konvansiyonel sensörlerdeki iletim mekanizmasından farkı tane sınırlarının iletim mekanizmasına etkisi olmamasıdır.

Bu konuyla ilgili M. Fleischer ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada tek kristalli galyum oksit ile çok kristalli galyum oksit kullanılarak yapılan gaz sensörleri karşılaştırılmıştır. Taşıyıcı mobilitesinin iki tip içinde aynı olduğu görülmüş ve böylece iletim mekanizmasının tane sınırlarından etkilenmediği bulunmuştur. Bu durumda sensörün tekrarlanabilirlik özelliği yani uzun süreli kullanımda aynı direnç değerlerini gösterebilme özelliği konvansiyonel sensörlere nazaran yüksek değerlerdedir [38, 39].

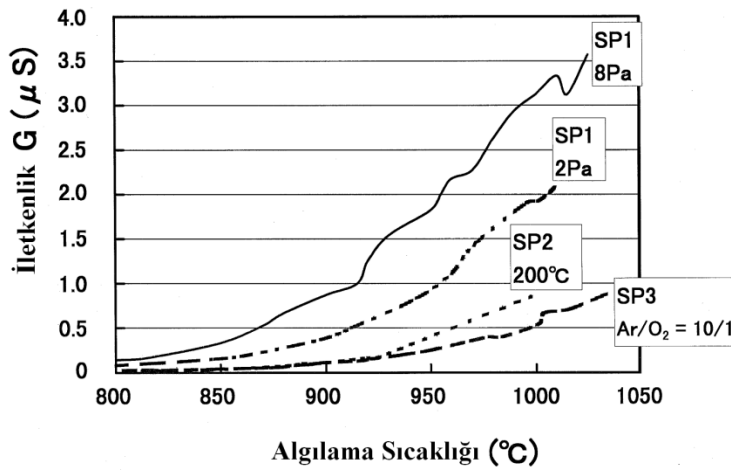
Ogita ve arkadaşlarının da Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince film oksijen sensörleri ile ilgili bir çok çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında algılama katmanını rf (radyo frekansı) manyetik sıçratma yöntemiyle biriktirmişlerdir. Sıçratma koşullarının kontrolü ile katmanın kristalizasyon ve elektriksel iletkenlik özellikleri incelenmiştir.

İlk yaptıkları çalışmada sıçratma koşullarından altlık sıcaklığı, sıçratma basıncı ve ek oksijen basıncı ile oynayarak iletkenlik özellikleri incelenmiştir. Çizelge 2.2’de kullanılan sıçratma koşulları verilmiştir. Genel olarak deney koşulları; rf gücü: 50 W, hedef malzeme: seramik  $Ga_2O_3$ , altlık:  $SiO_2/Si$ , sıçratma süresi: 2 saat şeklindedir. Biriktirme işleminden sonra kristalizasyonun sağlanması için ince filmler  $1000^{\circ}C$ ’da 1 saat tavlannmıştır [5].

**Çizelge 2.2 : Film biriktirme koşulları [5].**

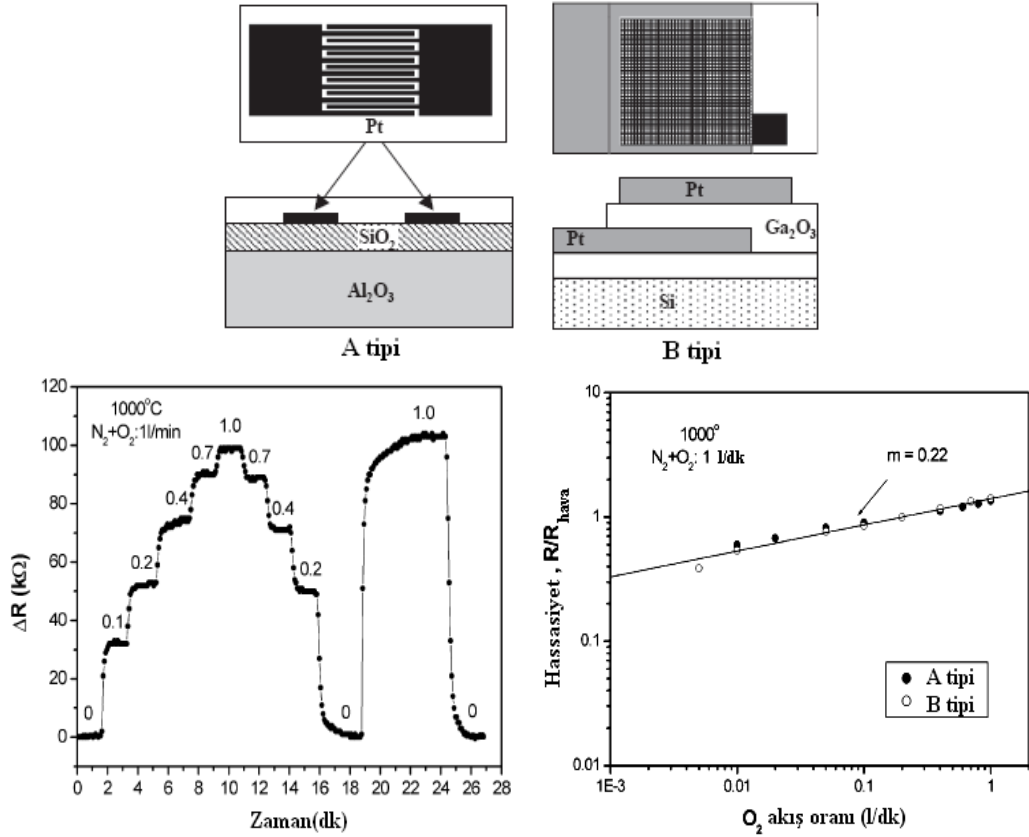
| Numune kodu | Değiştirilen sıçratma koşulu               | Değer         | Diğer sıçratma koşulları             |
|-------------|--|---------------|--------------------------------------|
| SP1         | Sıçratma basıncı                           | 2, 4, 8 Pa    | Oda sıcaklığı<br>Oksijen ilavesi yok |
| SP2         | Sıçratma sıcaklığı                         | 200,<br>400°C | Oksijen ilavesi yok<br>4 Pa          |
| SP3         | Ek oksijen miktarı<br>(Ar/O <sub>2</sub> ) | 10/1,5/1      | 4 Pa<br>Oda sıcaklığı                |

Elde edilen sonuçlar ise grafikler üzerinde gösterildiğinde Şekil 2.7’deki gibidir. Şekilde görüldüğü üzere; sıçratma basıncı arttıkça sıcaklığa bağlı iletkenlikteki değişim artıyor. Oksijen ilavesi olmaksızın, oda sıcaklığında, 8 Pa’da yapılan biriktirme işleminde elde edilen filmin sıcaklığa bağlı iletkenliğindeki değişim en fazladır fakat kristalizasyon düşük basınçta daha iyi sağlanmaktadır. Grafikte verilen SP2 ve SP3 numuneleri sırasıyla altlık sıcaklığı ve Ar/O<sub>2</sub> oranı için en iyi değerler olduğu belirlenmiştir.



**Şekil 2.7 :** Çeşitli sıçratma koşullarında üretilen numunelerin sıcaklığa bağlı elektriksel dirençlerindeki değişim [5].

Bu çalışmanın devamı niteliğinde 2001 yılında yaptıkları bir çalışmada ise farklı biriktirme koşullarında elde edilen filmlerin yanıt süreleri incelenmiştir. Bu çalışmada sinterlenmiş toz ve seramik olmak üzere 2 farklı hedef malzeme kullanılmıştır. Sinterlenmiş hedef malzemeden biriktirilen ince filmlerin daha fazla oksijen boşluğuna sahip olduğu belirlenmiştir ve bu nedenle daha tercih edilir bir hedef malzeme olmaktadır çünkü elektriksel iletkenlik oksijen boşluklarının artmasıyla artar [23].



**Şekil 2.8** : Üstte sensör yapısı. Alt sol, A tipinin farklı oksijen konsantrasyonlarındaki direnç değişimi; alt sağ, A ve B tipinin oksijen oranına bağlı direnç değişimleri verilmektedir [24].

Baban ve arkadaşlarının çalışmalarında, biri inter dijital elektrotları kullanan, diğeri ise sandviç yapıda olup mesh tipi elektrotları kullanan 2 farklı geometride sensör yapısı üretilmiş ve bu yapıların yanıt süreleri karşılaştırılmıştır. İnterdijital elektrotlar 14 sn yanıt süresi gösterirken, diğeri tip 27 saniyede yanıt vermiştir. Oksijen gazına hassasiyet açısından 2 sensör tipi benzer değerler göstermiştir. Her iki sensör aygıtında da Pt elektrotlar ve bu elektrotlara bağlı ölçüm için Pt teller kullanılmıştır. Ölçümler bilgisayara bağlı bir dijital multimetre ile fırın atmosferinde farklı O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>

oranlarında 1000°C'da yapılmıştır. Şekil 2.8'de sensör tasarımları ve performans grafikleri verilmektedir[24].

Bir diğer çalışma ise Trinchi ve ark. yapmış olduğu Ga-Zn farklı oranlarda oksitlerin kullanıldığı bir çalışmadır. Alümin ve silisyum altlık malzemelerin üzerine inter dijital elektrotlar kaplanmış, ardından ise sol-jel ile farklı oranlarda galyum oksit ve çinko oksitten oluşan algılama katmanları oluşturulmuştur. Çinko oranı arttıkça, yanıt süreleri kısalmış fakat çalışma sıcaklığının düştüğü belirlenmiştir. Ayrıca çinko oranının artmasıyla temel direnç değeri de düştüğü de belirlenmiştir [40].

Hoefler ve ark. yaptığı bir çalışmada ise, ticari olarak en fazla kullanılan SnO<sub>2</sub> sensörleri ile Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sensörleri karşılaştırılmıştır. En temelde yüksek sıcaklıktaki iletim mekanizması nedeniyle daha kararlı yapıdadırlar. SnO<sub>2</sub>'ye göre daha kısa toparlanma süreleri vardır. Çalışma sıcaklığı sabitlendiğinde, kararlı temel dirence sahiptirler, neme karşı çok düşük duyarlılığı vardır. Düşük oksijen konsantrasyonunda kararlıdırlar ve bu nedenle yanma kontrol birimlerinde kullanıma uygundur. SnO<sub>2</sub>'nin üstünlüğü ise bazı gazlara yüksek hassasiyeti ve düşük çalışma sıcaklığına bağlı düşük güç tüketimidir [41].

## **2.2.2 Optik kullanım alanları**

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üretim şartlarına göre yalıtkandan iletken davranışa doğru farklı iletkenlik özellikleri sergileyebilen bir malzemedir. β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ise geniş bant aralığı (4,7-4,9 eV), değişebilen optik özellikleri nedeniyle optik pencere, manyetik hafıza, dielektrik ince filmler, lüminesans aygıtlarda ışımaya katman, derin UV dedektör gibi birçok kullanım alanına sahiptir [2, 3, 9, 11].

### **2.2.2.1 Fotoiletken malzeme**

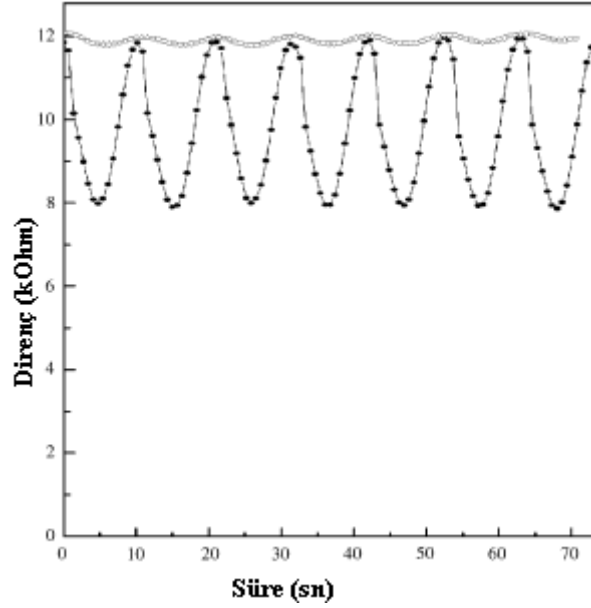
Fotoiletkenlik yarıiletken malzemeler için önemli optik ve elektriksel bir olgudur. Bir malzemeye uygulanan farklı dalga boylarındaki ışıklar ile malzemenin iletkenliğinin değişmesidir [42]. Yarıiletken bir malzeme ışığı absorbladığında, serbest elektronların ve elektron boşluklarının sayısı değişir ve elektriksel iletkenlik genellikle artar. İletkenliğin düştüğü durumlarda, bu olaya negatif fotoiletkenlik denir. Elektriksel iletkenlikteki değişimin gerçekleşmesi için, verilen enerjinin elektronların bant genişliğini aşabileceği kadar olması gerekir. Fotoiletkenlik basit

bir proses değildir. Fotoiletkenliğin gerçekleşmesinde yük taşıyıcıların oluşumu ve değişimini kapsayan olaylar meydana gelir. Gerçekleşen olayların karmaşıklığı karşısında, fotoiletkenlik; malzemenin fiziksel özellikleri hakkında elde edilen bilginin önemi ve malzemenin bu özelliklerine göre fotodedektörler gibi alanlarda kullanılabilirliği açısından büyük önem taşır [42, 43].

Morötesi spektrumda; optik absorpsiyon ve fotoiletkenlik,  $Ga_2O_3$  tek kristallerde gözlenen özelliklerdir. En kararlı fazı olan  $\beta$  fazının, oda sıcaklığında 270 nm dalga boyundaki ışığı absorpsiyonu gözlenir [44]. Tippins tarafından 1965 yılında yapılan çalışmada 77 K sıcaklıkta  $Ga_2O_3$ 'in fotoiletkenlik özelliği gösterdiği belirtilmiştir fakat tekrarlanabilir bir fotoiletkenlik elde edilememiştir. Buna neden olarak da numuneye uygulanmış ısı işlemlere, soğuma hızına ve ışığın düştüğü yüzeyin hazırlanmasına değinilmiştir [44].

Zhenguo ve ark. yaptığı bir çalışmada, spreylendiği yöntemiyle galyum oksit ince filmler ısı olarak oksitlenmiş silisyum ve kuartz altlık malzemelere 800°C sıcaklıkta kaplanmıştır. Kaplanan  $\beta-Ga_2O_3$  ince filmlerin optik bant genişliği 5.16 eV olarak bulunmuştur. 250 nm'den düşük dalgalarda absorpsiyon gösterdikleri, 275nm üzerindeki dalgalarda ise %80'in üzerinde geçirgenlik gösterdikleri belirlenmiştir. Bu değer ZnO (330 nm), ITO (370 nm) gibi diğer transparan iletken malzemelerden daha kısa bir dalga boyudur ve bu da  $Ga_2O_3$  ince filmleri hem morötesi dedektörlerde hem de morötesi-görünür bölgedeki transparan iletken malzeme olarak kullanılmasını sağlar [6].

Bu çalışmada 254 nm UV ışık kaynağı altında, 8 mm uzunluğunda, 75 $\mu$ m boşluklara sahip inter dijital elektrotlar ile fotoiletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Aygıtın karanlıktaki direnci 12 k $\Omega$  olarak ölçülmüştür. Şekil 2.9'da ölçüm sonuçları verilmektedir. Aygıtın güneş ışığına ( $\lambda > 285$  nm) duyarlı olduğu, fakat 254 nm UV ışık kaynağına duyarlı olduğu belirlenmiştir [6].



**Şekil 2.9** : Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince filmin fotoiletkenlik grafiği. Üstteki eğri güneş ışığı altında, alttaki eğri ise 254 nm UV ışık altındaki ölçüm değeri [6].

Feng ve ark. yaptığı bir çalışmada ise  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanotellerin morötesi ışığa duyarlı fotodedektör olarak kullanımları incelenmiştir. 500 nm oksit tabakasına sahip silisyum altlık malzeme üzerine kaplanan altın elektrotlar ile ölçümler yapılmıştır. 254 nm dalgaboyunda, 7 W gücündeki ışık kaynağı, 5 cm uzaktan uygulanmıştır. Elde edilen en hızlı yanıt ve toparlanma süreleri sırasıyla 0,22 ve 0,09 saniyedir. Çalışmada direnç olarak değil de geçen akım cinsinden ölçüm değerleri verilmiştir. Karanlıkta pA olan değer, UV ışık altında nA değerlerine çıktığı yani iletkenlikte artış olduğu görülmüştür [45].

Kokubun ve ark. da  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince filmlerin UV fotodedektörlerde kullanımı ile ilgili bir çalışma yapmışlardır. Safir altlık üzerine sol-jel yöntemiyle kaplama yapmışlardır, ardından ise 600°C üzerinde ısıtılarak işlem uygulayarak  $\beta$  yapısını elde etmişlerdir. Diğer çalışmalarda olduğu gibi  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'in 270 nm'den kısa dalgalarda tepki verdiği belirlenmiştir. Ayrıca ısıtılma sıcaklığı arttıkça bant genişliğinin de arttığı belirtilmektedir [7].

Oshima ve ark. yaptığı bir çalışmada ise fotodedektör özelliği belirlenen  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'in alev algılama özelliği incelenmiştir. Aygıtın, alevden gelen 1,5 nW/cm<sup>2</sup>'lik bir güce sahip UV ışığı algıladığı belirlenmiştir ve böylece pratik alev dedektörü kullanımına uygun olduğu söylenmiştir [8].

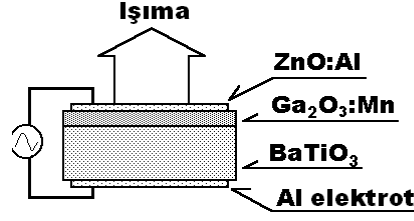


### 2.2.2.2 Işıma yapan (lümİnesans) malzeme

Malzemeye gelen ışın, atomun en dış yörüngesindeki elektron ile çarpıştığında, malzeme yarıiletken ve malzemenin bant genişliği gelen ışığın dalga boyu ile aynı aralıkta ise, elektron uyarılarak valans bandından iletim bandına geçer. Daha sonra bu elektron kararlı hale yani tekrar valans bandına dönerken aldığı enerjiyi foton olarak dışarı yayar. Bu olay lümİnesans olarak adlandırılır. Uyarıldıklarında, ısıları değişmeksizin elektromanyetik ışınım yayan malzemelere lümİnesans malzemeler denir. Diğer elektromanyetik ışınım kaynaklarından farkı kaynağın ısısında değişimin olmamasıdır. Kara cisim ışımasından farkı da budur bu nedenle soğuk ışınım olarak da adlandırılır. [43].

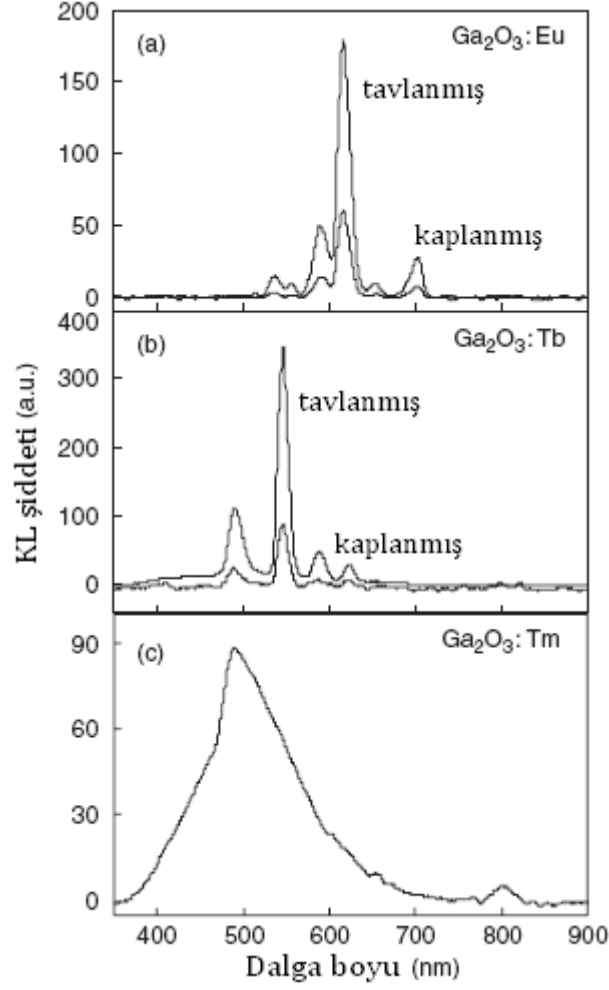
Işıldama uyaran enerji kaynağına göre; kimyasal, ısı, elektriksel ışıldama gibi birçok farklı çeşide ayrılabilir. Işıldama olayı  $10^{-8}$  saniyeden kısa sürede gerçekleşiyorsa fluoresans,  $10^{-8}$  saniyeden daha uzun sürede gerçekleşiyor ise fosforesans olarak adlandırılır.

Galyum oksitin lümİnesans özelliği ile ilgili de birçok çalışma yapılmıştır. Farklı element ile katkılandırılarak farklı dalga boylarında ışınım yapan  $Ga_2O_3$  ince film malzemeler üretilmiştir. 1999 yılında Miyata ve ark. yaptığı bir çalışmada farklı üretim yöntemleriyle  $Ga_2O_3:Mn$  ince filmler üretilmiş ve bu yöntemlerin ve uygulanan ısı işlemlerin ışınım özelliklerine etkisi incelenmiştir. Üretim yöntemi olarak rf manyetik sıçratma yöntemi ve daldırma kaplama yöntemi seçilmiştir. Lümİnesans özelliklerine bakıldığında daldırma kaplama ile üretilen filmlerde her zaman daha yüksek ışınım olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeninin kristallenmeyle ve yapı içerisine katkılandırılan Mn oranı ile ilişkili olduğu belirtilmiştir. Şekil 2.10'da kullanılan ince film lümİnesans aygıt yapısının şematik hali verilmektedir. Burada;  $BaTiO_3$  yalıtkan altlık tabakayı,  $Ga_2O_3:Mn$  yarıiletken ışınım katmanını,  $ZnO:Al$  transparan iletken oksit katmanını oluşturmaktadır. Elektrik akımı uygulanarak uyarılan aygıtın elektrolümİnesans özelliği incelenmiştir [9].



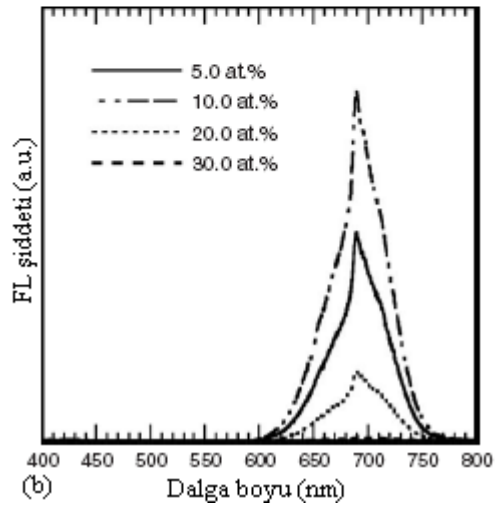
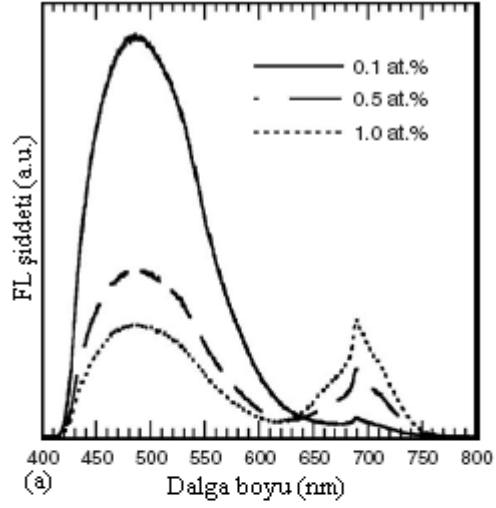
**Şekil 2.10 :** TFEL aygıtın kesit görüntüsünün şematığı [9].

Hao ve ark. yaptığı çalışmada; evropiyum, terbiyum ve tulyum ile katkılandırılan  $Ga_2O_3$  ince filmlerin lüminesans özellikleri incelenmiştir. İnce filmler sprey pirolizi yöntemiyle üretilmiştir. Ardından 600 ve 900°C sıcaklıklarda 1 saat süreyle tavllanmışlardır. Sırasıyla; kaplanmış, 600°C’da tavllanmış ve 900°C’da tavllanmış filmlerin bant genişlikleri; 4,75, 4,48 ve 4,44 eV olarak bulunmuştur. Evropiyum katkılı  $Ga_2O_3$  ince filmler kırmızı, terbiyum katkılı  $Ga_2O_3$  ince filmler yeşil ışımaya göstermişlerdir. Tulyum katkılı  $Ga_2O_3$  ince film ise mavi-yeşil bölgede geniş bir bantta ışımaya göstermiştir bunun nedeni ise hem  $Ga_2O_3$ ’den hem de tulyumdan gelen ışımının olmasıdır. Uyarıcı katot elektron tabancasıdır. Şekil 2.11’de elde edilen ışımaların grafikleri verilmektedir. Tavlama yapılan numunelerde daha fazla ışımaya elde edildiği görülmektedir. Tavlama atmosferine ve sıcaklığına göre ışımaya şiddetinin artması, oksijen boşluklarının oluşması ile açıklanmıştır [11].



**Şekil 2.11** : Katkılandırılmış filmin (%1) katot lüminesansı spektrumu. Filmler 400°C’da biriktirilmiş, tavlama 600°C’da yapılmıştır [11].

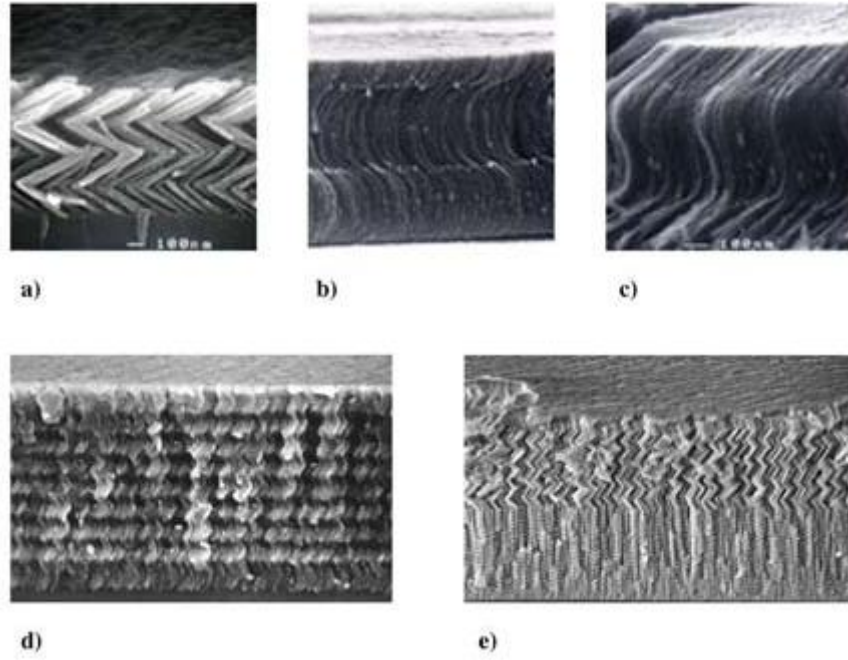
Fujihara ve ark. yaptığı bir çalışmada ise  $Cr^{3+}$  iyonları ile doplanan  $Ga_2O_3$  ince filmler incelenmiştir. Üretilen filmlere 800°C’da 1 saat süre ile tavlama işlemi uygulanmıştır. Cr iyonlarının katkılanması ile yeşil renkte ışımaya sahip olan  $\beta$ - $Ga_2O_3$  yapısının kırmızı renkte ışımaya doğru kaydığı görülür. Bunun nedeni  $\beta$ - $Ga_2O_3$  yapısında oktahedral ve tetrahedral boşluklarda bulunan  $Ga^{3+}$  iyonlarından oktahedral boşluklarda yer alanların yerine  $Cr^{3+}$  iyonları geçer. Şekil 2.12’de gösterildiği gibi farklı  $Cr^{3+}$  iyonları ile katkılanan  $Ga_2O_3$  yapısında  $Cr^{3+}$  iyonları çok arttığında artık yeşil ışımaya tamamen ortadan kalkmış, sadece kırmızı ışımaya gözlenmiştir [46].



**Şekil 2.12:**  $\text{Cr}^{3+}$  katkılandırılmış  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  filmlerin FL spektrumları. (a) düşük  $\text{Cr}^{3+}$ , (b) yüksek  $\text{Cr}^{3+}$  oranı [46].

### 3. ŞEKİLLİ İNCE FİMLER

Şekilli ince filmler (ŞİF); nano düzeyde kontrollü olarak biriktirilebilen, farklı morfolojilere sahip olan, boşluklu ve kolonsal yapılardır. Eğik açılı biriktirme yöntemi ile, Şekil 3.1’de verilen SEM görüntülerinde olduğu gibi, 2 boyutlu olarak düz, eğimli kolonlar ve zigzaglar ile C- ve S- şekilli yapılar; 3 boyutlu olarak ise spiral, süper spiral ve yay gibi farklı şekillerde kolonsal yapılar elde edilebilir [20-22].



**Şekil 3.1 :** ŞİF elektron mikroskobu görüntüleri. a) Zigzag şekilli, b) S şeklinde, c) Eğik S şeklinde, d) Spiral şekilli, e) Spiral-zigzag karışık şekilli [47].

Şekilli filmlerin tarihi ilk olarak kolonsal filmler ile başlar. Eğik açılı kolonsal filmler ilk olarak 1886 yılında Kundt tarafından fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle üretilmiştir. Daha sonra 1959 yılında Young ve Kowal tarafından spiral şekilli ince film elde edilmiştir. 1990'lara gelindiğinde ise, geniş bir çeşitlilikte kolonsal yapılar, farklı malzemeler kullanılarak biriktirilebilir ve şekilli filmler bir çok farklı alanda kullanılabilir hale gelmiştir [20].

### 3.1 Şekilli İnce Filmlerin Teorisi

#### 3.1.1 İnce filmlerin büyüme morfolojisi

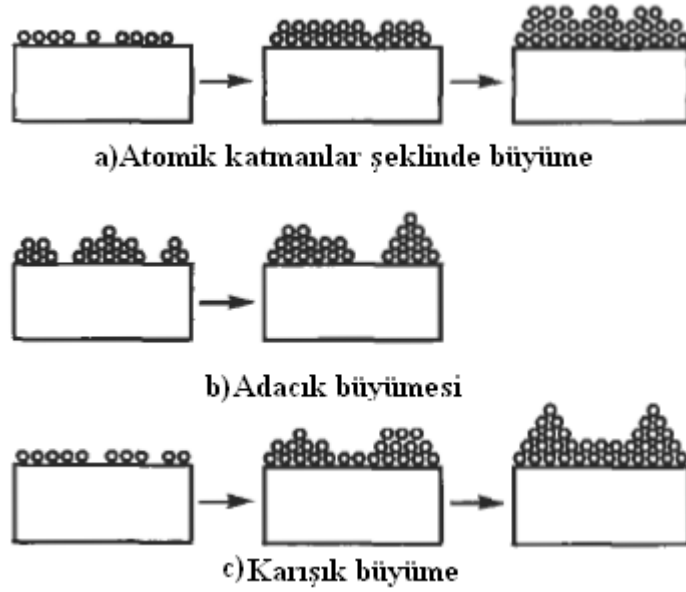
Tüm faz dönüşümleri, ince film oluşumları da dahil, çekirdeklenme ve büyüme safhalarından oluşur. Film oluşumunun ilk aşamalarında, buhar atomları veya molekülleri altlık üzerine ulaşır ve yüzeye tutunurlar [18]. Bu atomlara adatom adı verilir. Adatomlar sahip oldukları enerjilerine göre yüzeyde dengeye gelene kadar veya diğer atomlarla bağ yapıp daha büyük kümecikleri oluşturana kadar, yüzeyde hareket ederler. Bir sonraki adımda ise, atomlar birbirleriyle ve yüzeyle reaksiyona girip; birbirleriyle ve yüzeyle bağ yaparlar. Çekirdeklenme başlar ve film büyümesi bu çekirdeklerin etrafında meydana gelir. Son olarak ise altlık malzeme ile film arasında difüzyona bağlı bir etkileşim ile kuvvetli adhezyon oluşur [22, 48].

İnce filmlerin büyümeleri 3 farklı modelde olabilir:

1. Frank Van der Merwe
2. Volmer Weber
3. Stranski-Krastanov

İnce filmin birikme esnasında, taban malzemesinin yüzey serbest enerjisi, ara yüzey serbest enerjisi ve film yüzey serbest enerjisi etkilidir. Film büyümesi sırasında, toplam yüzey enerjisi, kaplanmamış malzemenin yüzey enerjisinden daha küçük olduğunda Şekil 3.2 (a)'daki atomik katmanlar şeklinde büyüme modeli ile film büyümeye başlar. Oluşan film ile taban malzemesi arasında güçlü bir bağ varsa, film bu modelle gelişir ve ara yüzey serbest enerjisi minimuma iner [18].

Ara yüzey serbest enerjisi, film yüzey serbest enerjisi ve taban malzemenin serbest enerjisi toplamına eşit ise, ara yüzey enerjisi ile topla yüzey enerjisi de artacaktır. Bu durumda büyüme adacıklar halinde yani Şekil 3.2 (b)'deki gibi olur. 3.2 (c)'deki büyüme modelinde ise atomik tabakalar halinde başlayan film büyümesi, yüzey enerjilerindeki değişim nedeniyle adacık halinde büyümeye döner [22, 48].



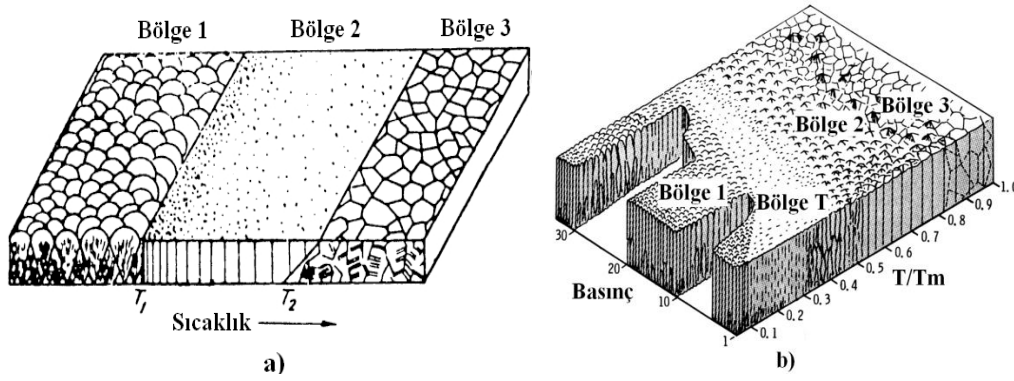
**Şekil 3.2 :** İnce film büyüme modelleri: a) Frank Van der Merwe, b) Volmer Weber c) Stranski-Krastanov [18].

Film büyümesi, film yoğunluğu, yüzey alanı, yüzey yapısı, tane boyutu gibi bir çok film özelliğini belirler. Filmin büyümesini etkileyen faktörler ise; taban malzemenin yüzey pürüzlülüğü, yüzeyin sıcaklığı, atomların yüzey hareketliliği, geometrik gölgeleme etkisi, biriktirme işleminde kütle transferi ve boşluk oluşumudur. Bu faktörlerin içinde sıcaklığa bağlı olarak filmin morfolojisi değişir. Sıcaklığa bağlı film morfolojisinin değişimi için Movchan-Demchinsin ve Thornton tarafından 2 model geliştirilmiştir.

Movchan ve Demchinsin buhar biriktirme yöntemleri ile elde edilen kaplamalar için morfolojinin  $T_s/T_m$  oranına bağlı olarak değişimini gösteren bir model geliştirmişlerdir. Burada  $T_s(K)$ : kaplama sıcaklığını,  $T_m(K)$ : kaplanan malzemenin ergime sıcaklığını göstermektedir. Şekil 3.3 (a)'daki şekil-bölge diyagramı elektron demeti buharlaştırma ile biriktirilen kalın ( $0.3 \times 10^3 - 2 \times 10^3 \mu m$ ) Ti, Ni, W,  $ZrO_2$  ve  $Al_2O_3$  filmler üzerine yapılan çalışmalar ile ortaya çıkarılmıştır [49].

Bölge 1'deki ( $T_s/T_m < 0,2 - 0,3$ ) mikroyapı, tane sınırlarında boşluklar ile ayrılan tepesi yuvarlak, konik uçlu ince kolon şeklindeki kristallerden oluşur. Bölge 1 düşük sıcaklıklarda olduğundan, yüzeye gelen atomların enerjileri düşüktür ve hareket kabiliyetleri az olduğundan yüzey difüzyonu azdır ve atomlar çarptıkları noktalara yakın yerlerde çekirdeklenirler. Film gelişimi 3 boyutlu adacık modeline (Volmer Weber) uygundur. Kristal genişliği  $T_s/T_m$ 'nin artmasıyla artar. Bölge 2'deki ( $T_s/T_m$

0,3 – 0,5) mikroyapı, yoğun tane sınırlarına sahip kolonsal yapılardan oluşur. Ortalama tane genişliği film kalınlığından daha incedir ve  $T_s/T_m$ 'nin artmasıyla artar. 2. bölgedeki sıcaklık yüzey difüzyonu mekanizmasının ana faktör olabileceği kadar yüksektir. Bölge 3'deki ( $0,5 < T_s/T_m < 1$ ) mikroyapı ise en yüksek derecede eş eksenli taneleri ve metaller için parlak düz bir yüzeyi içerir. 3. bölgede sıcaklığın çok yüksek olması nedeniyle kütle difüzyon hakim mekanizmadır. Bu bölgede yeniden kristalleşmeler söz konusudur ve kristaller büyük ve rast gele yönelmiştir [22, 49].



Şekil 3.3 : Yapısal zone modelleri: a) Movchan-Demchinsin, b) Thornton [49].

Şekil 3.3 (b)'deki Thornton modelinde ise sıçratarak elde edilen filmler için Thornton, Movchan-Demchinsin modelini ilerletmiş ve morfolojinin  $Ar^+$  basıncına bağlılığını da gösteren bir model geliştirmiştir. Thornton modelinde 1 ve 2 bölgeleri arasında T adında bir geçiş bölgesi bulunur. T bölgesinde yapı film kalınlığı boyunca homojen olmayıp, altlık yüzeyinde kristallenme vardır. V-şeklindeki taneler film kalınlığı arttıkça kolonsal yapıya dönerler. T bölgesinde, 1. bölgede bulunan kolonlar arasındaki boşluklar bulunmaz. T bölgesine tüm iyon kaplama tekniklerinde rastlanır. Aslında sıcaklığın düşük olduğu iyon kaplamalarda Bölge 1 yerine Bölge T'nin oluşmasının nedeni iyon kaplamanın sahip olduğu kinetik enerjidir.

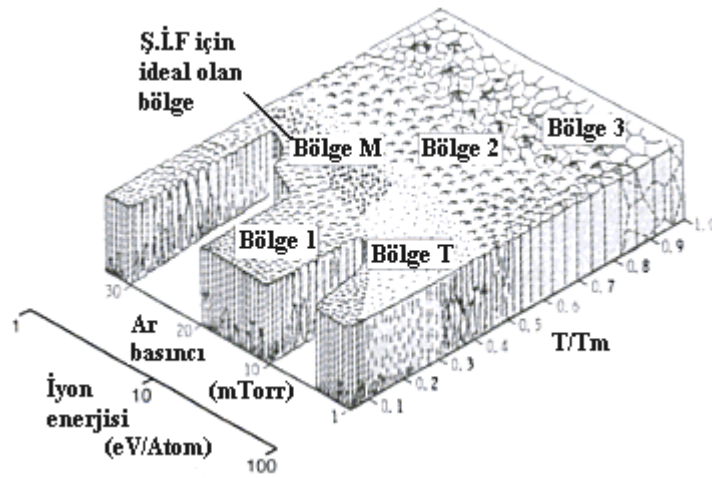
### 3.1.1.1 Şekilli ince filmlerin büyüme morfolojisi

Şekilli filmlerde kolonların oluşumu için, altlık sıcaklığı  $T$ 'nin malzemenin ergime sıcaklığı  $T_m$ 'nin 0.3 katı değerinden düşük tutulması gerekmektedir. Bu sayede atomların yüzey difüzyonu sınırlandırılır ve kolonsal yapılar oluşabilir. Ayrıca buhar basıncının da, buhar içindeki moleküllerin çarpışmadan önce alacakları yolun uzaması için düşük tutulması gerekmektedir. Bu şartlar sağlandığında, normal geliş



açısında film kibritleme yapısı denen bir şekilde büyür. Şekil 3.4’de bu yapı M bölgesinde gösterilmektedir [20].

Kibritleme bölgesi (M bölgesi), Thornton modeline ek olarak Messier’in getirdiği yenilikle ortaya çıkmıştır. Messier, T bölgesinin morfolojisinin kontrolünün sadece gaz basıncı değil, ayrıca sıçratma yöntemiyle biriktirmede, büyüyen film yüzeyine yapılan iyon bombardımanının da etkili olduğunu göstermiştir. Dolgun bir yapı olan T bölgesinin oluşması için, enerjisi ~70–100 eV olan iyonik atomların yüzeye çarpması gerekmektedir. Gölgelemeyle oluşan boşluklu M yapısının oluşması için ise daha düşük enerjili (<15 – 25 eV) iyonların çarpma etkisi gerekmektedir [21, 22].



Şekil 3.4 : Şekli film için ideal olan bölgenin morfolojisinin yapı modeli [20].

Şekli ince filmlerin yoğunluğu, düz ince filmlerin aksine gölgeleme ve çarpmanın etkisiyle %10 ile %30 civarındadır ve sütunlar daha net bir şekilde birbirinden ayrıdır. Açılı kaplanmış filmler M bölgesi oluşumuna benzediğinden, şekilli ince filmlerin modeli açılı-M bölgesi olarak tanımlanabilir [20, 21].

### 3.1.2 Şekli ince filmlerin özelliklerini etkileyen parametreler

Şekli filmlerin özelliklerini etkileyen parametreler; altlık açısı, altlığın dönüş hızı, buharlaşma hızı, buharlaşan malzeme cinsi ve altlık yüzeyinin topografyasıdır [22].

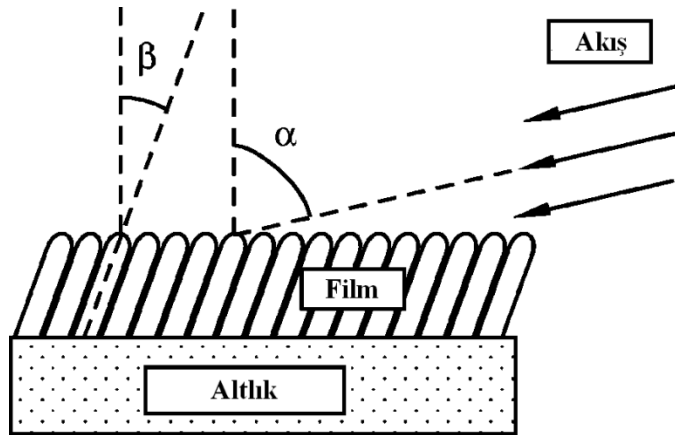
- Altlık açısı: Açının değişimi oluşacak morfolojinin boşluk, yüzey alanı, boyutları gibi fiziksel özelliklerini etkiler. Altlık dönmediğinde; altlığın eğiklik açısıyla, kolonların açısı direkt olarak ilişkilendirilebilir. Kolonların altlık normaline göre oluşturdukları açı ve atom buharının altlık normaline göre geliş açısı; biriktirilen

malzeme, altlık ve film sıcaklığı, gelen atomların açısal dağılımı, gaz basıncı ve kompozisyonu ve atom parçacıklarının enerjileri gibi bir çok faktöre bağlıdır. Kolonların açısı ile altlık açısı arasındaki ilişkiyi veren 2 farklı bağıntı vardır. Nieuwenhuizen ve Haanstra tarafından deneysel olarak türetilen bağıntı (Eşitlik 1.1) 50° altındaki biriktirme açıları içindir. Tait tarafından üretilen bağıntı (Eşitlik 1.2) ile 50° üstündeki biriktirme açıları için daha iyi sonuçlar vermektedir [50].

$$\tan(\beta) = \left(\frac{1}{2}\right)\tan(\alpha) \quad (1.1)$$

$$(\beta) = (\alpha) - \arcsin\left[\frac{1-\cos(\alpha)}{2}\right]; \quad (1.2)$$

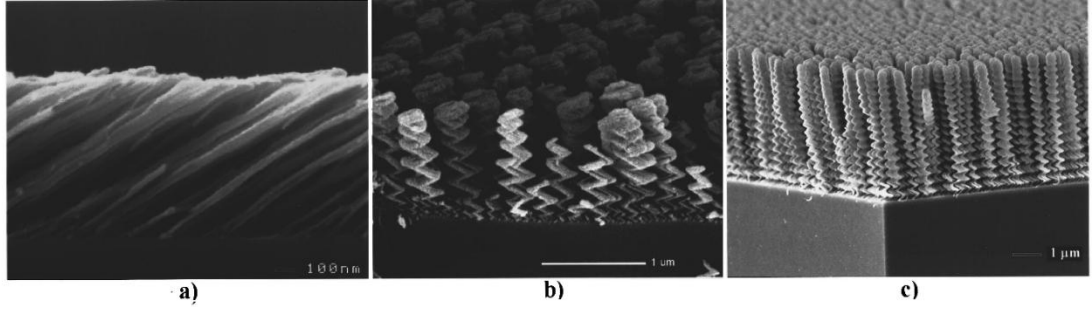
$\alpha$ : altlık açısı (buhar geliş açısı),  $\beta$ : kolonların açısı.



**Şekil 3.5** : Altlık normaline göre buhar geliş açısı ve oluşan film kolon açısının şematik gösterimi [50].

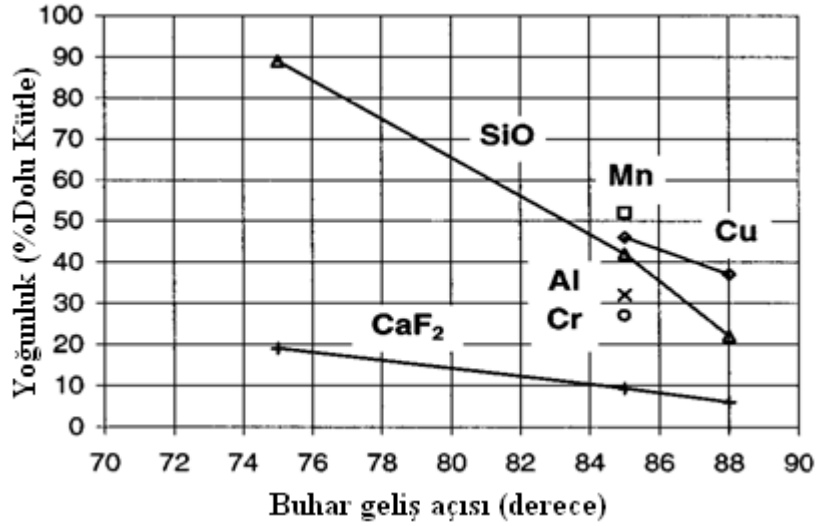
- Altlığın dönüş hızı: Bunun kontrolü ile zigzag, C-S şekilli gibi hemen hemen her türlü 2 boyutlu morfolojiler elde edilebilir. Altlığın hareketi gerçekleştiği zaman, kolonların büyümesi buhar kaynağının pozisyonunu takip eder. Böylece morfoloji istenen şekilde geliştirilebilir.

Şekil 3.6'da Robbie ve Brett'in yaptığı çalışmada (a)'da altlık hareketsiz, altlık açısı 85° ile elde edilen eğik kolonsal yapılar; (b)'de altlık aynı açıda fakat eşit zaman aralıklarında 180° altlık döndürülerek eş zamanlı biriktirme yapılarak elde edilen zigzag yapılar, (c)'de ise altlık aynı açı değerinde ve sürekli olarak belirli bir hızda döndürüldüğünde elde edilen burgulu yapılar gösterilmektedir.



**Şekil 3.6 :** Sabit altlık açısında, farklı altlık hareketlerinde elde edilen yapılar; a) Eğik kolonsal, b) Zig-zag, c) Burgulu morfolojiler [51].

- Biriktirme hızı: Bu parametrenin önemli noktası; altlığa gelen atom buharının zamana göre geliş miktarı sabit bir değerde tutulduğunda şekilli filmin oluşumunu etkileyen parametrelerden biri azalmış ve kontrol kolaylaşmış olur. Biriktirme hızı sabit olduğunda, her bir çevrimde altlığa eşit miktarda atom buharı gelmesiyle filmin morfolojisi kontrol edilebilir. Bir çalışmada, biriktirme hızı arttırıldığı zaman oluşan adacıklar arası ortalama mesafe ile adacıklar üzerinde ikinci katmanın çekirdeklenmesi için gerekli kritik çapın azaldığı belirlenmiştir [22].
- Malzemenin cinsi: Malzemenin ergime sıcaklığı ile adatom mobilitesi arasında ters bir orantı vardır. Ergime sıcaklığı yüksek olan malzemelerin adatom mobilitesi yani atomistik boyutta hareketliliği düşük olur. Farklı kristal yapıları, sahip olduğu farklı adatom mobilitelerinden dolayı farklı büyüme hızı göstermektedirler. Şekil 3.7’de görüldüğü gibi Cu, Mn gibi düşük ergime sıcaklığına sahip malzemelerde, daha fazla adatom mobilitesi olduğundan daha yoğun filmler oluştuğu, daha düşük adatom mobilitesine sahip  $\text{CaF}_2$  ise aynı geliş açısında daha az yoğun, boşluklu bir yapının oluştuğu gözlenmiştir [22, 51].



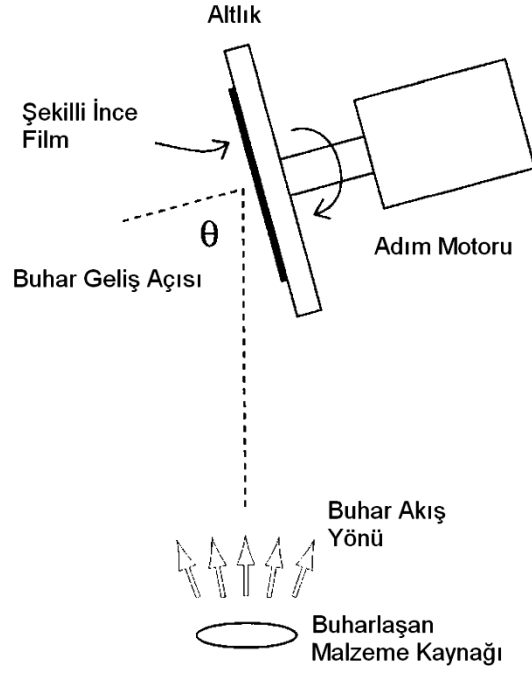
**Şekil 3.7** : Bazı malzemeler için buhar geliş açısının fonksiyonu olarak film yoğunluğu [51].

- Yüzey topografyası: Eğer şekilli film önceden yükseltelerin oluşturulduğu bir yüzeyde biriktirilirse, bu yükselteler ve onların gölgeleri oluşacak filmi periyodik olarak çekirdeklenmeye zorlar ve düzenli bir film yapısı oluşmasını sağlar. Bu sanal çekirdeklenme merkezleri oluşturulmazsa düz yüzey üzerinde çekirdeklenme rasgele şekilde olur ve oluşan film yapısı da sanal çekirdeklenme ile biriktirilene göre daha düzensiz olur [22].

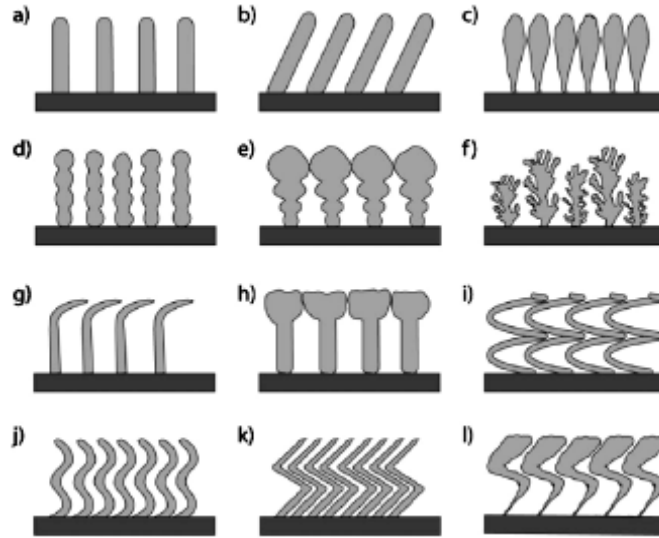
### 3.2 Eğik Açılı Biriktirme Yöntemi

Eğik açılı biriktirme yöntemi (GLAD) ile Şekil 3.3'de şematize edildiği gibi, altlık açısı sebebiyle altlığa gelen buhar atomlarının birikme açısına ve adım motorunun hareketine bağlı olarak altlık üzerinde biriken film farklı morfolojilere sahip şekilli film olarak elde edilir [51]. Şekil 3.8'de gösterilmeyen bir 2. adım motoru da altlığın açısını değiştirmek için kullanılabilir.

Eğik açıyla film biriktirme yöntemi, termal buharlaştırma, sıçratma ve elektron demeti buharlaştırma veya diğer ince film biriktirme yöntemlerinde uygulanabilir. Bu yöntem ile şekil 3.9'da şematize edilen ve altlığın dönüş hızı ile atom buharının geliş açısına bağlı olarak bir çok şekilde film büyütülebilmektedir [22].



Şekil 3.8 : Eğik açılı biriktirme yöntemi şematigi [51].



Şekil 3.9 : GLAD yöntemi ile üretilebilen çeşitli nano boyutlu yapıların şematik gösterimi: a) Düz kolonlar, b) Eğik kolonlar, c), d), e) Çeşitli çaplarda sütunlar, f) Dallanmış yapılar, g), h) Başlıklı kolonlar, i) Sarmal yapı, j) Dalgalı kolonlar, k) Zig-zag yapı, l) Değişen çaplarda zig-zag yapılar [52].

### 3.3 Şekilli İnce Filmlerin Üretim Yöntemleri

Şekilli ince filmler, eğik açılı biriktirme yönteminin uygulanabildiği her üretim yöntemiyle biriktirilebilirler [22]. Üretim yönteminin seçimi ise, istenilen film morfolojisine, kullanılan malzemeye, istenilen özelliklere ve filmin uygulama alanına bağlı olarak yapılır. Genellikle fiziksel buhar biriktirme yöntemleriyle şekilli filmler biriktirilir. Temel olarak kullanılan fiziksel buhar biriktirme yöntemleri ise şöyledir [20]:

- Termal buharlaştırma
- Sıçratma ve
- Bombardımanla genişletilmiş buharlaştırma

**Çizelge 3.1 :** Şekilli ince film biriktirmede kullanılan fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinin karakteristik özellikleri. Buhar akışındaki enerji, tek bir partikülün hedef yüzeyine çarpmadan hemen önceki enerjisidir [20].

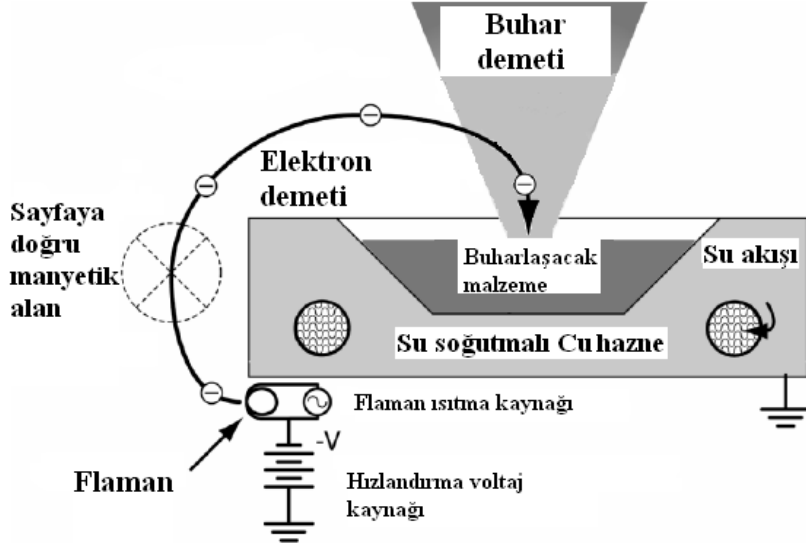
| Biriktirme Yöntemi                             | Kaplama Basıncı       | $d_{s-s}$ (mm) | Buhar Akışı                      |             | Bombardıman Akışı                |             |
|--|-----------------------|----------------|----------------------------------|-------------|----------------------------------|-------------|
|  |                       |                | Yönlendirme                      | Enerji (eV) | Yönlendirme                      | Enerji (eV) |
| <u>Termal Buharlaştırma</u>                    |                       |                |                                  |             |                                  |             |
| <i>Sıcak filaman</i>                           | $10^{-6}$ - $10^{-2}$ | 1500-150       | Var                              | <1          | -                                | -           |
| <i>Elektron Demeti</i>                         | $10^{-6}$ - $10^{-2}$ | 1500-150       | Var                              | <1          | -                                | -           |
| <u>Bombardıman-Genişletilmiş Buharlaştırma</u> |                       |                |                                  |             |                                  |             |
| <i>İyon kaplama</i>                            | $10^{-4}$ - $10^{-1}$ | 1500-300       | Var                              | <1          | Var                              | Değişken    |
| <i>Aktive Reaktif Buharlaştırma</i>            | $10^{-5}$ - $10^{-3}$ | 1500-500       | Var                              | <1          | Yok                              | Düşük       |
| <i>Düşük Voltajlı İyon Kaplama</i>             | $10^{-4}$ - $10^{-3}$ | 1500-500       | Var                              | <1          | Var                              | Değişken    |
| <u>Ark</u>                                     | $10^{-5}$ - $10^{-3}$ | 1500-500       | Mümkün                           | 10-100      | Mümkün                           | 10-100      |
| <u>Sıçratma Yöntemleri</u>                     | $10^{-4}$ - $10^{-1}$ | 500-50         | Yok                              | 01.May      | Mümkün                           | Değişken    |
| <u>İyon Demeti Yöntemleri</u>                  | $10^{-5}$ - $10^{-4}$ | 1500-100       | Var (İyon demeti sıçratma hariç) | Değişken    | Var (İyon demeti sıçratma hariç) | Değişken    |

Filmlerin kaplama sırasında ortam basınç değerleri;  $10^{-6} - 10^{-2}$  Torr civarındadır. Şimdiye kadar yapılan çalışmaların çoğunda şekilli filmler termal buharlaştırma yöntemleriyle kaplanmıştır, yalnızca bir kaçında sıçratma ve darbeli lazer biriktirme yöntemleri kullanılmıştır. Buhar akışı, anizotropiyi kontrol edebilmek için kısmen veya tamamen yönlendirilmiş olabilir. Buhar kaynağı ile altlık arası mesafe ( $d_{s-s}$ ) ise 25mm ile 1000mm arasında değişmektedir. Çizelge 3.1'de kullanılan yöntemlerle ilgili genel bilgi verilmektedir. Bu tez kapsamında ise deneysel çalışmalarda kullanılan elektron demeti buharlaştırma yöntemi daha detaylı olarak açıklanmaktadır.

### **3.3.1 Elektron Demeti Buharlaştırma Yöntemi**

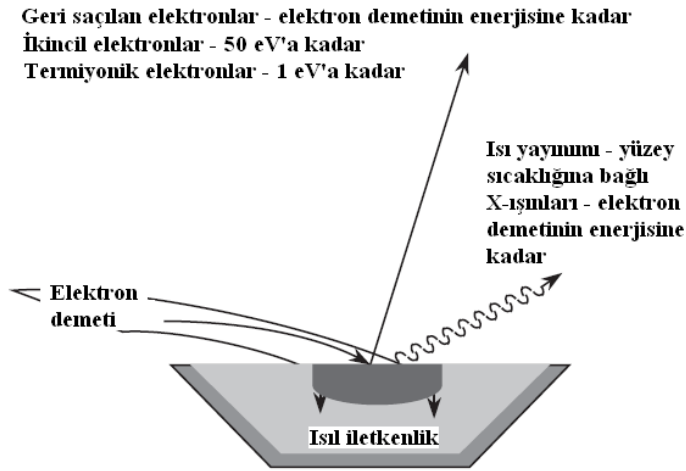
Her zaman yüksek ergime sıcaklığına sahip, özellikle seramikler gibi iletken olmayan, malzemelerin rezistif veya termal yöntemlerle buharlaştırılmasında zorluklar olmuştur. Elektron demeti buharlaştırma yöntemi ise bu sorunun üstesinden gelen, ayrıca diğer yöntemlerde pota ve ısıtıcılardan kaynaklanan safsızlıkları da ortadan kaldıran bir üretim yöntemidir [18, 19].

Elektron demeti buharlaştırmada, bir flamanın uygulanan yüksek potansiyel fark ve akım değerleri ile flamanın yüksek sıcaklığa ısıtılır. Bu yüksek sıcaklıkta, flamandan elektron salınımı gerçekleşir. Açığa çıkan bu elektronlar ivmelendirilir, ardından manyetik alan yardımıyla yönlendirilerek pota içindeki sarf malzeme üzerine düşürülür (Şekil 3.10). Bu yüksek enerjili elektron bombardımanı sayesinde pota içindeki sarf malzemesi ısınarak ergir ve buharlaşır veya direk süblimleşir. Buharlaşan malzeme, potanın üstünde bulunan altlık malzeme üzerine birikir [19].



**Şekil 3.10 :** Elektron demeti buharlaştırma yönteminin şematığı [34].

Filamana uygulanan potansiyel farkı 4-20 kV arasındadır, ayrıca manyetik alan uygulamasıyla da elektron demetinin yönü farklı açılarda (en fazla 270°:flamanın, potanın tam altında olması durumu) saptırılarak buharlaştırılacak malzeme üzerine odaklanabilir. Kullanılan flaman genellikle tungsten flamandır. Yüksek sıcaklıklarda, belirli bir süre kullanımdan sonra tanelerde gerçekleşen büyüme ve flamanın hata yapma olasılığının azaltılması için tungsten flamanlar toryum ile katkılanabilir [18, 19]. Elektron demeti malzeme yüzeyine çarptığında sadece ısıya neden olmaz, aynı zamanda X-ışınları, ikincil, geri saçılan ve termiyonik elektronların çıkışına da neden olur. Şekil 3.11’de elektron demeti sarf malzemeye geldiğinde gerçekleşen etkileşimler şematize edilmiştir.



**Şekil 3.11 :** Elektron demeti ile kaynak malzeme arasındaki etkileşimlerin şematik gösterimi [19].



### 3.4 Şekilli İnce Filmlerin Uygulama Alanları

Genel anlamda kullanım alanları gruplandırıldığında; optik, kimyasal, elektronik ve biyolojik olarak 4'e ayrılabilir [47]. Düz ince filmler, homojen ve anizotropik bir sürekliliğe sahipken; şekilli ince filmler ise tek yönlü homojen olmayan, anizotropik bir sürekliliğe sahiptir. Boşluklu olmaları nedeniyle, temel özellikleri; yapılarına i) akışkanlar yayındığında veya ii) polimerler, inorganik katılar, sıvı kristaller vs. girdiğinde homojen olmayan bir şekilde değişir. Bunun sonucunda genel olarak;

- Biyolojik, kimyasal veya nükleer manada akışkanlar için *optik sensörlerde*,
- Elektronik devrelerle çift olabilen *optik devrelerde*,
- Çok katmanlı elektronik çiplerdeki *çok düşük geçirgenliğe sahip bariyerlerde*,
- *Biyomedikal aygıtlarda* ve
- Belli bir amaca yönelik olan *reaktörlerde* kullanılabilirler [47].

Birçok farklı katmandan oluşan ve geniş bir tasarım alanına sahip olan, geleneksel kristal optik uygulamaları ile elde edilemeyecek kompakt aygıtlar üretilebilir. Dendritik yapıdaki filmler güneş pilleri uygulamalarında, boşluklu yapıdaki filmler gaz sensörü ve fotokatalist olarak, optik cihaz uygulamalarında kullanılabilir. Özellikle  $TiO_2$  filmleri optik cihazlar için çok uygundur.  $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$  güneş pilleri için uygun malzeme olarak görülmektedir. Kimyasal sensör uygulamalarında, yüksek boşluk oranına göre, akışkanlar ŞİF yapısına kolayca girebilir ve tüm temel özellikleri değiştirir. Bu değişimler çeşitli optik özellikleri de etkiler ve bunlar görüntülenerek optik sensör olarak kullanılabilirler [47, 48].

Yüksek boşluk oranı ve geniş yüzey alanı özellikleri ŞİF'i kimyasal uygulamalar için aday yapar. Özellikle gaz sensörü uygulamaları açısından yüksek oranda boşluğa ve geniş yüzey alanına sahip olmaları önemlerini artırır. Optik uygulamaları yanında,  $TiO_2$  şekilli ince film, çok fazla çalışılan (Weinberger ve Garber, 1995; Suzuki ve ark., 2001) ve hem gaz hem sıvı faz reaktanlar için geliştirilen bir fotokatalitik malzemedir [47].

Biyo teknolojide kullanımları ise; mikro kanallar, moleküler biyoloji alanında genetik malzemeler ve proteinlerin ayrıştırılması ve belirlenmesi gibidir. Örneğin;

yüzey alanını artırdığı için mikro kanalların şekilli filmler ile kaplanması (Harris ve ark., 2000) buna örnek bir kullanım alanıdır [18]. Yüksek yüzey alanına sahip olan mikro kanallarda filtreleme ve birbirinden ayırma işlemlerinden daha hızlı cevap alınır [48].

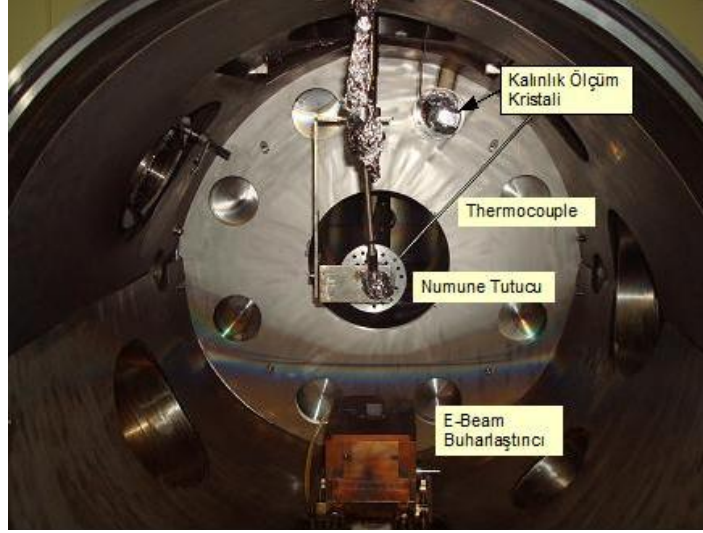
GLAD yöntemiyle kontrol edilebilen morfolojiye sahip olan ince filmlerde boşluklu inorganik yapıya sahip olanlar; üç boyutlu fotonik bant boşluklu kristaller, nem sensörleri, optoelektronik aletlerde kullanılabilirler. GLAD yöntemiyle üretilen ince filmlerin diğer uygulama alanları ise optik polarizörler, yüksek çiftkırımlı iki eksenli filmler, manyetik depolama araçları ve aktüatörlerdir [48].

#### **4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

Bu çalışmanın amacı elektron demeti buharlaştırma yöntemi ile iki seri halinde kaplanan düz ve eğik açılı galyum oksit ( $Ga_2O_3$ ) ince filmlerin özelliklerinin incelenmesidir. Çalışmada öncelikle elektron demeti buharlaştırma yöntemiyle biriktirilen  $Ga_2O_3$  düz ve şekilli ince filmlerin optimizasyonu yapılmıştır. Faz karakterizasyonu kaplama sonrası ve ısıtma işlemi sonrası olacak şekilde 2 kademede yapılmıştır. Ardından ince filmler, altlık malzeme üzerine kaplanan elektrot yapısının üzerine biriktirilmiştir. Son olarak ise, üretilen sensör yapısının fotoiletkenlik özellikleri incelenmiştir.

##### **4.1 Galyum Oksit İnce Filmlerin Üretimi ve Optimizasyonu**

Sensör yapısı elde edilmeden önce, algılama katmanında kullanılacak olan  $Ga_2O_3$  ince filmler biriktirilip, film özellikleri optimize edilmiştir. Bunun için öncelikle  $Ga_2O_3$  düz ince filmler silisyum ve oksit katmanına sahip silisyum altlık malzemeler üzerine biriktirilmiştir. Biriktirilen ince filmlerin faz ve yüzey özelliklerinin analizleri yapılmıştır. Faz analizi için XRD; yüzey özelliklerinin analizi için SEM yöntemi kullanılmıştır. Yapılan faz analizi ile filmlerin amorf yapıda olduğu belirlenmiş ve kristal yapının elde edilebilmesi için tavlama işlemleri gerçekleştirilmiştir.  $Ga_2O_3$  ince filmler, Şekil 4.1’de kaplama odasının resmi verilen elektron demeti buharlaştırma sisteminde elde edilmiştir.



Şekil 4.1 : Elektron demeti buharlaştırma sistemi.

#### 4.1.1 Düz $Ga_2O_3$ ince filmlerin üretimi

Şekil 4.1’de verilen kaplama odasında bulunan e-beam buharlaştırıcı kısmına grafit pota içinde toz  $\beta-Ga_2O_3$  malzeme koyulduktan sonra, numune tutucu potaya paralel olacak şekilde yerleştirilmiştir. Flamanı uygulanan hızlandırma voltajı ve emisyon akımı ile elektronların çıkışı sağlanır. Elektronlar, manyetik alan yardımıyla pota üzerine düşürülerek pota içindeki malzemenin buharlaşması ile düz  $Ga_2O_3$  ince filmler biriktirilmiştir. Biriktirilen ince filmlerin kaplama parametreleri, Çizelge 4.1’de verilmektedir.

**Çizelge 4.1** : Galyum oksit düz filmlerin elektron demeti buharlaştırma sistemi kaplama parametreleri.

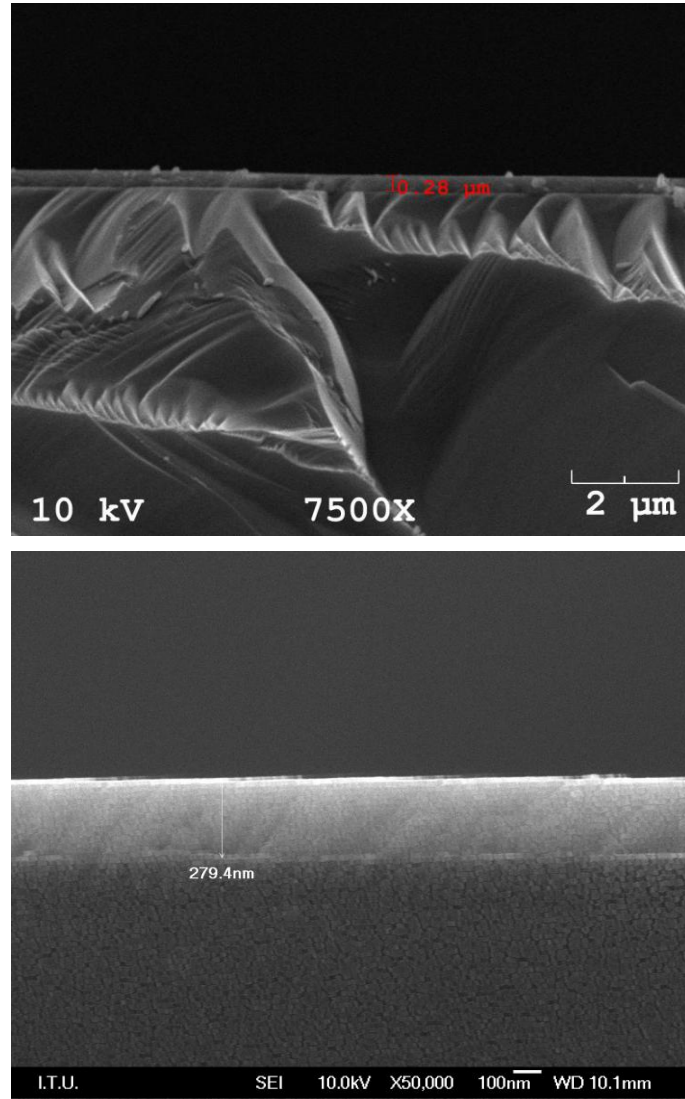
| E-demeti sistemi kaplama parametreleri | Değer                                    |
|--|--|
| Basınç                                 | $1 \times 10^{-3} - 9 \times 10^{-4}$ Pa |
| Numune-pota mesafesi                   | 150 mm                                   |
| Pota malzemesi                         | Grafit                                   |
| Buharlaştırılan malzeme                | $\beta-Ga_2O_3$ (toz, %99,99)            |
| Hızlandırma voltajı                    | 10 kV                                    |
| Elektron emisyon akımı                 | 0,007-0,012 A                            |
| Buharlaşma hızı                        | 2,5-4 Å/sn                               |
| Kaplama süresi                         | 10-12 dk.                                |

İki deney seti halinde (Si altlık ve oksit katmanına sahip Si altlık üzerine) yapılan kaplamaların kalınlıkları yaklaşık aynı değerlerde olmuştur. Buharlaşma hızı, kaplama kalınlığı ve kaplama süresi parametreleri kristal monitörü sistemi ile kontrol

edilmiştir. Daha sonra ise SEM'den alınan kesit görüntüleri ile kaplama kalınlıkları kesin olarak belirlenmiştir. Kaplamaların XRD analizi kaplama sonrası ve ısıl işlem sonrası olmak üzere iki şekilde uygulanmıştır.

#### 4.1.1.1 SEM analizi

Kaplamaların taramalı elektron mikroskobundan alınan kesit görüntülerinden kalınlıkları belirlenmiştir. Şekil 4.2'de yaklaşık 280nm kalınlığa sahip kaplamaların elde edildiği görülmektedir.

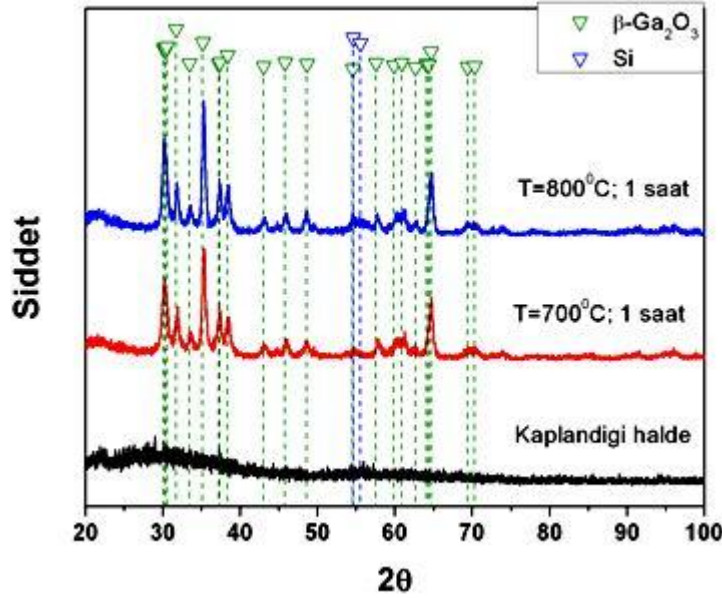


Şekil 4.2 : Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> düz ince filmlerin SEM kesit görüntüleri.

#### 4.1.1.2 XRD analizi ve ısı işlemler

Kaplanan düz ince filmlerin XRD analizleri sonucunda amorf yapıda oldukları belirlenmiştir (Şekil 4.3). Amorf yapının, kristal yapıya dönüşmesi için tavlama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Silisyum altlık üzerine kaplanan ince filmler, ilk olarak 10°C/dk ısıtma hızı ile 700 ve 800°C sıcaklıklarda 1 saat süreyle tavlannmıştır.

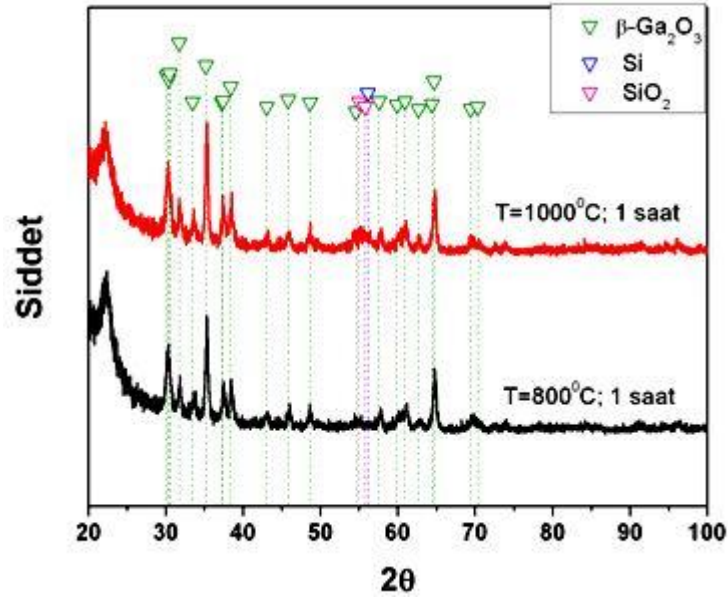
Tavlamaların sonucunda, kimyasal ve ısıl olarak en kararlı faz olan  $\beta$  kristal yapısının elde edildiği XRD analizi ile belirlenmiştir. Şekil 4.3’de amorf ve kristalin yapıdaki  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  yapılarının XRD grafikleri verilmektedir. Grafikte görüldüğü üzere tavlama sıcaklığının artması ile elde edilen kristal fazında bir değişiklik olmamış fakat elde edilen fazın pik şiddetinin arttığı ve bazı piklerin belirginleştiği görülmektedir.



Şekil 4.3 : Kaplandığı halde, 700 ve 800°C’da 1 saat tavlannmış  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  düz ince filmlerin XRD grafikleri.

Literatür çalışmalarında, genellikle 800-1000°C sıcaklık civarında atmosfer koşullarında, oksijen gazı altında ise 600°C üzerinde tavlama yapıldığında amorf yapının,  $\beta$  fazına dönüştüğü görülmektedir [1, 11, 12, 14, 40, 46]. İkinci deney setinde kaplanan düz ince filmlere (oksit katmanına sahip silisyum altlık üzerine) ise 800 ve 1000°C sıcaklıklarda tavlama işlemleri uygulanmıştır. Isıl işlemler 1 saat süre ile yapılmıştır. Tavlanan filmlerin XRD analiz grafikleri Şekil 4.4’de verilmektedir.  $\beta$  fazının ve daha önce yapılan tavlama işlemleri ile aynı piklerin elde edildiği

görülmektedir. Kristalleşmenin 1000°C civarında en iyi şekilde olduğu pik şiddetleri ile ilişkilendirilerek yorumlanmıştır.



Şekil 4.4 : 800 ve 1000°C’da 1 saat tavllanmış düz ince Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmlerin XRD grafikleri.

#### 4.1.2 Eğik açılı Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince filmlerin üretimi

Düz filmlerin optimizasyonunun ardından eğik açılı ince filmler kaplanmıştır. Eğik açılı ince filmlerin kaplanmasında yüzeye yapışmanın sağlanması için öncelikle düz film kaplanmış, ardından düz film üzerine eğik açılı filmler biriktirilmiştir. Çizelge 4.2’de üretilen eğik açılı ince filmlerin kaplama parametreleri verilmektedir.

Çizelge 4.2 : Eğik açılı Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince filmlerin kaplama parametreleri.

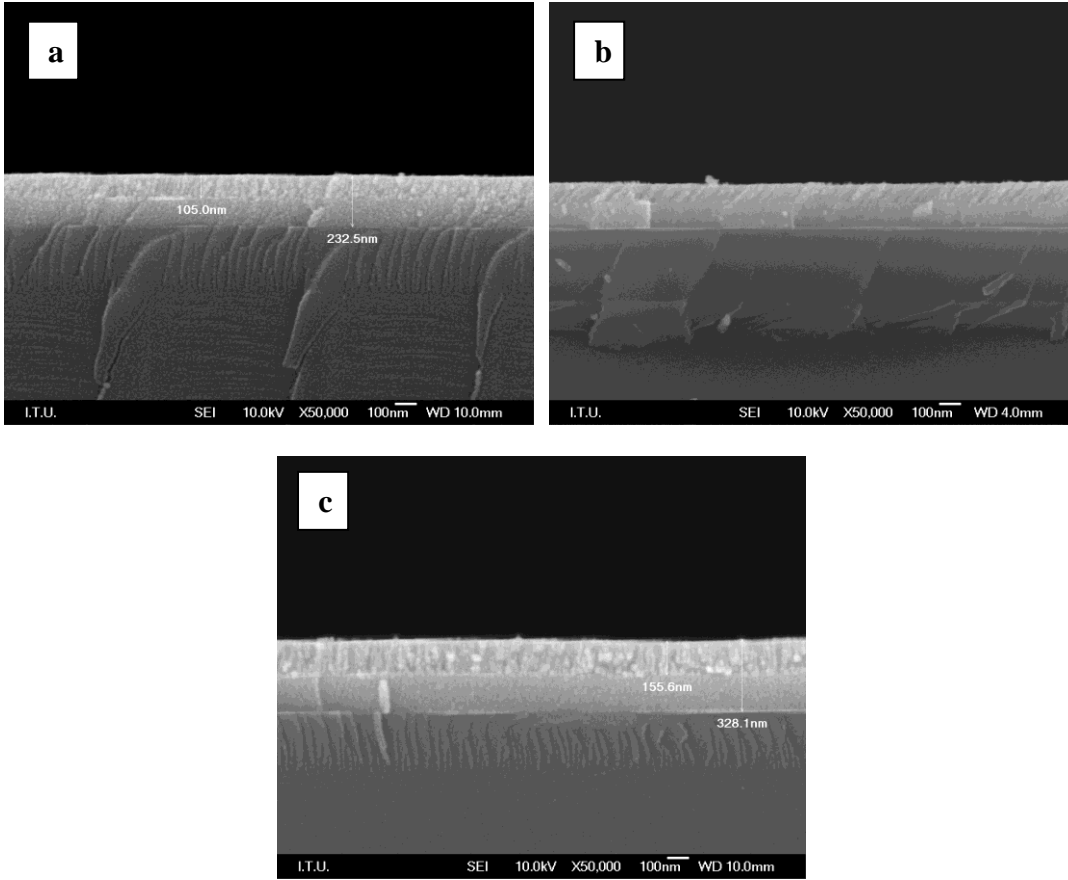
| E-demeti buharlaştırma kaplama parametreleri | Değer                            |
|--|----------------------------------|
| Basınç                                       | 9x10 <sup>-4</sup>               |
| Numune-pota mesafesi                         | 150 mm                           |
| Pota malzemesi                               | Grafit                           |
| Buharlaştırılan malzeme                      | β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| Hızlandırma voltajı                          | 10 kV                            |
| Buharlaşma hızı                              | 4 Å/sn                           |
| Elektron emisyon akımı                       | 0,007-0,012 A                    |
| Altlık açısı                                 | 75°, 80°, 85°                    |

Kaplamalar Şekil 4.1’de verilen kaplama odasında, vakum ortamında yapılmıştır. İlk olarak numune tutucu potaya paralel olarak yerleştirilerek düz film tabakası oluşturulmuş, daha sonra numune tutucu 75, 80 ve 85°’lik açılarla yerleştirilerek eğik

açılı filmler kaplanmıştır. Kaplamalar oksit katmanına sahip silisyum altlık malzeme üzerine yapılmıştır. Eğik açılı filmlerin kaplama kalınlıkları, kristal monitörüne buhar geniş açıyla gelmediği için yaklaşık olarak belirlenerek kontrol edilmiştir.

#### 4.1.2.1 SEM analizi

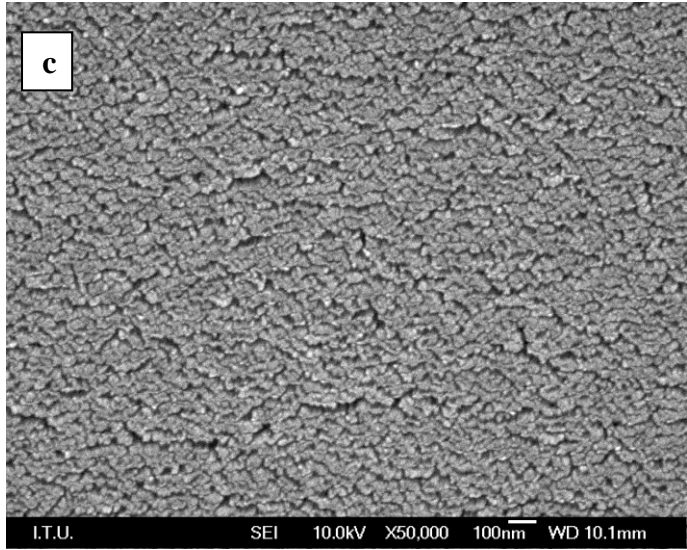
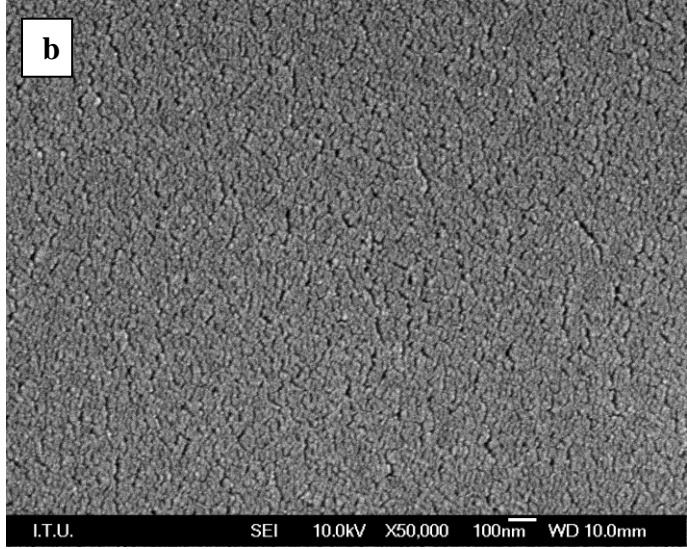
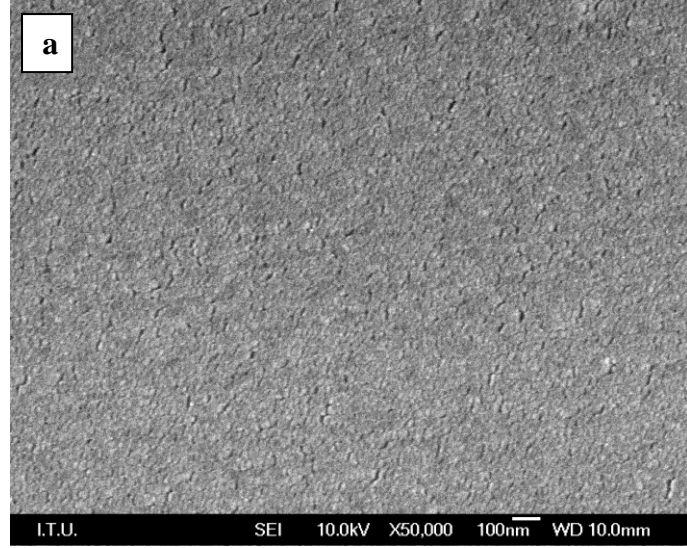
Yapılan kaplamaların kalınlıkları, SEM'den alınan kesit görüntüleri ile elde edilmiştir. Ayrıca yüzeyden alınan görüntüler ile kaplamaların boşluklu yapıları belirlenmiştir. Şekil 4.5'de elde edilen kaplamaların kesit görüntüleri verilmektedir.



**Şekil 4.5** : Altlık açısı: a) 75°, b) 80°, c) 85° olan eğik açılı Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince filmlerin SEM kesit görüntüleri.

Şekil 4.5 b'de 80° açı ile kaplanan eğik açılı filmin SEM kesit görüntüsünde, açılı kolonsal yapılar belirgin bir şekilde görülmektedir. Kaplama kalınlıklarına bakıldığında; düz film üzerine 100-150 nm arasında kalınlığa sahip eğik açılı filmlerin kaplandığı görülmektedir. Kaplamaların yüzey görüntüleri ise Şekil 4.6'da verilmektedir. Eğik açılı filmlerin yüzey görüntülerinde, açı arttıkça boşluk oranının arttığı ve daha geniş kolonların oluştuğu görülmektedir.

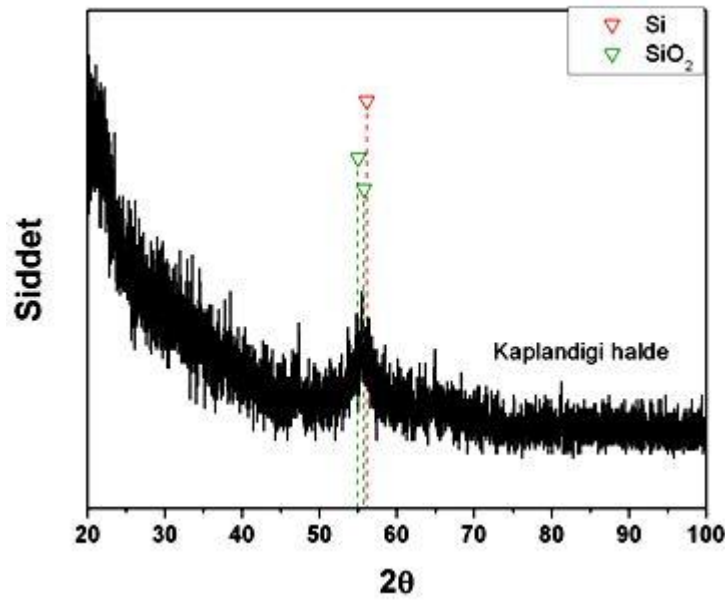




**Şekil 4.6 :** Altlık açısı: a) 75°, b) 80°, c) 85° olan eğik açılı  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ince filmlerin SEM yüzey görüntüleri.

#### 4.1.2.2 XRD analizi

Kaplanan eğik açılı filmlerin XRD analizi yapıldığında, düz filmlerde olduğu gibi amorf yapıların elde edildiği görülmüştür. Bu nedenle eğik açılı filmlere de ısıtma işlemi uygulanmıştır. Şekil 4.7’de kaplanan eğik açılı filmin XRD grafiği verilmektedir. Yapının amorf olduğu fakat 55-60° civarında geniş bir pik verdiği görülmektedir. Buradaki pik, altlık malzemedeki silisyum veya oksit katmanı olabileceği belirlenmiştir.



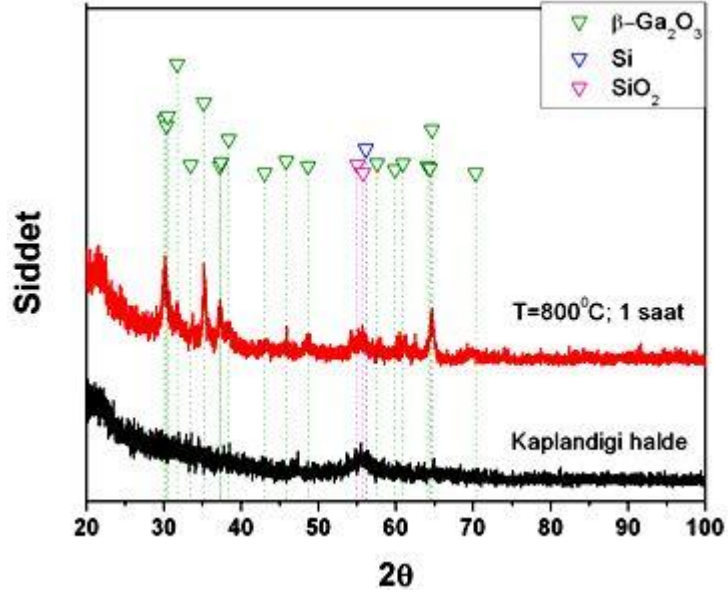
Şekil 4.7 : Kaplandığı haliyle eğik açılı  $Ga_2O_3$  ince filmin XRD grafiği.

#### 4.1.2.3 Isıl işlemler sonrası XRD ve SEM analizleri

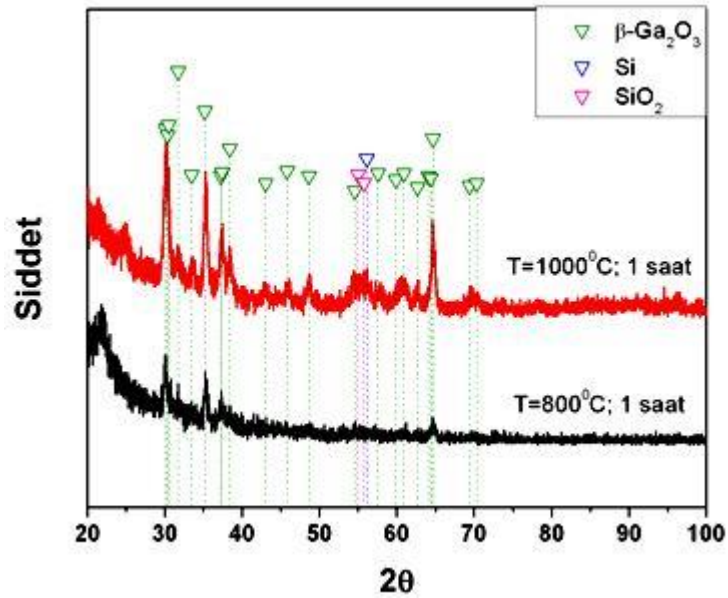
Elde edilen eğik açılı ince filmlerin, amorf yapıdan kristal yapıya dönüşmesi için tavlama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Tavlama işlemleri, literatürden edinilen bilgi çerçevesinde 2 farklı sıcaklık seçilerek yapılmıştır. 10°C/dk ısıtma hızı ile 800 ve 1000°C sıcaklıklarda 1 saat süre ile tavlama işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Daha önce düz filmlerde görüldüğü üzere, 700°C sıcaklık üzerinde  $\beta$  fazı elde edilmektedir. Sıcaklık değeri arttıkça kristalleşme oranının arttığı görülmüştür. Eğik açılı ince filmlere uygulanan tavlama işlemleri sonrasında da aynı sonuçlar gözlemlenmiştir. Şekil 4.8’de 80° eğik açılı ince filmin amorf yapıdan, 800°C sıcaklıkta tavlama sonrasında kristal yapıya geçtiği görülmektedir. Şekil 4.9’da ise 85° eğik açılı ince filmin 800 ve 1000°C sıcaklıklarda tavlama sonrasında elde edilen XRD grafikleri verilmektedir. 1000°C’da kristalleşmenin arttığı, pik şiddetlerinin

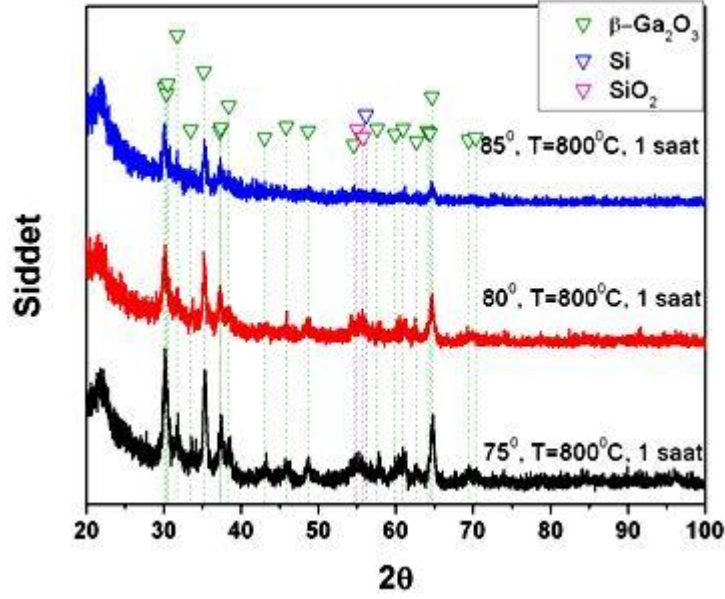
artmasından anlaşılabilir. Şekil 4.10'da eğik açılı filmlerin açısı arttıkça; boşluk oranlarının artması ve daha ince kolonların oluşması nedeniyle XRD grafiklerinde daha geniş pikler verdiği görülmektedir.



Şekil 4.8 : Kaplandığı halde ve 800°C 1 saat tavllanmış 80° eğik açılı Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince filmin XRD grafiği.



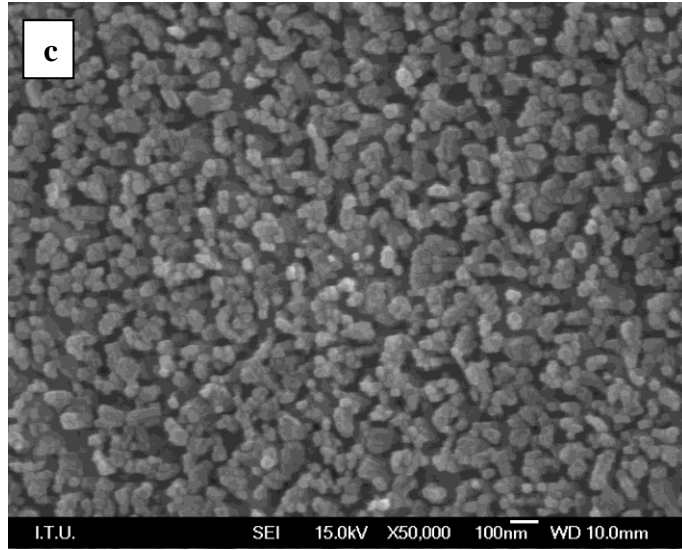
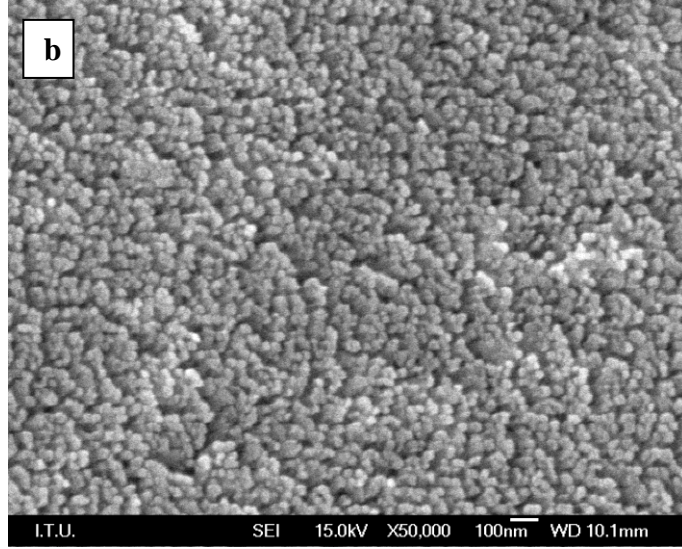
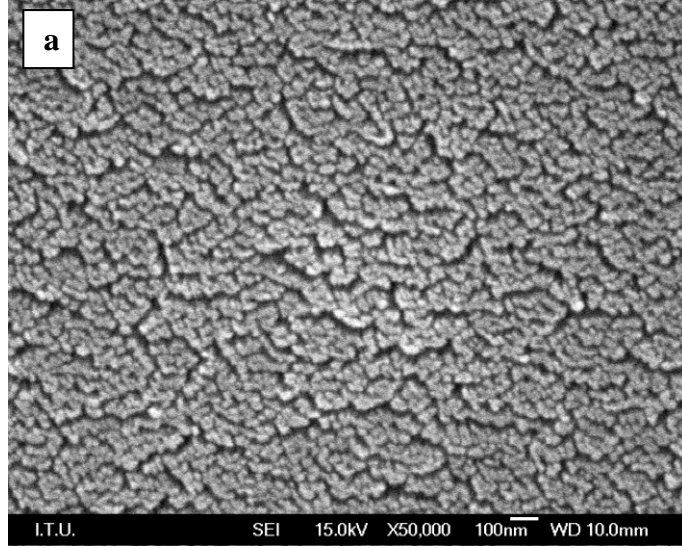
Şekil 4.9 : 800 ve 1000°C 1 saat tavllanmış 85° eğik açılı Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince filmin XRD grafiği.



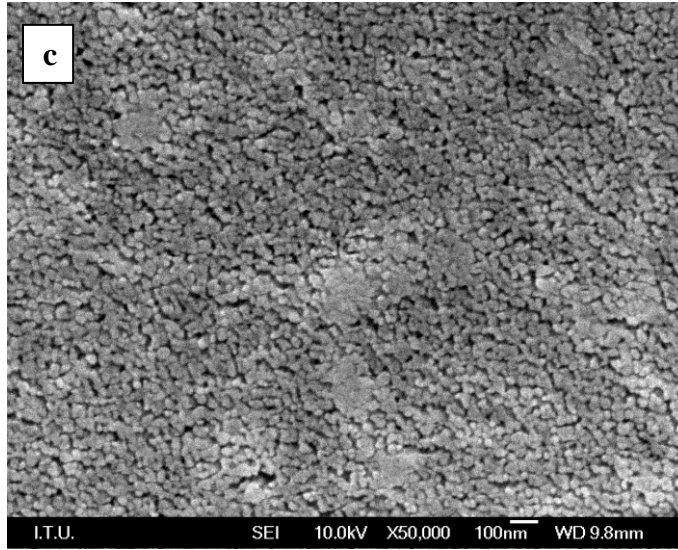
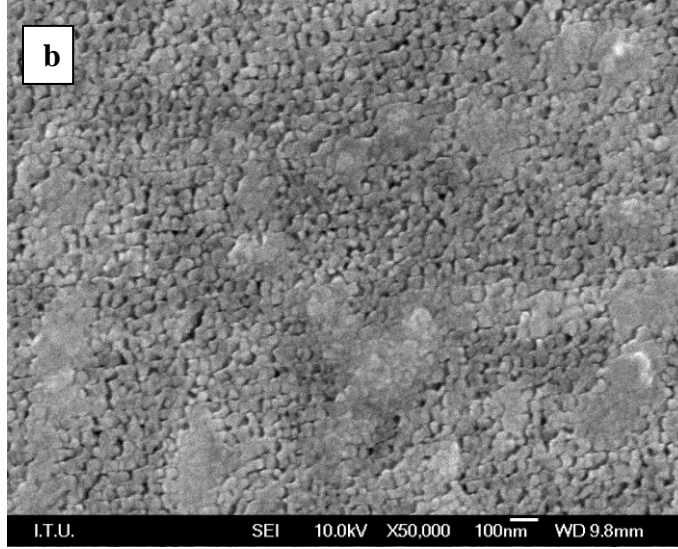
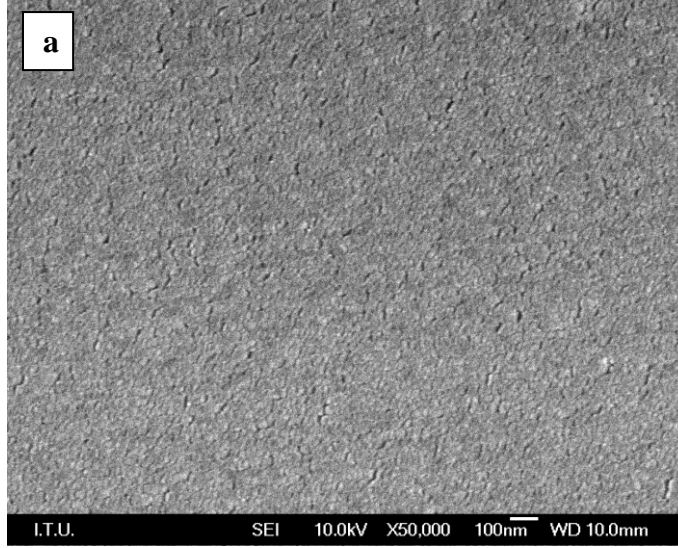
**Şekil 4.10** : 800°C 1 saat tavllanmış; 75, 80 ve 85° eğik açılı Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince filmlerin XRD grafiği.

Tavlama işlemlerinin ardından, eğik açılı filmlerin SEM yüzey görüntüleri alınmış ve değişimler gözlemlenmiştir. Şekil 4.11’de 85° eğik açılı, Şekil 4.12’de ise 75° eğik açılı Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince filmlerin kaplandıkları halde ve 800, 1000°C’da 1 saat tavllanmış yapılarının SEM yüzey görüntüleri verilmektedir.

Şekil 4.11’de eğik açılı filmin kolonlarının, tavlandıktan sonra bir araya gelerek daha geniş boşluklar oluşturduğu; tavlama sıcaklığının artmasıyla da kolonlardaki bir araya gelmenin arttığı ve boşlukların da büyüdüğü gözlemlenmektedir. Şekil 4.12’de ise 75° eğik açılı filmin kaplandığı haldeki yapısının kompakt film yapısına çok yakın olduğu, oluşan porozitelerin diğer filmlere göre çok ince yapıda oldukları görülmektedir. Fakat tavlama sonrasında kolonların bir araya gelmesi ile daha geniş boşlukların elde edildiği gözlemlenmiştir.



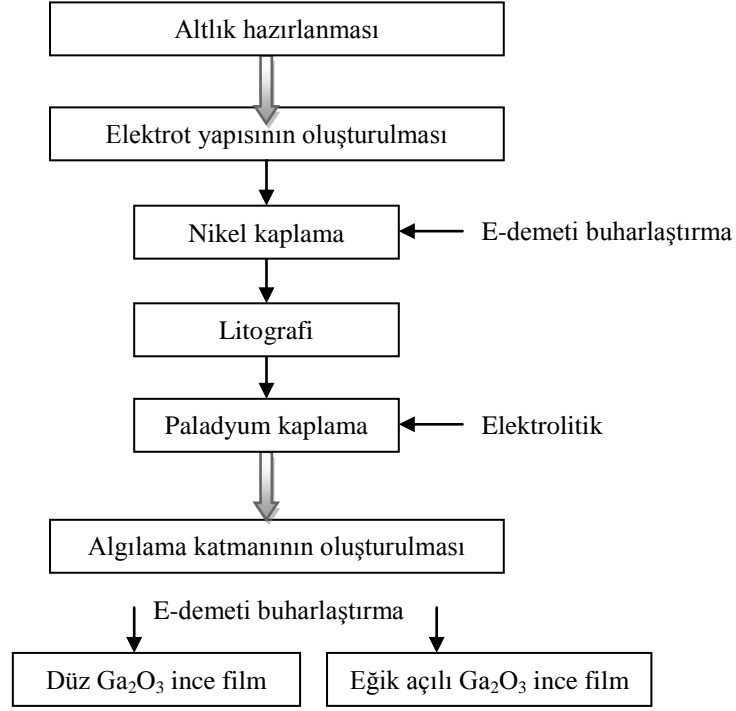
**Şekil 4.11** : 85° eğik açılı  $Ga_2O_3$  ince filmin SEM yüzey görüntüleri: a) kaplandığı halde, b) 800°C'da 1 saat tavllanmış, c) 1000°C'da 1 saat tavllanmış.



**Şekil 4.12** : 75° eğik açılı Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince film SEM yüzey görüntüleri: a) kaplandığı halde, b) 800°C'da 1 saat tavllanmış, c) 1000°C'da 1 saat tavllanmış.

## 4.2 Sensör Yapısının Oluşturulması

Sensör yapısının oluşturulabilmesi için öncelikle altlık malzeme hazırlanmış; altlık malzeme üzerine, iletkenlik ölçümünde kontakt alınacak elektrotlar, ardından ise ortamdaki değişime göre direnç değişimi gösteren algılayıcı katman kaplanmıştır. Şekil 4.13’de sensör yapısının oluşturulmasındaki deney akış şeması verilmektedir.



Şekil 4.13 : Sensör yapısının oluşturulması deney akış şeması

### 4.2.1 Altlık malzemenin hazırlanması

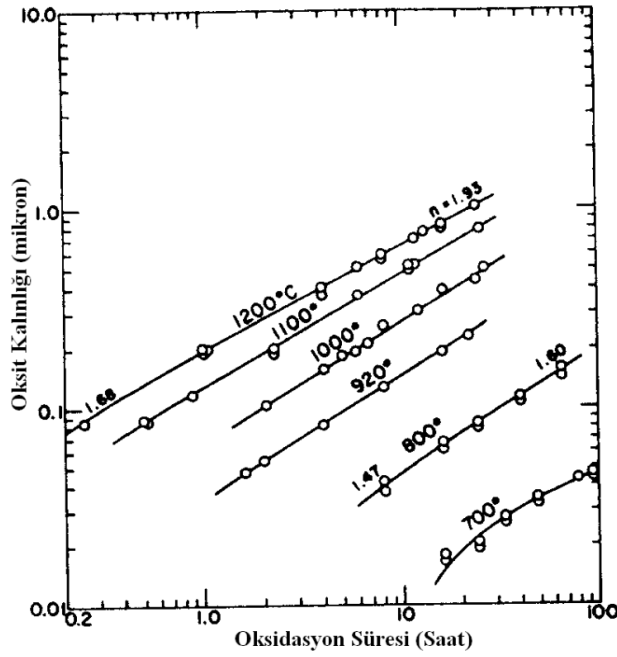
Silisyum altlığa, sensör yapısına uygulanacak direnç değişimi ölçümlerinde, ölçümlerin etkilenmemesi için ısıtma işlemi uygulanmıştır. Kuru ortamda yapılan oksitleme işlemi ile Si altlık üzerinde yalıtkan oksit katmanı oluşturulmuştur. Silisyum altlık, literatürden yapılan araştırma doğrultusunda, Şekil 4.15’deki grafikten belirlenen parametreler ile [53] 1100°C sıcaklıkta 1 saat süreyle tavlama işlemi uygulanmıştır.

Tavlama işlemi ilk olarak 20 ve 30°C/dk ısıtma hızıyla 1100°C sıcaklığa çıkılıp, 1 saat süre bekleme yapılarak gerçekleştirilmiştir. Fakat bu işlem sonrasında oksit kalınlığı açısından homojen olmayan bir tabaka elde edilmiştir. Bu nedenle ısıtma

hızı 5°C/dk olarak belirlenmiş ve 1100°C sıcaklıkta 1 saat tavlama yapılarak Şekil 4.14'de görülen homojen oksit tabakası elde edilmiştir.



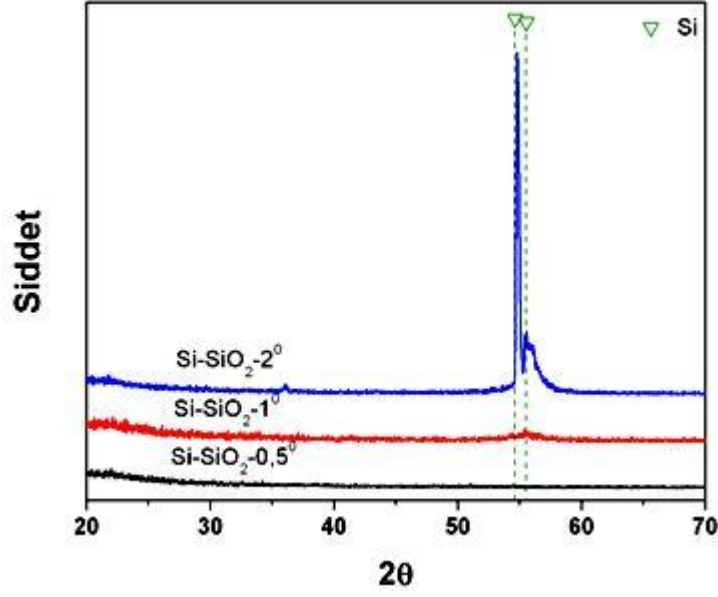
Şekil 4.14 : Silisyum altlık üzerindeki oksit katmanı.



Şekil 4.15 : Kuru ortamda, 1 atm basınçta silisyumun oksidasyon süresi ve sıcaklığına bağlı oksit kalınlığı grafiği [53].

Elde edilen oksit katmanının kalınlığının, Şekil 4.15'deki grafikten uygulanan parametrelere göre (1100°C, 1 saat) 125-150 nm arasında olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda elde edilen oksit katmanının renginden oksit kalınlığının, oksit kalınlığına göre renk değişiminin verildiği tablodan da ([http://www.htelabs.com/appnotes/sio2\\_color\\_chart\\_thermal\\_silicon\\_dioxide.htm](http://www.htelabs.com/appnotes/sio2_color_chart_thermal_silicon_dioxide.htm)) yaklaşık 125-150 nm arasında olduğu görülmüştür. Oksitin, XRD analizi 0,5° giriş açısı ile yapıldığında amorf yapıyı belirten grafik elde edilmiştir. Giriş açısı arttırılarak (1 ve 2°) yapılan XRD ölçümlerinde (Şekil 4.16) ise silisyum altlıktan kaynaklanan silisyum piki görülmüştür.

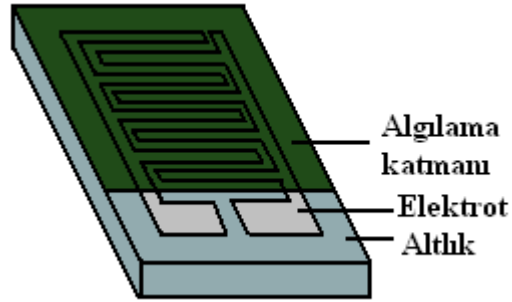




Şekil 4.16 : Oksit katmanın XRD grafiği.

#### 4.2.2 Elektrot yapısının oluşturulması

Literatürde yapılan araştırmalar sonucunda, iletkenlikteki değişimin ölçümü için gerekli olan elektrotların şekli belirlenmiştir. Şekil 4.17’de gösterilen yapıda elektrotların oluşturulması için 3 aşama izlenmiştir. Bunlar; nikel kaplama, litografi ve paladyum kaplamadır.



Şekil 4.17 : Sensör yapısı.

##### 4.2.2.1 Nikel kaplama

Nikel kaplamalar elektron demeti buharlaştırma yöntemiyle, ısıl işlemle oksitlenmiş silisyum altlık üzerine biriktirilmiştir. Kaplamalar yapılmadan önce altlık malzeme boyutlandırılmış ve yüzeyi temizlendikten sonra potaya paralel olacak şekilde yerleştirilerek kaplamalar yapılmıştır.

Yapılan deneylerde nikel kaplamaların, yüzeye iyi tutunmadığı ve yüzeyden attığı görülmüştür. Bu nedenle argon ile altlık yüzeyi temizleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Flamana uygulanan hızlandırma voltajı ve emisyon akımı ile flamandan elektron çıkışı gerçekleşmiş, kaplama odasına verilen argon gazı ile bu elektronların çarpışması sonucunda plazma oluşturularak argon iyonları ile yüzey temizleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda kaplamalar sırasında numune tutucu 400°C'a ısıtılmıştır. Ön işlemlerin uygulanması ile nikelin yüzeye daha iyi tutunduğu görülmüştür. Ön işlem parametre değerleri Çizelge 4.3'de verilmektedir. Ön işlemlerin ardından yapılan elektron demeti ile nikel kaplama parametreleri ise Çizelge 4.4'de verilmektedir.

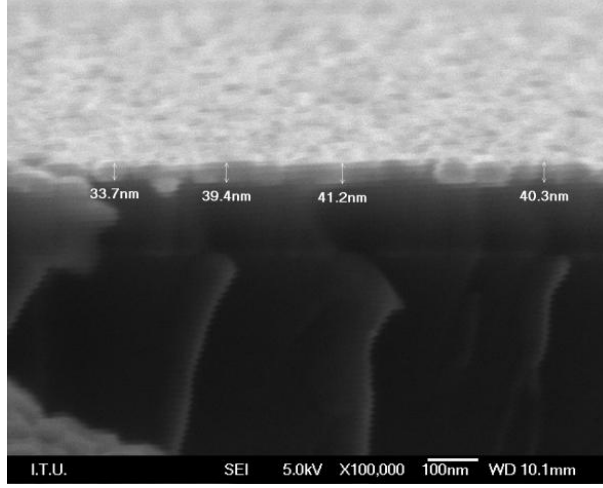
**Çizelge 4.3 :** Nikel kaplama ön işlem parametreleri.

| Argon ile yüzey temizleme | Değer  |
|---------------------------|--------|
| Basınç                    | 0,2 Pa |
| Hızlandırma voltajı       | 200 V  |
| Emisyon akımı             | 4 A    |
| Süre                      | 15 dk  |

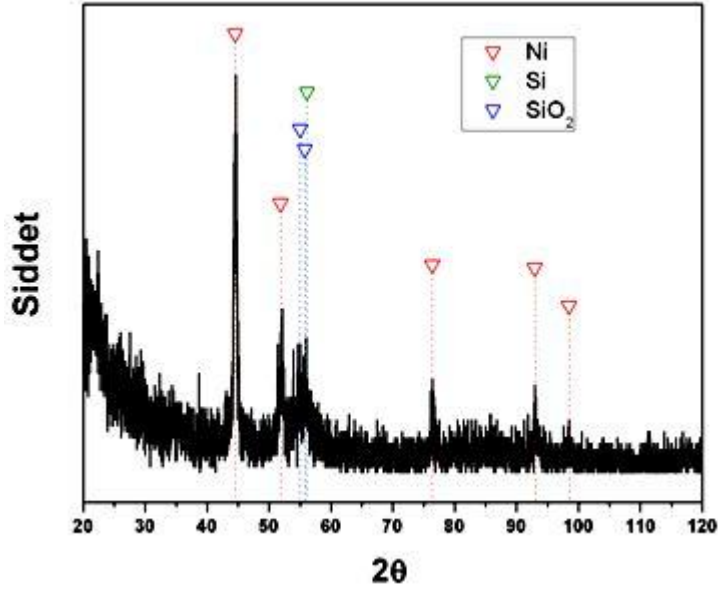
**Çizelge 4.4 :** Elektron demeti buharlaştırma ile nikel kaplama deney parametreleri.

| E-demeti sistemi kaplama parametreleri | Değer   |
|--|---|
| Basınç                                 | $\sim 9 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-3}$ Pa |
| Numune tutucu sıcaklığı                | 400°C   |
| Numune-pota mesafesi                   | 150 mm  |
| Hızlandırma voltajı                    | 10 kV   |
| Pota malzemesi                         | Grafit  |
| Buharlaştırılan malzeme                | Ni (%99 saflıkta)                             |
| Buharlaşma hızı                        | $\sim 2$ Å/sn                                 |
| Kaplama süresi                         | 10 ( $\pm 2$ ) dk                             |

Yapılan nikel kaplamaların kalınlık değerleri SEM'den alınan kesit görüntüsü ile belirlenmiştir. Şekil 4.18'de nikel kaplamanın SEM görüntüsü verilmektedir ve kaplamanın ortalama 40 nm kalınlığında olduğu görülmektedir. Şekil 4.19'da ise nikelin XRD grafiği verilmektedir. XRD grafiğinde nikel pikleri görülmektedir. Ayrıca 55° civarında altlık malzemedan olduğu daha önceden belirlenen silisyuma ait pik görülmektedir.



Şekil 4.18 : Nikel kaplama SEM kesit görüntüsü.



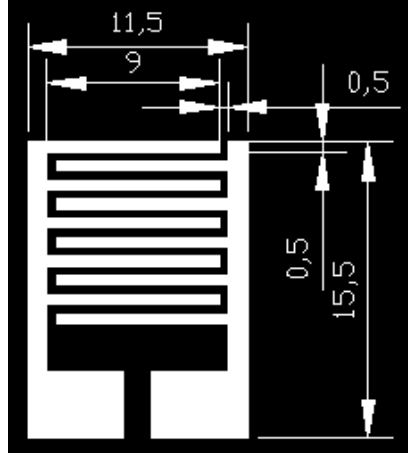
Şekil 4.19 : Nikel XRD grafiği.

#### 4.2.2.2 Litografi

Nikel kaplama üzerine elektrotların şeklini oluşturabilmek için litografi işlemi gerçekleştirilmiştir. Litografi işleminde ışığa duyarlı polimer olarak, baskılı devre hazırlamak için kullanılan “Pozitiv 20” uygulanmıştır.

Litografi işlemi, sprej uygulanırken ışığa duyarlı olması dolayısıyla sarı odada yapılmıştır. İlk olarak nikel kaplanan numunelere, sıcak plaka üzerinde pozitif 20 spreji uygulanmıştır. Sprej uygulandıktan sonra sıcak plakanın sıcaklığı 60°C’a, ~5°C/dk ısıtma hızı ile çıkarılmıştır. Numuneler, 60°C’da 15 dakika bekletilerek polimer kurutulmuştur.

Kurutma işleminin ardından ise numunelerin üzerine, aydınır kağıdı üzerine hazırlanan Şekil 4.20’de yapısı gösterilen pozitif maskeler yerleştirilerek pozlama işlemi yapılmıştır. Pozlama işlemi 60 watt beyaz floresan ışık altında, 5 dakika süreyle uygulanmıştır.



**Şekil 4.20 :** Pozlama işleminde kullanılan maske şekli (ölçülendirme mm’dir.).

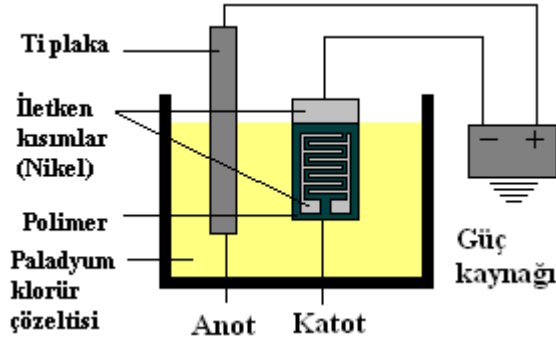
Pozlama işleminden sonra, %1 hacim oranında hazırlanan NaOH çözeltisi içerisinde ışık gören kısımların çözündürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Çözündürme işlemi polimer filmin kalınlığına bağlı olarak 1-2 dakika arasında yapılmıştır. 2 dakikadan uzun süre yapıldığında ışık görmeyen kısımların da çözünmeye başladığı gözlemlenmiştir. Tüm işlemler bittikten sonra, Şekil 4.20’de görülen beyaz kısımlardaki polimer çözünmüş, diğer kısımlarda ise polimer film kaplı şekilde numuneler elde edilmiştir.

#### **4.2.2.3 Paladyum kaplama**

Litografi uygulamasından sonra, elektrot yapısının hazırlanmasındaki son aşama olan elektrolitik yöntemle paladyum (Pd) kaplama uygulanmıştır. Burada amaç; litografi işleminde polimerin çözündüğü kısımlardaki nikel kaplamaların üzerine paladyum katmanı biriktirmektir. Şekil 4.21’de şematize edilen elektrolitik hücre sistemi kullanılmıştır. Çizelge 4.5’de ise deney parametreleri verilmektedir. Elektrolitik kaplama öncesinde numune yüzeyi, saf su ile temizlenip, ardından hızlı bir şekilde kurutma yapılarak toz ve kirden arındırılmıştır. Kaplamada anot olarak titanyum plaka kullanılmıştır.

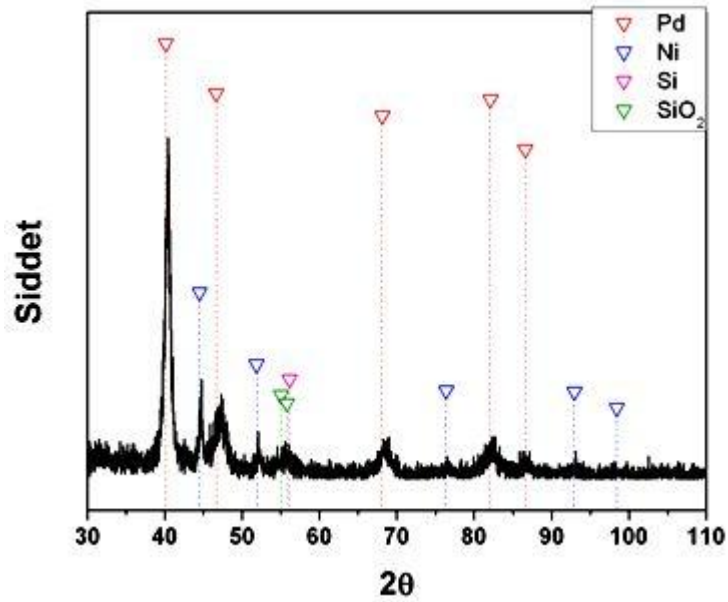
**Çizelge 4.5 :** Elektrolitik Pd kaplama deney parametreleri.

| Elektrolitik Pd kaplama |               |
|-------------------------|---------------|
| Deney parametreleri     | Değer         |
| Voltaj                  | 2,5-2,7 V     |
| Akım                    | 0,002-0,004 A |
| Süre                    | 1-3 dk        |



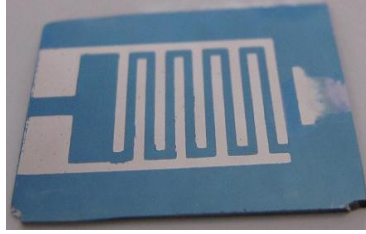
**Şekil 4.21 :** Elektrolitik Pd kaplama hücresinin şematığı.

Paladyum klorür çözeltisinin akım yoğunluğu  $100\text{A/m}^2$ 'dir. Uygulanan akım değerleri çizelge 4.5'de verilmektedir. Şekil 4.22'de kaplanan paladyumun XRD grafiği verilmektedir. XRD analizinde paladyum ve nikel pikleri elde edilmiştir. Paladyum kaplamalar ince olduğundan, paladyumun altındaki nikel kaplamanın ve altlık malzemenin de difraksiyonu gözlemlenmiştir.



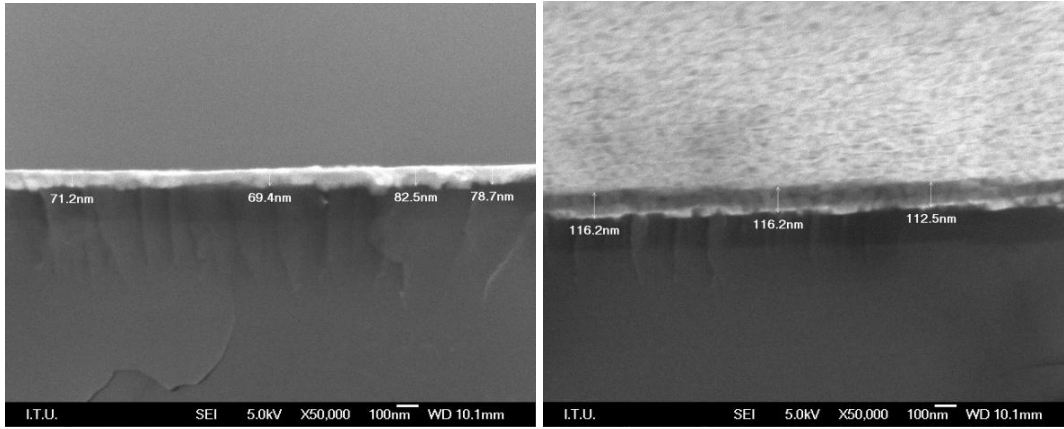
**Şekil 4.22 :** Paladyum XRD grafiği.

Kaplama yapıldıktan sonra, numune üzerindeki polimer film asetonda, altındaki nikel kaplı alanlar ise hacimce %10'luk HNO<sub>3</sub>(nitrik asit) çözeltisinde çözündürülmüştür. HNO<sub>3</sub> ile yapılan çözündürme işleminde paladyum kaplı nikel kısımlar, paladyum nitrik asitten etkilenmediğinden çözünmeden kalmıştır. Tüm işlemlerin ardından elde edilen elektrot yapısı Şekil 4.23'de verilmektedir.



Şekil 4.23 : Paladyum kaplama sonrasında elde edilen elektrot yapısı.

Nikel üzerinde biriktirilen paladyum kaplamaların SEM görüntüleri Şekil 4.24'de verilmektedir. Kaplamaların kalınlıkları ortalama 80-120 nm arasında değişmektedir. Paladyum kaplama süresi, 3 dakikaya yaklaştığında nikel-paladyum kaplamaların toplam kalınlığı 120 nm'ye ulaşmıştır.



Şekil 4.24 : Nikel-paladyum kaplamaların SEM kesit görüntüleri.

### 4.2.3 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> algılama katmanının oluşturulması

Galyum oksit ince filmler, altlık malzeme ve elektrot yapısı oluşturulduktan sonra elektrotlardan kontakt alınacak alanlar polimer film ile kapatıldıktan sonra kaplanmışlardır. Galyum oksit ince filmler, düz ve farklı açılarda kolonsal yapılar halinde elektrotlar üzerine kaplanır. Eğik kolonsal ince filmler 75, 80 ve 85° altlık açıları ile kaplanmışlardır. Açılı kolonsal filmler kaplanmadan önce, yüzeye iyi yapışmanın ve elektrotların üzerinde sürekli bir filmin elde edilebilmesi için

öncelikle düz film kaplanmıştır. Şekil 4.25’de elde edilen sensör yapısı verilmektedir.



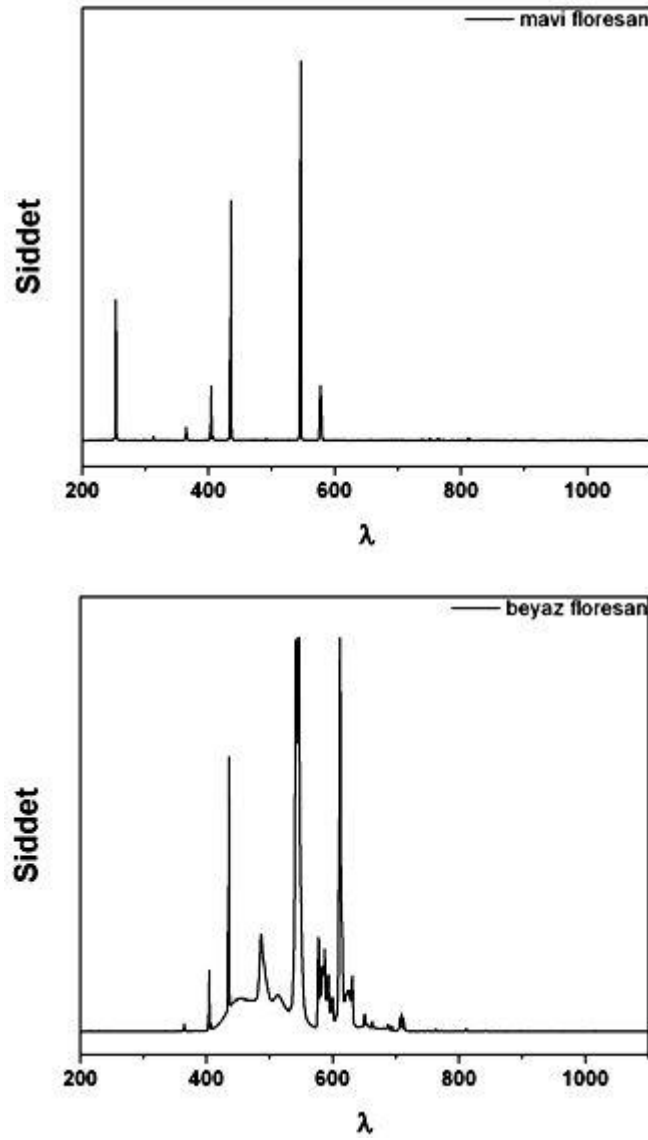
**Şekil 4.25 :** Üretilen sensör yapısı.

Sensör yapısına kaplanan ince filmler ile altlık malzeme üzerine kaplanan ince filmlerin üretimi birlikte yapıldığından; sensör yapısındaki  $Ga_2O_3$  düz ve eğik açılı ince filmlerin XRD ve SEM analizleri ince filmlerin üretimi ve optimizasyonu başlığı altında verilmektedir.

### **4.3 Fotoiletkenlik Ölçümü**

Sensör yapılarının, karanlıkta ve beyaz, mavi floresan ışık altındaki direnç değerleri bilgisayara bağlı bir multimetre yardımıyla ölçülmüştür. Ölçümlerde kullanılan mavi ve beyaz floresan ışıkların dalga boyları Şekil 4.26’da verilmektedir. Mavi floresan ışık kaynağının gücü 8W, beyaz floresan ışık kaynağının ise 60 W’dır. Uygulama mesafeleri ise yaklaşık 20 cm’dir.

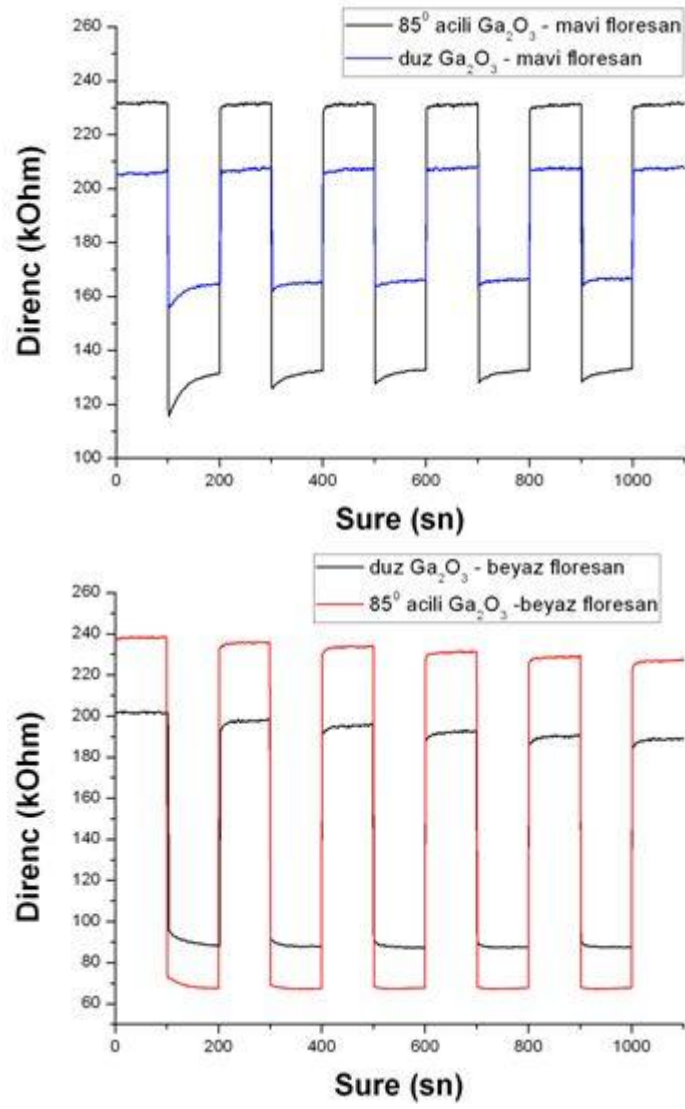
Yapılan fotoiletkenlik ölçümlerinde elde edilen değerler Şekil 4.27’de verilmektedir. Şekil 4.27’de, aynı elektrot yapısına sahip düz  $Ga_2O_3$  ince film ile eğik açılı ( $85^\circ$ )  $Ga_2O_3$  ince filmin arasında karanlık ve ışıktaki direnç değişimlerinde yani ışığa duyarlılık özelliklerinde fark görülmektedir. Eğik açılı  $Ga_2O_3$  ince filmin hem beyaz hem mavi floresan ışığına karşı daha fazla hassasiyet gösterdiği gözlemlenmektedir. Beyaz floresan ışığında dirençte daha fazla düşüşün gözlemlenmesinin nedeni, mavi floresana göre gücünün daha yüksek olmasıdır.



Şekil 4.26 : Mavi ve beyaz floresan dalgaboyu-şiddet grafiği.

Beyaz floresan ışığında düz filmin direnç değişimi ile eğik açılı filmin direnç değişimi oranına bakıldığında, eğik açılı  $Ga_2O_3$  ince filmin düz filme göre 1,5 katı daha fazla direnç değişimi gösterdiği; mavi floresan ışıkta ise (UV dalga boyuna sahip) 2,3 katı daha fazla direnç değişimi gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu fark, mavi floresan ışığın UV dalga boyuna sahip olması şeklinde yorumlanmıştır.





Şekil 4.27 : Mavi ve beyaz floresan ışık altında düz ve eğik açılı filmlerin direnç değişimi.



## 5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- Düz, 75, 80 ve 85°'lik açılardaki eğik açılı Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince filmler; β - Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> toz malzemedan elektron demeti buharlaştırma yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince filmlerin amorf yapıda olduğu belirlenmiştir.
- Amorf yapıdaki filmlere, 10°C/dk ısıtma hızları ile 700, 800 ve 1000°C sıcaklıklarda 1 saat süre ile tavlama işlemleri uygulanmıştır ve amorf yapının 700°C ve üzeri sıcaklıklarda β kristal yapısına dönüştüğü XRD analizi ile belirlenmiştir.
- Üretilen eğik açılı filmlerin SEM analizleri yapılmıştır. Yüzeyden alınan görüntülerde açı arttıkça porozitenin arttığı görülmektedir. Aynı zamanda tavlama sonrası yapılan XRD analizinde açı arttıkça kolonsal yapılar daha ufak tanelerden oluştuğundan, pik şiddetlerinin daha düşük olduğu görülmüştür.
- Eğik açılı filmlere 800 ve 1000°C sıcaklıklarda 1 saat süreyle tavlama işlemleri uygulanmıştır. Uygulanan bu ısıl işlemler sonrasında SEM yüzey görüntüleri alınmıştır. Kaplanmış eğik açılı Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince filmlerin kolonsal yapılarının, tavlama sonrası bir araya geldiği ve daha geniş boşlukların oluştuğu belirlenmiştir. 1000°C sıcaklıkta tavlanan ince filmlerde, 800°C sıcaklıkta tavlananlara göre biraraya gelen kolonların ve boşlukların büyüdüğü gözlemlenmiştir.
- Farklı etkiler altında direnç değişimi gösterebilecek sensör yapıları oluşturulmuştur. Oluşturulan sensör yapısı; Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince filmler indirgeyici, oksitleyici gazlara; derin morötesi ışığa duyarlı olduğundan gaz sensörlerinde veya foto dedektörlerde kullanılabilir.
- Sensör yapısı oluşturulurken öncelikle silisyum altlık malzeme 1100°C sıcaklıkta 1 saat süreyle kuru atmosferde oksitlenmiştir. Isıtma hızı 20-30°C/dk

olduğunda homojen bir oksit kalınlığı elde edilememiştir fakat 5°C/dk ısıtma hızı ile tavlama yapıldığında homojen bir oksit kalınlığı elde edilebilmiştir.

- Düz ve 85° açılı Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince filmlerin algılama katmanı olduğu sensor yapılarına, mavi ve beyaz floresan ışık altında fotoiletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Yapılan ölçümlerde 85° açılı olan ince filmin, düz filme göre ışığa karşı daha yüksek hassasiyet gösterdiği belirlenmiştir.
- Fotoiletkenlik ölçümlerinde; beyaz ve mavi floresan ışık için düz Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince filmin direnç değişimi ile eğik açılı Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince filmin direnç değişimleri oranlanmıştır. Eğik açılı filmin direnç değişiminin, düz filmin direnç değişimine oranı; beyaz floresan ışık için 1,5 iken, mavi floresan ışıkta 2,3 olmuştur. Bunun nedeni mavi floresan ışıkta UV dalgaboyuna sahip ışığın olmasıdır.
- Bu çalışmanın devamı niteliğinde, hazırlanan sensör yapılarının gaz algılama özellikleri belirlenebilir. Yapılabilecek çalışmada öngörülen ise, boşluklu yapıya sahip eğik açılı Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmin, indirgeyici ve oksitleyici gazlara karşı düz Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filminden daha yüksek hassasiyet göstermesidir. Bunun nedeni ise, eğik açılı filmlerin boşluklu yapıda olması nedeniyle yüzey alanlarının artmasıdır. Gaz algılama reaksiyonlarının meydana geleceği alanın artması ile yüzeyde gerçekleşen reaksiyon sayısı artar ve böylece filmin gaza olan hassasiyeti artar.

## KAYNAKLAR

- [1] **Ortiz, A., Alonso, J. C., Andrade, E. and Urbiola, C.,** 2001. Structural and Optical Characteristics of Gallium Oxide Thin Films Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis, *Journal of The Electrochemical Society*, **148(2)**, F26-F29.
- [2] **Litimein, F., Rached, D., Khenata, R. and Baltache, H.,** 2009. FPLAPW study of the structural, electronic and optical properties of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Monoclinic and hexagonal phases, *Journals of Alloys and Compounds*, **488(1)**, 148-156.
- [3] **Machon, D., McMillan, P. F., Xu, B. and Dong, J.,** 2006. High pressure study of the  $\beta$ -to- $\alpha$  transition in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Physical Review B*, **73**, 094125(9).
- [4] **Zinkevich, M. and Aldinger, F.,** 2004. Thermodynamic Assessment of the Gallium-Oxygen System, *Journal of the American Ceramic Society*, **87(4)**, 683-691.
- [5] **Ogita, M., Saika, N., Nakanishi, Y. and Hatanaka, Y.,** 1999. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films for high temperature gas sensors, *Applied Surface Science*, **142**, 188-191.
- [6] **Ji, Z., Du, J., Fan, J. and Wang, W.,** 2006. Gallium oxide films for filter and solar-blind UV detector, *Optical Materials*, **28**, 415-417.
- [7] **Kokubun, Y., Miura, K., Endo, F. and Nakagomi, S.,** 2009. Sol-gel prepared  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films for ultraviolet photodetectors, *Applied Physics Letters*, **90**, 3, 031912 – 031915.
- [8] **Oshima, T., Okuno, T., Arai, N., Suzuki, N., Hino, H. and Fujita, S.,** 2009. Flame Detection by a  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Based Sensor, *Japanese Journal of Applied Physics*, **48**, 011605-011611.
- [9] **Miyata, T., Nakatani, T. and Minami, T.,** 2000. Manganese-activated gallium oxide electroluminescent phosphor thin films prepared using various deposition methods, *Thin Solid Films*, **373**, 145-149.
- [10] **Miyata, T., Nakatani, T. and Minami, T.,** 2000. Gallium oxide as host material for multicolor emitting phosphors, *Journal of Luminescence*, **87-89**, 1183-1185.

- [11] **Hao, J. and Cocivera M.**, 2002. Optical and luminescent properties of undoped and rare-earth doped Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films deposited by spray pyrolysis, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **35**, 433-438.
- [12] **Hao, J., Lou, Z., Renaud, I. and Cocivera M.**, 2004. Electroluminescence of europium doped gallium oxide thin films, *Thin Solid Films*, **467**, 182-185.
- [13] **Fleischer, M. and Meixner, H.**, 1992. Characterization and crystallite growth of semiconducting high-temperature stable Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films, *Journal of Materials Science Letters*, **11**, 1728-1731.
- [14] **Marie, P., Portier, X. and Cardin, J.**, 2008. Growth and characterization of gallium oxide thin films by radiofrequency magnetron sputtering, *Physica Status Solidi (a)*, **205**, 1943-1946.
- [15] **Al-Kuhaili, M. F., Durani, S. M. A. and Khawaja, E. E.**, 2003. Optical properties of gallium oxide films deposited by electron-beam evaporation, *Applied Physics Letters*, **83(22)**, 4533-4535.
- [16] **Oldham, N. C., Hill, C. J., Garland, C. M. and McGill, T. C.**, 2002. Deposition of Ga<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub> ultrathin films on GaAs by e-beam evaporation, *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, **20(3)**, 809-813.
- [17] **Passlack, M., Hunt, N. E. J., Schubert, E. F., Zydzik, G. J., Hong, M., Mannaerts, J. P., Opila, R. L. and Fischer, R. J.**, 1994. Dielectric properties of electron-beam deposited Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films, *Applied Physics Letters*, **64(20)**, 2715-2717.
- [18] **Ohring, M.**, 1992. *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, London, United Kingdom.
- [19] **Bishop, C. A.**, 2007. *Vacuum Deposition onto Webs, Films and Foils*, William Andrew Publishing, New York, USA.
- [20] **Lakhtakia, A. and Messier, R.**, 2004. *Sculptured Thin Films: Nanoengineered Morphology and Optics*, SPIE Press, Washington, USA.
- [21] **Messier, R., Venugopal and V. C., Sunal P. D.**, 2000. Origin and evolution of sculptured thin films, *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, **18 (4)**, 1538-1545.
- [22] **Şener, Y. A.**, 2005. Şekilli ince filmlerin üretilmesi ve karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [23] **Ogita, M., Higo, K., Nakanishi, Y. and Hatanaka, Y.**, 2001. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film for oxygen sensor at high temperature, *Applied Surface Science*, **175-176**, 721-725.

- [24] **Baban, C., Toyoda, Y. and Ogita, M.,** 2005. Oxygen sensing at high temperatures using Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films, *Thin Solid Films*, **484**, 369-373.
- [25] **Hunt, N. E. J., Passlack, M., Schubert, E. F. and Zydzik, G. J.,** 1995. E-beam deposition of gallium oxide thin films using a single high purity crystal source, *United States Patent*, No: 5451548 dated 19.09.1995.
- [26] **Dutta, N. K., Fischer, R. J., Hunt, N. E. J., Passlack, M., Schubert, E. F., Zydzik, G. J.,** 1996. Gallium oxide coatings for optoelectronic devices using electron beam evaporation of a high purity single crystal Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> source, *United States Patent*, No: 5550089, dated 27.08.1996.
- [27] **Li, Z., de Groot, C. and Moodera, J. H.,** 2000. Gallium oxide as an insulating barrier for spin-dependent tunneling junctions, *Applied Physics Letters*, **77 (22)**, 3630-3632.
- [28] **Fierro, J. L. G.,** 2006. Metal Oxides: Chemistry And Applications, CRC Press, Florida, USA.
- [29] **Ihokura, K., Watson, J.,** 1994. The Stannic Oxide Gas Sensor, CRC Press, Florida, USA.
- [30] **Rodriguez, J. A., Fernandez-Garcia, M.,** 2007. Synthesis, Properties And Applications Of Oxide Nanomaterials, Wiley-Interscience, New Jersey, USA.
- [31] **Sberveglieri, G.,** 1992. Gas Sensors, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands.
- [32] **Korotcenkov, G.,** 2007. Metal oxides for solid state gas sensors: What determines our choice?, *Materials Science and Engineering*, **139**, 1-23.
- [33] **Koch, C. C.,** 2007. Nanostructured Materials: Processing, Properties and Applications, William Andrew Publishing, NY, USA.
- [34] **Rockett, A.,** 2007. The Materials Science of Semiconductors, Springer, New York, USA.
- [35] **Fleischer, M.,** 2008. Advances in application potential of adsorptive-type solid state gas sensors: high-temperature semiconducting oxides and ambient temperature GasFET devices, *Measurement Science and Technology*, **19**, pp. 18.
- [36] **Barsan, N., Weimar, U.,** 2001. Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors, *Journal of Electroceramics*, **7**, 143-167.
- [37] **Simon, I., Barsan, N., Bauer, M. and Weimar U.,** 2001. Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance, *Sensors and Actuators B*, **73**, 1-26.

- [38] **Fleischer, M. and Meixner, H.**, 1997. Fast gas sensors based on metal oxides which are stable at high temperatures, *Sensors and Actuators B*, **43**, 1-10.
- [39] **Fleischer, M. and Meixner, H.**, 1993. Electron mobility in single and polycrystalline Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Journal of Applied Physics*, **74 (1)**, 300-305.
- [40] **Trinchi, A., Li, Y. X., Wlodarski, W., Kaciulis, S., Pandolfi, L., Russo, S. P., Duplesis, J. And Viticoli, S.**, 2003. Investigation of sol-gel prepared Ga-Zn oxide thin films for oxygen gas sensing, *Sensors and Actuators A*, **108**, 263-270.
- [41] **Hofer, U., Frank, J. And Fleischer M.**, 2001. High temperature Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gas sensors and SnO<sub>2</sub>-gas sensors: a comparison, *Sensors and Actuators B*, **78**, 6-11.
- [42] **Joshi, N. V.**, 1991. Book reviews: Photoconductivity, art, science and technology, *Journal of Modern Optics*, **38**, 6, 1203-1212.
- [43] **Schaffer, J. P., Saxena, A., Antolovich, S. D., Sanders, T. H. and Warner, S. B.**, 1999. The science and design of engineering materials, 2nd edition, WCB McGraw-Hill, USA.
- [44] **Tippins, H. H.**, 1965, Optical absorption and photoconductivity in the band edge of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Physical Review*, **140-1A**, A316-319.
- [45] **Feng, P., Zhang, J. Y., Li, Q. H. and Wang T. H.**, 2006. Individual  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires as solar blind photodetectors, *Applied Physics Letters*, **88**, 153107-153109.
- [46] **Fujihara S., and Shibata, Y.**, 2006. Luminescence of Cr<sup>3+</sup> ions associated with surpassing the green emissive defect centers in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Journal of Luminescence*, **121**, 470-474.
- [47] **Mahalik, N. P.**, 2006. Micromanufacturing and Nanotechnology, Springer, Berlin, Heidelberg, Germany.
- [48] **Gürlük, G.**, 2009. NiTi hafızalı alaşım şekilli film kaplamaların üretilmesi ve karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [49] **Bunshah, R. F.**, 1994. Handbook of Deposition Technologies For Films and Coatings: Science, Technology and Applications, 2nd Edition, Noyes Publications, New Jersey, USA.
- [50] **Robbie, K., Sit, J. C., Brett, M. J.**, 1998. Advanced techniques for glancing angle deposition, *Journal of Vacuum Science and Technology B*, **16(3)**, 1115-1122.



- [51] **Robbie, K., Brett, M. J.**, 1997. Sculptured thin films and glancing angle deposition: Growth mechanics and applications, *Journals of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaced and Films*, **15(3)**, 1460-1465.
- [52] **Robbie, K., Beydaghyan, G., Brown, T., Dean, C., Adams, J.**, 2004. Ultrahigh vacuum glancing angle deposition system for thin films with controlled three-dimensional nanoscale structure, *Review of Scientific Instruments*, **75(4)**, 1089-1097.
- [53] **Deal, B. E., Grove, A. S.**, 1965. General Relationship of the Thermal Oxidation of Silicon, *Journal of Applied Physics*, **36(12)**, 3770-3778.



## **ÖZGEÇMİŞ**

**Ad Soyad:** Nagihan Sezgin

**Doğum Yeri ve Tarihi:** İstanbul – 24.12.1985

**Adres:** İTÜ Maslak Kampüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 34469  
Şişli/İstanbul

**Lisans Üniversitesi:** Metalurji ve Malzeme Mühendisliği – Y.T.Ü.