

SİLİSYUM NANOTELLERİN ALD YÖNTEMİ KULLANILARAK AZO KAPLANMASI VE KARAKTERİZESİ

İsmail KUPA

YÜKSEK LİSANS TEZİ METALURJİ MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEMMUZ 2020

İsmail KUPA tarafından hazırlanan "SİLİSYUM NANOTELLERİN ALD YÖNTEMİ KULLANILARAK AZO KAPLANMASI VE KARAKTERİZESİ" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Metalurji Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Hakan ATEŞ	
Metalurji Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi	
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.	
Baskan , Doc. Dr. Ramazan KARSI IOĞI II	
Metalurji Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi	
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.	
Üye: Doç. Dr. Hanifi ÇİNİCİ	
Metalurji Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi	
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.	

Tez Savunma Tarihi: 03/07/2020

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

.....

Prof. Dr. Cevriye GENCER Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

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

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

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

İsmail KUPA 03/07/2020

SİLİSYUM NANOTELLERİN ALD YÖNTEMİ KULLANILARAK AZO KAPLANMASI VE KARAKTERİZESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

İsmail KUPA

GAZİ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ Temmuz 2020

ÖZET

Son yıllarda orta kızılötesi (MIR) plazmonikler üzerine, alternatif malzemeler kullanılarak yoğun çalışmalar yapılmıştır. Alüminyum katkılı çinko oksit (AZO) gibi metal oksitler bu ailenin en bilinen üyelerinden biridir. Bununla birlikte, AZO' nun kendisi büyük kırılma indisi değerleri nedeniyle orta kızılötesi aralığında baskın olarak yansıtıcı davranış gösterir. Bu çalışmada, AZO - silikon (Si) çekirdek-kabuk mimarisine dayanan, Si konakçısının gelen dalgayı hapsederken, AZO kabuk katmanın gelen dalgayı emdiği hibrit bir tasarım öneriyoruz. Bu mükemmel tasarımı yapmamızdaki amacımız, 2 µm ila 20 µm arasında bir aralıkta ultra geniş bant yansıma önleyici davranış (R<0,1) elde edilebilir olduğunu göstermektir. Önerilen tasarım, radyal soğutma, optik izolasyon ve Si / Ge optik gibi çeşitli uygulamalarda kullanılabilir. Bu amaçla bu çalışmada litografi kullanılmadan nanoteller üretilmiştir. Bu yapıların üzerine ALD yöntemi kullanılarak özgün AZO katman yapısı oluşturulmuştur. Elde edilen AZO katmanı simülasyonlar ile geniş bandda emici özelliği olduğu gösterilmiştir.

Bilim Kodu	:	91505						
Anahtar Kelimeler	:	Atomik	katman	biriktirme,	silikon	siyah	nanoteller,	azo,
		nanotekn	oloji					
Sayfa Adedi	:	71						
Danışman	:	Prof. Dr.	Hakan AT	TEŞ				

AZO COATING AND CHARACTERIZATION OF SILICON NANOWIRES USING ALD METHOD (M. Sc. Thesis)

İsmail KUPA

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2020

ABSTRACT

In recent years, intensive efforts were devoted on mid infrared (MIR) plasmonics using alternative plasmonic materials. Doped metal oxides such as aluminium-doped zinc oxide (AZO) is the most famous member of this family. However, AZO itself shows dominantly reflective behaviour in the MIR range, due to its large refrective index values. In this paper, we propose a hybrid design based on silicon (Si) - AZO core-shell architecture, where Si host traps the incoming wave and AZO shell absorbs it. Our goal in making this excellent design is to show that ultra-wideband anti-reflective behavior (R <0.1) in a range from 2 μ m to 20 μ m is achievable. The proposed design can be used in vats variety of applications including radiative cooling, optical isolation and Si/Ge optics. For this purpose, nanowires were produced in this study without using lithography. A unique AZO layer structure was created on these structures using the ALD method. The AZO layers simulations obtained have been shown to have absorbency in the broadband.

Science Code: 91505Key Words: Atomic layer deposition, silicon black nanowire, azo, nanotechnologyPage Number: 71Supervisor: Prof. Dr. Hakan ATEŞ

TEŞEKKÜR

Uzun bir çalışmanın ardından böyle bir tezin ortaya çıkmasında emeği geçen herkese teşekkür etmek istiyorum.

Bu uzun yolculuğun başından itibaren desteğiyle, önerileriyle, bilgi birikim ve tecrübeleriyle her zaman yanımda olan tez danışmanım ve değerli hocam Prof. Dr. Hakan ATEŞ' e en içten duygularımla sonsuz teşekkür ederim.

Bu yolculuğum, Türkiye'de ilk defa yerli ve milli Atomik Katman Biriktirme (ALD) cihazını ülkemize kazandıran Okyay Enerji firmasında AR GE takım lideri olarak çalışmam ile başladı. Bu süreçte hem Termal Atomik Katman Biriktirme hem de Plazma Atomik Katman Biriktirme cihazlarını başarıyla üretip yurtiçi ve yurtdışı satışlarıyla ülkemizin kalkınmasında önemli bir rol üstlendik. Bu süreçte bana yol gösteren ve bana daima inanan Okyay Enerji firmama sonsuz teşekkür ederim.

Fikir ve düşünceleri ile en çok da dostlukları ile hep yanımda olan tüm arkadaşlarıma, ayrı ayrı sonsuz teşekkürler.

Hayatım boyunca sevgileri, destekleri ve varlıklarıyla bana güç veren, her zaman yanımda olduklarını bildiğim, hayatta sahip olduğum en büyük hazinem, aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	ix
RESİMLERİN LİSTESİ	X
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİLER	5
2.1. Atomik Katman Biriktirme (ALD)	5
2.2. Termal Atomik Katman Biriktirme (Termal ALD)	7
2.2.1. ALD sistem parçaları ve işlevleri	8
2.3. Plazma Atomik Katman Biriktirme	10
2.4. ALD Uygulamaları	14
2.5. Metamalzemeler	16
2.6. Alternatif Plasmonik Malzemeler	19
2.7. Şeffaf İletken Oksitler	21
3. TASARIM VE SİMÜLASYON	25
3.1. Simülasyon Alanı ve Tasarım Geometrisi	26
3.1.1. Sınır koşulları	26
3.1.2. Uyarma ve spektrumlar	28
3.2. Parametrik Optimizasyon: Farklı Geometrilerin Etkisi	28
4. ÜRETİM METODLARI VE KARAKTERİZASYON	31
4.1. Üretim Metotları	31

Sayfa

4.1.1. Örneğin temizlenmesi ve hazırlanması	31
4.1.2. Nanotel üretimi	32
4.1.3. Termal atomik katman biriktirme prosesi	33
4.2. Karakterizasyon	36
4.2.1. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)	37
4.2.3. Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	38
4.2.4. X-ray difraktometresi (XRD)	39
4.2.5. X Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS)	41
4.2.6. Elipsometre	43
5. DENEYSEL BULGULAR	47
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	53
KAYNAKLAR	55
EKLER	65
EK-1. EDX ölçümleri SEM görüntüsü	66
EK-2. SEM büyütülmüş görüntüsü	69
ÖZGEÇMİŞ	71

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge Sa	ıyfa
Çizelge 2.1. Kimyasal ve fiziksel buharlaştırma yöntemlerinin karşılaştırılması	14
Çizelge 4.1. AZO reçetesi	35

RESIMLERIN LISTESI

Resim	Sa	yfa
Resim 2.1. Ato	mik katman biriktirme sisteminin kullanıcı ara yüzü	10
Resim 2.2. a) E ALI	Bu çalışmada kullanılan OkyayTech Termal ALD, b) OkyayTech Plazma D	12
Resim 2.3. Oky ciha	yayTech ALD cihazında trimethylaluminyum (TMA) kimyasalı ile azın kendinden limitli olma özelliği grafiksel olarak gösterilmiştir	13
Resim 2.4. Giri kalı	intili bir yapıya sahip Si alttaş üzerine biriktirilmiş 300 nm ınlığında bir A12O3 filminin kesitsel SEM görüntüsü	13
Resim 2.5. Farl	klı malzemelerin μ ve ϵ değerlerine göre sınıflandırılması	19
Resim 2.6. (a)	Gerçek (b) TCO filmlerinin dielektrik fonksiyonunun hayali parçaları .	22
Resim 3.1. Öne göst	erilen yapının simülasyon alanı ve simülasyon sınır koşuları terilmektedir	26
Resim 4.1. RIE	cihazının şematiği	33
Resim 4.2. Oky	yay Tech termal ve plazma ALD sistemleri	34
Resim 4.3. Tipi	ik ALD reaksiyon işlem basamakları	36
Resim 4.4. Kar	akterizasyon için kullanılan SEM cihazı	38
Resim 4.5. FTI	R karakterizasyon cihazı	39
Resim 4.6. Brag	gg Yasası şematik gösterimi	40
Resim 4.7. XR	D cihazı	41
Resim 4.8. XPS	S cihazının çalışma prensibinin şematik gösterimi	42
Resim 4.9. XPS	S cihazı	43
Resim 4.10. Eli	ipsometre çalışma prensibinin şematik gösterimi	44
Resim 4.11. Ar	nalizler için kullanılan elipsometre cihazı	45
Resim 5.1. AZO	O katman tasarımının ALD cihazında uygulanan işlem döngüsü	47
Resim 5.2. (a) Yoğ SEN şabl nun	Si-AZO çekirdek kabuğu tasarımının şematik gösterimi (b) Üst (c-d) ğun paketlenmiş Silikon nanotellerinin oluşumunu gösteren kesitsel M görüntüsü (e) (101) belirgin tepe noktası, XPS ile numunenin XRD lonu (f) Al2p ve (g) AZO tabakasının başarılı oluşumunu gösteren nunenin Zn2p spektrumları.	48

Resim

xi

Resim 5.3.	(a) AZO'nun çıkarılan gerçek ve hayali kısımları, (b) FTIR aracı ile ölçülen Si-AZO numunesinin iletim ve yansıma spektrumları. Daha iyi bir görselleştirme elde etmek için, veriler hem doğrusal hem de logaritmik ölçeklerde tasvir edilmiştir	49
Resim 5.4.	(a) FDTD simülasyonları için önerilen birim hücre, Si nanotellerinin bir fonksiyonu olarak yansıma spektrumları (b) uzunluk, (c) yarıçap. Bu simülasyonlarda AZO katman kalınlığı 20 nm' ve sabitlenmiştir ve her iki	

- simülasyonlarda AZO katman kalınlığı 20 nm' ye sabitlenmiştir ve her iki yönde periyodiklik 200 nm' dir. (d) 2 μ m, (e) 3 μ m ve (f) 10 μ m' nin farklı insidans dalga boylarında boşluk boyunca E-alanı dağılımı. Gelen ışığın (g) 2 μ m, (h) 5 μ m ve (i) 10 μ m' da boşluk tasarımına elektrik alan dağılımı (Ex) için mod profili görülmektedir.
 - 50

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
A°	Angstrom
°C	Santigrat Derece
cm ³	Santimetre küp
gr	Gram
mm	Milimetre
nm	Nanometre
sccm	Standart kübik santimetre
Kısaltmalar	Açıklamalar
ALD	Atomik Katman Biriktirme
AZO	Alüminyum Katkılı Çinko Oksit
CO2	Karbondioksit
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
DI	Deiyonize
EBL	Elektron Işını Litografisi
ENG	ε- Negatif Malzemeler
FDTD	Zamanda Sonlu Farklar Yöntemi
FP	Fabry-Perot
FTIR	Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi
HF	Hidro Florik Asit
ITO	İndiyum Katkılı Kalay Oksit
LSPR	Lokalize Yüzey Plasmon Rezonansı
MIR	Orta Kızılötesi
MNG	μ-Negatif Malzemeler
MEMS	Mikro Elektro Mekanik Sistem

Kısaltmalar	Açıklamalar		
PEC	Metal veya Mükemmel Elektrik İletkeni		
PMC	Mükemmel Manyetik İletken		
PML	Mükemmel Uyumlu Katman		
PVD	Fiziksel Buhar Biriktirme		
RIE	Reaktif İyon Aşındırma		
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu		
Si	Silikon		
TiN	Titanyum Nitrür		
UV	Ultraviyole		
vb	Ve Benzeri		
ZnO	Çinko Oksit		
XRD	X Işını Kırınım Difraktometrisi		
XPS	X Işını Fotoelektron Spektroskopisi		

1. GİRİŞ

Son zamanlarda ışığın özelliğinden yararlanarak özellikle enerji dönüşümleri konuları önemli hale geldi. Optik ya da solar enerjiyi kullanarak fonksiyonel cihaz üretilmeye başlandı.

Işığı emmek için kullanılan sistemler veya cihazlar şunun için ve şu bu uygulamalar için önemlidir ve genellikle yarı iletken malzemeler kullanılarak yapılmaktadır. Çünkü yarı iletken malzemeler band genişliklerinden daha büyük fotonları emebilme özelliklerine sahiplerdir. Bu özellikleri sayesinde, ışığın ultraviyole-görünür bölge (UV-VIS) ve yakın kızılötesi (NIR) bölgelerinde çalışan fonksiyonel cihaz üretebilmeyi sağlamıştır.

Son zamanlarda ışığı emme kabiliyetini daha yüksek dalga boylarına götürmek için farklı tasarımlar ve malzemeler kullanıldı. Bu çalışmalarda metaller kullanıldı. Metaller emme kabiliyetlerini tüm frekansta gösterebildikleri için tercih edildi ancak verimleri oldukça düşük kaldı.

Metallerin ışığı emme özelliği literatürde plazmonik rezonans denilen bir mekanizmayla sağlanabiliyor. Yani eğer metalin boyutlarını dalga boyundan çok daha küçük yani nano boyutlara getirirseniz o zaman gelen ışığı iyi emebiliyorlar. Ancak metal plazmonikslerin yüksek dalga boylarında, örneğin orta kızılötesi (MIR) bölgede verimleri çok düşük olmaktadır. Bu sebepten dolayı son dönemlerde alternatif plazmonik konusunda çalışmalar yapılmıştır. Bu problemi çözmek için katkılı metal oksitler ve şeffaf metal oksitler kullanıldı ve bu konular ilgi görmeye başladı. Ancak bu malzemeler kendi hallerindeyken dar bantta kullanılabilmektedirler. Bu malzemelerin emme kabiliyetlerini geniş bir banda yaymak için fotonik yapılarla birlikte çalışmak gerekmektedir. Ayrıca tüm bunlara ek olarak üretilen yapıların kullanışlı olabilmesi için büyük ölçülerde endüstriyel olarak üretilmesi gerekmektedir.

Tüm bunları sağlamak için bu tezde özgün bir tasarım yapılmıştır. Alüminyum çinko oksiti (AZO) siyah Si nano yapılarla bütünleştirerek geniş spektrumda, gelen bütün fotonları emebilme başarılmıştır. Böylece bu yapının farklı sanayi alanlarında hem dünyaya hem de ülkemize büyük katkı sağlayabileceği düşünülmektedir.

Optik ışığın tamamına yakın bir kısmının kullanımı, optik ve fotonik alanında birçok çalışmanın konusudur [1-2]. Ultraviyole, görünür ve yakın kızılötesi spektrumlar da dâhil olmak üzere kısa dalga boyu aralığında, ışık hasadı (toplanması), yarı iletken ve metal nano birimler kullanılarak elde edilebilir [3]. Yarı iletkenler sadece bant boşluğundan daha yüksek enerjili fotonları emebilirken, metalik nano yapılar, lokalize yüzey plazmon rezonans (LSPR) adı verilen bir mekanizma sayesinde daha geniş bir aralıkta elektronik geçişleri destekleyebilir.

Ancak bu malzemelerin çoğu ya geçirgen dielektrik (yarı iletken) veya tamamen yansıtıcı (metaller) kaplamalar olarak hareket eder. Oksitler ve nitrürler gibi fotonik ve kutupsal malzemelerin orta kızılötesi aralığında emici özellikleri bulunmaktadır, ancak bu aralıkta rezonans tepkileri dar bir bantta gerçekleşmektedir [4-5].

Orta kızılötesi plazmonik uygulamaları için en yoğun çalışılan malzemeler [6-7], titanyum nitrür (TiN)[8-9], AZO[10-11], indiyum katkılı kalay oksit (ITO) [12-13] gibi alternatif plazmonik malzemelerdir. Bu malzemeler daha küçük geçirgenlik değerlerine sahiptir ve bu nedenle havanın kırılma indisi ile daha iyi bir eşleşmeye sahiptirler. Bununla birlikte, dalga boyu büyüdükçe, geçirgenlik değerleri (hem gerçek hem de hayali parçalar) üssel olarak artar ve empedans eşleşmesi kaybolur. Böylece, bu malzeme kategorisinde bile, optik davranış, özellikle daha büyük dalga boylarında, baskın olarak yansıtıcı hale gelir. Bu nedenle, orta kızılötesi bölgesinde ultra geniş bant yansıma önleyici bir kaplama elde etmek zor bir iştir [14-15]. Bir diğer zorluk da bu mimarilerin üretim metotlarıdır.

Bu fotonik tasarımların üretiminde en sık kullanılan teknik elektron ışını litografisidir (EBL). Karmaşıklığı ve yüksek maliyetinin yanı sıra, büyük ölçekli üretime uyumlu bir yöntem değildir ve bu nedenle seri üretim için uygun değildir.

Bu nedenle son yıllarda birçok yenilikçi büyük ölçekli üretime uygun metotlar geliştirilmiştir [16-17]. Tavlama etkili ayrıştırma, kimyasal sentez ve eğik açı kaplamaları rastgele nano yapıları oluşturmak için bu yaklaşımlardan bazılarıdır. Hibrit bir tasarım üretmek için umut verici bir yaklaşım, önceden desenli iskele kullanmak ve bu yapıyı emici bir kabuk katman ile kaplamaktır.

Kabuk tabakasını homojen olarak büyütmek için kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi kullanılmalıdır. Diğer CVD grubu tekniklerinden farklı olarak, metal ve metal oksitleri nispeten düşük sıcaklıklarda sentezlemek için atomik katman biriktirme (ALD) kullanılabilir. Ayrıca, ALD sıralı biriktirme döngüleri ile alaşım bileşikleri büyütme fırsatı da sağlar. Tüm bunlar göz önünde bulundurularak bu metot kullanıldığında, ideal bir şemada, MIR duyarlı bir katman, ultra geniş bant aralığında yansıtıcı karşıtı davranışlar elde etmek için nano yapılandırılmış desen (nanotel deseni) üzerine yerleştirilebilir.

Bu çalışmada, litografi kullanmadan ve büyük ölçekli üretime uyumlu, ultra geniş bant MIR yansıtıcı kaplama elde etme amaçlı bir tasarım önerilmiştir. Bu amaçla, yoğun paketlenmiş Si nano telleri reaktif iyon aşındırma (RIE) işlemi kullanılarak sentezlenir. Daha sonra, Si-AZO çekirdek kabuk tasarımı elde etmek için bu yapılar üzerinde ince bir AZO tabakası düzgün bir şekilde kaplanır. Bu mimaride, Si alttaş kademeli empedans işleme yoluyla ışık yakalama sağlar ve AZO tabakası sınırlı ışığı emer. Bu çalışmadaki deneysel ve karakterizasyon sonuçlarımıza dayanarak, bu yapı 2 µm' dan 20 µm' ye kadar uzanan bir aralıkta 0,1 altında bir yansıma göstermektedir. Bu eşi görülmemiş tepkinin ardındaki fiziksel nedenler sayısal simülasyonlar kullanılarak ortaya çıkarılmıştır.

Normalde metaller UV-VIS bölgede plazmonik olabiliyorlar ancak MIR bölgede plazmonik yapıda olamıyorlar. MIR bölgede plazmonik olmaları için alternatif plazmonik yapılara geçiliyor. Ancak alternatif plazmonik yapılar da kendiliğinden geniş bandda absorber yapılamıyor. Alternatif plazmonikleri ışığı hapsedeceğimiz tuzaklı bir yapı oluşturarak geniş bandda sonuç elde ettik. Elde ettiğimiz tasarım sayesinde literatüre geniş bandda emici özelliği olan opto elektronik bir malzeme kazandırmış olduk.

Önerilen tasarım stratejisi, yansıtıcı olmayan tasarımların büyük ölçekli boyutlarda elde edilebildiği diğer dielektrik emici tasarımlara da genişletilerek bu optik tasarımların olası sanayileşmesinde/ticarileşmesinde rol oynayabilir.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1. Atomik Katman Biriktirme (ALD)

Atomik katman kaplama (İngilizce ismiyle "atomic layer deposition", ALD) uzun süredir üzerine çalışılan bir yöntem olup ilk defa 1977 yılında patentlenmiştir [18-21].

Atomik katman biriktirme yöntemi ilk defa, atomik tabaka epitaksi (ALE, Finlandiya) ve moleküler tabakalama adı altında iki bağımsız keşifte geliştirilmiştir (ML, Soviet Union) [22]. ALD'nin ALE ve ML isimleri altında tarihsel gelişimini inceleyen çeşitli yayınlar ortaya çıkmıştır [22-25].

1960'larda Stanislav Koltsov, Valentin Aleskovsky ve meslektaşlarıyla birlikte Sovyetler Birliği'ndeki Leningrad Teknoloji Enstitüsü'nde (LTI) ALD ilkelerini deneysel olarak geliştirdi [24]. Deneyler, metal klorür reaksiyonları ve gözenekli silisli su ile başladı ve kısa zamanda diğer alttaş malzemelerine ve ince filmlere kadar ulaştı [24]. Aleskovskii ve Koltsov (1965) birlikte adı "Moleküler Katmanlama" adında yeni bir teknik önerdi [24]. Moleküler katman araştırma faaliyetleri, temel kimya araştırmalarından gözenekli katalizörler, sorbentler ve dolgu maddeleri ile yapılan uygulamalı araştırmalara, mikroelektronik uygulamalara ve daha fazlasına uzanan geniş bir alanı kapsıyordu [24-26].

Finlandiya'daki Instrumentarium Oy'da ince film elektro ışıma ekranlarının (TFEL) geliştirilmeye başlanmasıyla Tuomo Suntola (1974), ALD'yi gelişmiş bir ince film teknolojisi olarak sundu [23-27]. Suntola bu tekniğe atomik katman büyütme (ALE) adını verdi [23-27]. İlk deneyler, ZnS'yi büyütmek için temel Zn ve S ile yapıldı [23-27]. İnce filmlerin büyütülmesi için kullanılan ALE cihazı, uluslararası olarak 20'den fazla ülkede patentliydi [23]. Suntola ve arkadaşları ALE sürecini gerçekleştirmek için metal klorürler, hidrojen sülfür ve su buharı gibi bileşik öncüllerin kullanılmasını sağlayan yüksek vakumlu reaktörlerden inert/soy gaz reaktörlerine geçtiklerinde bir atılım meydana geldi [23-28]. Bu teknoloji ilk olarak 1980 SID konferansında açıklandı [23]. Sunulan TFEL görüntüleme prototipi, iki reaktif olarak ZnCl2 + H2S ve AlCl3 + H2O kullanılarak bir ALE işleminde yapılan iki alüminyum oksit dielektrik katmanı arasında bir ZnS katmanından oluşuyordu. TFEL düz panel ekran üretimi 1980'lerin ortalarında Lohja Oy tarafından Olarinluoma fabrikasında başladı [23]. TFEL ekran üretimi, 1990' lara kadar

ALE' nin tek endüstriyel uygulaması olarak kaldı. 1987 yılında Suntola, Fin ulusal petrol şirketi Neste Oy tarafından kurulan Microchemistry Ltd.'de fotovoltaik cihazlar ve heterojen katalizörler gibi yeni uygulamalar için ALE teknolojisinin geliştirilmesine başladı. 1990'larda Mikrokimyadaki ALE gelişimi yarı iletken uygulamalara ve silikon alltaş işleme için uygun reaktör üretimine yönlendirildi. Bu sayede reaktör üreticilerin sayısı hızla arttı ve yarı iletken uygulamaları geniş yankı uyandırdı. Özellikle ALD'nin ilgi çeken kaplama yeteneği, Moore yasasının devam etmesine ve mikroelektronik cihazların küçülmesinde kullanılmasıyla endüstriyel atılım sağlanmış oldu [23].

Atomik katman biriktirme (ALD) çok çeşitli malzemelerden ince film üretimini sağlayan kimyasal buhar biriktirme teknolojisinin özel bir yöntemidir. Sıralı ve kendi kendini sınırlayan reaksiyonlar ve ALD'nin olağanüstü uyumluluğu sayesinde Angstrom seviyesinde kalınlık kontrolü ve ayarlanabilir film kompozisyonu sağlanmış olur. Ayrıca yoğun, çatlaksız ve boşluksuz bir film kaplama tekniğidir. Bu özelliği sayesinde homojen bir kaplama gerçekleştirilebilir ve en zor geometrik şekilleri bile konformal olarak kaplamak mümkün hale gelir. Bu avantajları sayesinde ALD, kimyasal buhar çökeltme (CVD) ve çeşitli fiziksel buhar çökeltme (PVD) yöntemleri gibi alternatif biriktirme yöntemlerine göre birçok endüstriyel uygulama ve araştırma alanlarında güçlü bir yöntem olmuştur [29-20].

ALD sistemlerinin oksitlerden nitritlere, flürütlerden sülfatlara, 3'lü bileşiklerden metallere ve hatta soy metallere ve polimerlere kadar çok geniş bir çalışma malzeme listesi bulunmaktadır. Ayrıca ALD sistemleri yarı iletken endüstrisinde; bütünleşmiş devrelerde, sensorlarda, mikro-nano elektromekanik sistemlerde, MEMS, optik ve optoelektronikte; güneş enerjisi gibi yenilenebilir enerji uygulamalarında; ince film bataryalarında; biyouyumlu kaplamalarda; medikal aletler ve implantlarda; su saflaştırmada; gelişmiş aydınlatma araçları olan OLED'lerde; ekolojik paketleme malzemelerinde; cam için kırılmaz kaplamalar üretiminde kullanılmaktadır.

Özellikle son yıllarda Intel'in transistorlarında kapı yalıtkanı olarak ALD ile kaplanan oksit katmanlar kullanmaya başlamasıyla ALD'nin nano teknolojideki önemi artmıştır. Günümüzde mikro/nano teknolojiler üretim basamaklarında, ince film transistor [30-31] ve bellek [32] yapımında, floresan malzeme araştırmalarında [33] ve metamalzeme uygulamalarında [34] ALD sistemleri kullanılmaktadır. Dünya genelinde ALD uygulamaları üzerine yapılan ar-ge çalışmaları saydam ve esnek alttaşlar üzerine elektronik devre elde edilmesine ve optoelektronik aygıt üretimine imkân sağlamıştır.

Atomik Katman Biriktirme yöntemi kaynağına göre iki çeşit olarak karşımıza çıkar. Birincisi Termal Atomik Katman Biriktirme diğeri ise Plazma Atomik Katman Biriktirme'dir.

2.2. Termal Atomik Katman Biriktirme (Termal ALD)

Termal atomik katman sistemi, plazma biriktirme sistemine göre nispeten daha yüksek sıcaklıklar (150–350 °C) gerektirir. Örnek geometrisi ve reaktör tasarımı ne olursa olsun doğru kalınlık kontrolü sağlayan yüzey reaksiyonları ile gerçekleşir [35].

Atomik katman biriktirme günümüzde hızla önem kazanan, birçok nano üretim tekniğinin yerini almaya başlamış olan, yoğun, çatlaksız ve boşluksuz, kalınlığının, yapısal ve kimyasal kalitesinin atomik boyutta kontrol edilebildiği bir film kaplama tekniğidir. Geniş alanlarda ve yüzeyin tamamına kaplama yapmak mümkündür. Ayrıca homojen bir kaplamanın gerçekleştirilmesi ve en zor geometrik şekilli yüzeylerin dahi konformal olarak kaplanması mümkün hale gelmektedir. Böylece elde edilen malzemenin özellikleri film boyunca değişiklik göstermez. Kullanışlı ve kontrollü bir teknik olması sebebiyle dünya çapında büyük ilgi görmüştür.

Atomik katman biriktirme, kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemlerinden biridir. Bu biriktirme yönteminde, hedeflenen materyalin atomları alttaşın yüzeyine kimyasal olarak bağlanır ve bu nedenle Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) sistemleri ile yapılan biriktirme yöntemine göre daha güçlü bağlara sahiptirler. ALD işleminde, kaynak öncüller gaz fazındadır. ALD ve CVD biriktirme teknikleri arasındaki fark genellikle işlem sıcaklığıdır. Atomik katman biriktirme yöntemi ile özellikle esnek elektronik malzemelerin üretimini daha düşük sıcaklıklarda yapabiliriz. CVD yönteminden farklı olarak, ALD' de öncül gazlar aynı anda reaksiyon odasına gönderilmezler. Atomik katman biriktirme yönteminde sıralı bir işlem uygulanır. Öncül gazlar hazneye sırasıyla gönderilir. ALD işlemi, her döngünün tek atomik tabakanın birikmesine yol açtığı ardışık döngülerden oluşur. Her biriktirme döngüsü sonunda, angstrom kalınlıkta bir katmanın oluştuğu yerde kendi kendini sonlandırır. Sonuç olarak, biriktirme oranı Aº hassasiyete göre kontrol edilebilir ve elde edilen filmlerin homojenliği diğer biriktirme yöntemlerine göre çok daha üstündür. ALD dielektrik kaplamada yaygın olarak kullanılmaktadır ve son zamanlarda metal kaplamalar için de uçucu öncüler bulunmaktadır. Atomik katman biriktirme sisteminde ultra yüksek vakuma gerek yoktur. İşlemleri gerçekleştirmek için orta vakum seviyeleri yeterlidir.

2.2.1. ALD sistem parçaları ve işlevleri

Atomik katman biriktirme sistemi genel olarak gaz hattı ve taşıyıcı gazı, üretimde kullanılan kaynak ve öncüller, işlemlerin gerçekleştiği reaktör haznesi ve vakum hattı kısımlarından oluşur. Atomik Katman Biriktirme sistemi ile ilgili bu bölümler detaylı olarak verilmiştir.

Taşıyıcı gaz

Sistemde öncül gazları reaksiyon odasına ya da haznesine taşıyan bir inert gaz bulunur. Genellikle bu inert gaz azot (N₂)'tur. İnert gaz herhangi bir kimyasalla reaksiyona girmeden öncül gazları reaksiyon odasına taşıma işlemini yapar. Ayrıca işlem tamamlandığında yan ürünler aynı şekilde inert/soy gaz yardımıyla ortamdan uzaklaştırılır. Sistemde inert/soy gazın sürekli akışı sağlanır. Gaz kütle akışı sistemde sürekli sağlanır ve yaklaşık 1 Torr seviyelerinde vakum altında bu işlem yapılır.

Kaynaklar ve öncüler

Gaz fazındaki kimyasal öncül malzemeleri özel metalik silindirlerin içine konulur. Kimyasal öncüller seçilirken bazı konulara dikkat edilir. Öncüllerin uçuculuğu, kendi kendilerine aktif hale gelip gelmemeleri, karalılık durumları, büyüyen film yüzeyindeki kopan moleküllerle rekabet edip etmemesi ve tercih edilecek ürünün nispeten bol bulunabilmesi veya sentezlenebilmesi gerekir. Özel metalik silindirler içerisinde bulunan öncüllerin sistemden çıkarılması durumunda havayla temas etmemesi işlem güvenliği açısından önemlidir. Öncüllerin muhafazası mümkünse çeker ocakta olmalıdır.

Kimyasal kaynak malzemeleri özel olarak tasarlanmış gaz hattına birer mikro saniye atımlı valflerle sisteme bağlıdır. Bu sistemlerde kullanılan valflerin minimum atım süresi 15 mikro saniyedir. Al için öncüler, Al (CH3) 3'ün kimyasal formülüne sahip Trimetilalüminyum (TMA)'dır. Oksijen öncüsü de deiyonize (DI) sudur.

Isiticilar

Termal ALD sisteminde sıcaklığın homojen dağılımı işlemlerin homojen olabilmesi için çok önemlidir. Bu nedenle cihazın sıcaklığının korunması gereklidir. Tepkime haznesi,

vakum hattı ve gaz hattı iyi bir şekilde ısıtılmalı ve yalıtımının da aynı şekilde iyi olması gerekir. Tüm ısıtıcılar ve özellikle biriktirme işleminin gerçekleştiği tepkime haznesi ısıtıcıları elektronik olarak PID (Proportional (Oransal) Integral (İntegral) Derivate (Türev)) ile kontrol edilir. Bu şekilde işlem sırasında sıcaklıklarda dalga olması önlenir. Bu sayede muntazam bir ısı dağılımı elde edilmiş olur. Gaz hattı ve vakum hattına sarılan ısıtıcılar yüksek sıcaklığa dayanıklı yalıtım malzemeleri ile sarılır. Bu şekilde sistemde gazların ideal halde kalmaları sağlanır. Aynı şekilde ısı yalıtımı reaksiyon odasının boşaltılıp sistem atılması sırasında gazların yoğuşmasını önleyerek sistemin uzun süreli çalışmasını da sağlar. Bu şekilde Termal Atomik Katman Biriktirme sistemi uzun süre bakım gerektirmeden çalışabilir.

İşlemin gerçekleşmesi için gereken minimum sıcaklık 80°C'dir ve sıcaklığı daha yüksek değerlere yükseltmek biriktirme oranını artırabilir. Çok yüksek sıcaklıklar için, yani 250°C'nin üzerinde, öncül gaz ayrışması riski olabilir ve istenmeyen reaksiyonlar meydana gelebilir. Bizim işlemimizde tepkime odası 200°C'de, vakum hattı 200°C'de ve gaz hattı da 150°C'de tutularak homojen büyütme sağlanmıştır.

Reaksiyon haznesi ve egzoz sistemi

Burası reaksiyonun meydana geldiği ve filmin numune üzerinde oluşturulduğu yerdir. Bu haznenin bir girişi ve gazın içeri girip boşaldığı bir de çıkışı vardır. Vakum pompası gazı dışarı atmaktan ve hazneyi orta basınç değerlerinde tutmaktan sorumludur. Belirli dönemlerde, öncüllerin kullanılmasıyla reaksiyon haznesinde kaplamalar meydana gelir. Özel işlemler gerektiren durumlarda reaksiyon haznesi temizlenerek diğer işlem için daha temiz hale getirilir. Özellikle balometre ve CMOS işlemleri için mümkün olduğunca farklı malzemeler ile çalışıldıktan sonra reaksiyon haznesi temizlenir. Vakum sisteminin uzun süre sağlıklı çalışabilmesi ve az bakım gerektirmesi için vakum hattı ile pompa arasına tuzak yerleştirilir.

Kontrol ünitesi

Okyay Tech ALD sistemi kullanılarak yapılan çalışmada şekilde görüldüğü gibi kullanıcı ara yüzü bulunmaktadır. Sistem tüm parçaları geliştirilen basit, kullanıcı dostu ara yüz ile kontrol edilmektedir. Yüksek kaliteli, gelişmiş kontrol programlı ve güvenilir elektronik

paketleri göz önünde bulundurmaktadır. Hazırlanmış bu kontrol programı sayesinde; rahatlıkla kaplama reçetelerinizi girebilir, gaz akış durumunu grafik ara yüzünden görebilir, sistemin hangi vakum altında olduğunu anlayabilir, işlem sıcaklıklarını istediğiniz değerlere getirebilir ve en önemlisi tüm bu işlemleri güvenli bir şekilde yapmanızı sağlayacak, anlaşılır bir yapıdadır. Reaktör sıcaklığı, öncül kaynak sıcaklığı ve gaz akış oranı gibi işlem parametreleri birbirinden bağımsız olarak programlanabilmektedir.



Resim 2.1. Atomik katman biriktirme sisteminin kullanıcı ara yüzü

2.3. Plazma Atomik Katman Biriktirme

Plazma destekli ALD'de (PA-ALD), plazma türlerinin yüksek reaktivitesi, film kalitesinden ödün vermeden birikme sıcaklığının düşürülmesine izin verir; ayrıca, daha geniş bir öncü madde aralığı kullanılabilir ve bu nedenle termal ALD' ye kıyasla daha geniş bir malzeme yelpazesi bulunmaktadır [35].

Çoğu malzeme işleme plazması düşük gaz basınçlarında güçlü bir elektrik alanı tarafından üretilir. Gazda bulunan elektronlar yüksek kinetik enerjilere hızlandırılır.

Plazma destekli ALD (PA-ALD) olarak da adlandırılan PEALD, plazma türlerinde yüksek bir reaktiviteye sahiptir, bu da film kalitesinden ödün vermeden birikme sıcaklıklarının azaltılmasını sağlar. İnce film kaplamaları sıcaklığı duyarlı biriktirme yaptığı için bu özellik plazma ALD için önemlidir. Bu da plazma yöntemiyle malzeme özelliklerini geliştirerek kaplama yapmayı sağlar. Ayrıca plazmanın reaktivitesi, daha geniş bir öncü seçiminin kullanılmasını kolaylaştırır ve termal ALD vasıtasıyla zorlayıcı veya erişilemeyen malzemelerin birikmesini sağlar [36]. PEALD ayrıca reaksiyonu arttıran yüksek reaktif türler veya katalizörler sağlar, böylece daha düşük sıcaklıkların yanı sıra biriktirme için daha geniş bir alttaş ve öncü aralığının kullanılmasını sağlar [37]. Bu nedenle, PEALD, ısıya duyarlı alttaşlar üzerinde filmin büyümesi için yararlıdır. PEALD ayrıca termal ALD tarafından üretilen filmlerden daha saf filmler üretebilir [38]. PEALD'nin diğer avantajları, daha fazla öncü seçimi, daha yüksek büyüme oranı ve süreç çok yönlülüğüdür [39].

İşlemin avantajlarına rağmen, PEALD ayrıca istenmeyen yan reaksiyonları da hızlandırır. PEALD sınırlı uygunluğa ve reaktör tasarımlarının daha karmaşık olmasına rağmen, düşük biriktirme sıcaklığı sayesinde kapasitörler, DRAM vb. bazı uygulamalar için iyi bir yöntemdir.



Resim 2.2. a) Bu çalışmada kullanılan OkyayTech Termal ALD, b) OkyayTech Plazma ALD

ALD'nin kaplama tekniği sayesinde endüstride, araştırma ve geliştirme alanlarında yaygın kullanılmaya başlamıştır. Diğer kaplama teknolojileri karşılaştırıldığında avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Ancak Atomik Katman Biriktirme sisteminin en önemli özelliği farklı geometrik şekillere sahip cisimleri homojen olarak kaplayabilmesidir. Bu karmaşık geometrilere sahip cisimleri homojen kaplamasıyla yarı iletken teknolojisinde önemli rol oynamıştır ve özellikle cip teknolojisinin gelişmesini sağlamıştır. Diyot, transistör gibi devre elemanlarının ideal davranışlarındaki sapmaların, üretim metodlarında homojenliğin sağlanamamasıyla direkt etkisi bulunmaktadır. Bu elektronik devre elemanlarının kalitesi ve karakteristiği metal-yarı iletken arasındaki ara yüzey tabakaların homojenliği ile açıklanmıştır [40].

Avantajlarından; birincisi kendinden limitli kimyasal biriktirme tekniği olmasıdır.



Resim 2.3. OkyayTech ALD cihazında trimethylaluminyum (TMA) kimyasalı ile cihazın kendinden limitli olma özelliği grafiksel olarak gösterilmiştir

Resim 2.3'de de görüleceği üzere belli bir sıcaklıktan sonra kendiliğinden sınırlayıcı özelliği sayesinde 250 ° C'de büyütme döngü başına sabit kalmaktadır.

Diğer avantajları, 1 A° hassasiyetle kaplama imkânı sağlar. Konformal bir kaplama yapması diğer fiziksel büyütme yöntemleri ve kimyasal büyütme yöntemlerinden en önemli farkıdır. Tüm yüzeyleri konformal kaplaması özelliği sayesinde, karmaşık geometrilere sahip yapıların yüzeylerini eşit kalınlıkta film büyütmesi yapabilir.



Resim 2.4. Girintili bir yapıya sahip Si alttaş üzerine biriktirilmiş 300 nm kalınlığında bir Al2O3 filminin kesitsel SEM görüntüsü [41]

Diğer kaplama yöntemlerine göre düşük sıcaklıkta işlemlerini gerçekleştirir. Atomik katman biriktirme yöntemi yüzey kontrollü biriktirme sistemidir. Diğer fiziksel ve kimyasal biriktirme sistemleri ise kaynak kontrollüdür [34].

Atomik katman biriktirme sisteminin dezavantajları ise işlem sürelerinin uzun olması, kullanılan kimyasalların limitli olması ve öncüllerin pahalı olası olarak verilebilir. ALD sisteminde kullanılan öncüller, özel metalik ve içerisi zımparalı silindirik şişelere spesifik işlemler ile doldurulmalarından dolayı maliyetleri yüksektir.

Çizelge 2.1'de OkyayTech ALD sistemi ile diğer yöntemler karşılaştırılmıştır.

Özellik	Termal	Saçtırma	Kimyasal	OkyayTech
	Buharlaştırma	Kaplama	Buhar	Atomik Katman
			Kaplama	Biriktirme
Kendinden Limitli İşlem	X	X	X	✓
1 A°ʻdan iyi hassasiyetle kaplama	X	Х	X	✓
Konformal kaplama	X	Х	✓	✓
Karmaşık geometrilerin kaplanması	X	X	-	✓
Düşük sıcaklık	✓	✓	X	✓
Kaplama hızı	✓	✓	X	X
Kimyasal reaksiyon gereksinimi	✓	✓	X	✓

Çizelge 2.1. Kimyasal ve fiziksel buharlaştırma yöntemlerinin karşılaştırılması

2.4. ALD Uygulamaları

Teknoloji ilerledikçe, cihazlar daha mekânsal dağılmış yapılarla nano ve atom seviyelerine doğru küçüldü. ALD'nin uygunluğu, bileşimi ve malzeme kalınlığı üzerindeki kontrolü nedeniyle CVD ve PVD teknikleri gibi diğer ince film bırakma tekniklerine göre avantajları elinde bulundurmaktadır. Nanoteknolojik çalışmalarda ALD'yi diğer kaplama teknolojilerine göre üstün yapan özellikleri; atomik boyutta kalınlık kontrolü, homojen kaplama ve düşük sıcaklıklarda işlem yapılabilme özelliğidir [42-43]. Bu özellikleri sayesinde mikroelektronik uygulamalar için uygundur. Mikroelektronikte ALD, yüksek κ (yüksek geçirgenlik) geçit oksitleri, yüksek bellek kapasitör yalıtkanları, ferroelektrik elektrotlarda ve ara bağlantılar için metaller ve nitrürler kullanılarak yapılan biriktirme işlemlerinde potansiyel bir teknik olarak çalışılmaktadır. Transistörlerin imalatında, araştırma ve geliştirmesinde kalınlığın iyi kontrol edilebilmesi ve yüksek dielektrik sabiti ile uyumlu filmlerin biriktirilmesi için ALD yöntemi sıkça kullanılmıştır [43]. Birkaç araştırmacı, transistörlerin imalatında düşük sıcaklıklı ALD reaktörünün kullanımı üzerine çalışmalar yayınladı [44-45]. Jin ve arkadaşları [46], ince film transistörlerin imal edilmesi için bir dizi Mg1-xZnxO'nun bileşimsel ayarlanması için ALD'nin kullanımı ve ayrıca oksitlerin bileşimini ve oranlarını değiştirmenin malzeme ve cihaz özellikleri üzerindeki etkisini bildirdi. Liu ve arkadaşları [47], ince film transistörü için grafen üzerine çinko oksit biriktirmek için ALD yöntemini kullandı. ALD işleminin uygulanması yoluyla malzemelerin bileşiminin cihazlar üzerindeki etkisi ve sıcaklık transistörlerin etkileri hakkında daha fazla bilgi, atıfta bulunulan makalelerde bulunabilir [48-49].

ALD yöntemiyle gözenekli alümina membranlarda, yüksek performanslı kapasitörler üretmek mümkündür [50]. Groenland ve arkadaşları [51] titanyum nitrür kullanarak metal izolatör silikon (MIS) ve metal izolatör metal (MIM) kapasitörlerini inceledi. İletkenlerin yalıtım malzemeleri üzerine entegrasyonunda atomik tabaka biriktirme işlemini uyguladılar. Dustin ve arkadaşları [52], Al2O3 / SiO2 bazlı metal izolatör-metalkapasitörler geliştirmek için PEALD'yi kullanarak daha fazla araştırma yaptı. Ana malzemeler ve düşük işlem sıcaklığı ile daha iyi kaçak akım yoğunluğu, kapasitans yoğunluğu ve voltaj doğrusalsızlığı elde ettiler [52-53]. Farklı araştırmacılar ALD yönteminin kapasitörler için yapılan uygulamalarında; büyütme oranlarına, sınırlamalara ve farklı malzeme uygulamalarına bakarak çalışmalar yapmışlardır [54-55]. Dinamik rastgele erisimli bellek (DRAM) kapasitörleri ALD'nin baska bir uygulamasıdır. Daha fazla bellek yoğunluğu için kapasitörlerin boyutunun küçültülmesi konusunda büyük çaba sarf edilmektedir. Kapasitansı etkilemeden kapasitör boyutunu değiştirmek için farklı hücre oryantasyonları kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları istifli veya hendek kapasitörlerini içerir [56]. Samsung tarafından geliştirilen yüksek performans ve güvenilirliğe sahip yeni 10 nm sınıfı Dinamik rastgele erişimli belleği (DRAM) üretilmiştir. 8 Gb'lık bu çipin 8 milyardan fazla hücresi bulunmaktadır. Yongalardaki hücrelerin her biri, verileri elektrik yükü şeklinde depolayan bir kapasitörden ve ona erişimi kontrol eden transistörden oluşur. Sistem performansını artıran bu başarıya ALD yöntemi kullanılarak ulaşılmıştır [57].

Yakıt pili teknolojisi, düşük kirletici emisyonları ve yüksek enerji dönüşüm verimliliği nedeniyle umut verici ve güvenilir bir temiz enerji teknolojisidir [58]. ALD'nin bu alana kullanılmasıyla yakıt hücrelerinin maliyetlerini önemli ölçüde düşürebilir ve yakıt

hücrelerinin ömrünü uzatabilir. Yakıt hücrelerinin bir parçası olan katalizörler, yakıt hücrelerinin hem yüksek maliyetine hem de dayanıklılığına önemli bir katkı sağlar [58]. ALD, yüksek Pt yükleme, uygunluk ve dayanıklılık gibi daha önceki zorlukları etkin bir şekilde ele almak için kullanılabilir ve ayrıca katalizörlerin tasarımını geliştirebilir [59].

Doğayı taklit ederek bilimsel ve teknik çalışmalar yapmak toplumlar arasında ortak bir felsefe haline gelmiştir. Biyomimetik, biyolojik sistemlerin yapılarının ve işleyişinin incelenmesi ve mühendislik çözümlerinin tasarımı için model geliştirilmesi anlamına gelir [60]. Bu amaçla çeşitli malzemelerin işlevselleştirilmesinde farklı yöntemler kullanılmıştır [61]. Bu kapsamda, Susan ve Sandia laboratuvarındaki ekip, ALD aracılığıyla kontrollü nanopor mimarisi ve kontrollü kimya ile doğayı (Biyomimetik) taklit eden bir filtreyi patentledi [62-63]. Çalışmalarında ALD teknolojisi kullanarak suyun tuzdan arındırılması için biyomimetik bir membran geliştirdiler.

Biyomedikal uygulamalardaki bazı güncel kullanımlar arasında esnek sensörler oluşturma, nano gözenekli membran geliştirme ve bio uyumlu kaplama çalışmaları da bulunmaktadır.

2.5. Metamalzemeler

Metamalzemeler doğada bulunamayan egzotik optik özellikler sergileyen alt dalga boyu yapılandırılmış kompozit dizilerdir [64]. Bu tasarım mimarileri sayesinde mühendislikte, ışık-madde etkileşimi, ışık ışınlaması, ışık hapsi ve enerji dönüşümü dâhil olmak üzere çeşitli uygulamaların gerçekleştirilmesine yol açabilir [65]. Malzemenin doğal özelliklerinin, malzemenin bileşimi ve elektronik yapısı tarafından tanımlandığı bir hacimsel ortamın aksine, alt dalga boylu metamalzemeler, tasarımın boyutu, şekli ve periyodu tarafından desteklenen rezonans koşullarından yanıt alırlar. Böylece, sistemin optik yanıtı, uygun tasarım metodolojisi kullanılarak geniş ölçüde uyarlanabilir. Metamalzemelerin yüksek frekanslı rejimlerde güçlü manyetik tepkiler gösterme yeteneği bazı dikkat çekici özellikleri gerçekleştirmek için yeni uygulama alanları açmıştır. Alt dalga boyu görüntüleme, negatif kırılma indeksi, görünmez pelerin, mükemmel ışık emilimi vb. dâhil olmak üzere benzersiz olaylar doğal malzemelerle elde edilmesi imkânsızdır. Bu çalışmalarda belirtilen frekanslar için birim hücrenin dikkatlice tasarlanması gerekmektedir. Bu tasarım yapısında, her birimin alt dalga boyu boyutları nedeniyle, olay ışığı tek bir üniteden gelen etkiyi değil, etkili ortamdaki genel ortalama

polarizasyon ve manyetizasyonun etkisini görür. Bu nedenle, alt dalga boyu elemanlarının bu periyodik modelini etkili elektrik geçirgenliğine ($\varepsilon(\omega)$) ve etkili manyetik geçirgenliğe ($\mu(\omega)$) sahip bir ortam olarak düşünebiliriz. Bu sayede ışık ve madde etkileşimini, Maxwell denklemleri kullanılarak güvenli bir şekilde formüle edilebilir. Maxwell denklemlerinin diferansiyel formu aşağıdaki gibi kaynaksız bir ortamda verilir [66]:

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \tag{2.1}$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \tag{2.2}$$

$$\nabla . \vec{D} = 0 \tag{2.3}$$

$$\nabla . \vec{B} = 0 \tag{2.4}$$

Burada;

 $E \stackrel{,}{}$ elektrik alanı (V/m), $H \stackrel{,}{}$ manyetik alanı (A/m), $D \stackrel{,}{}$ elektrik alan akı yoğunluğunu (C/m²), $B \stackrel{,}{}$ manyetik alan akı yoğunluğunu (Wb/m²)' ifade eder. Homojen ve izotropik bir ortamda, bu dört parametre aşağıdaki formül kullanılarak birbirleriyle ilişkili olabilir [66]:

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad \& \quad \vec{B} = \mu \vec{H} \tag{2.5}$$

Böylece, denklemler (2.1)- (2.5) şu şekilde yeniden yazılabilir;

$$\nabla \times \vec{E} = -\mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \tag{2.6}$$

$$\nabla \times \vec{H} = \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$
(2.7)

$$\nabla . \varepsilon \vec{E} = 0 \tag{2.8}$$

$$\nabla \cdot \mu \vec{H} = 0 \tag{2.9}$$

Elektrik ve manyetik alanlar için zaman-harmonik bağımlılığını varsayılırsa, $\vec{E} = E_0 e^{-i\omega t}$ ve $\vec{H} = H_0 e^{-i\omega t}$, denklemlerini (2.6) ve (2.7) olarak yeniden düzenlenebilir [66]:

$$\nabla \times \vec{E} = i\omega\mu\vec{H} \tag{2.10}$$

$$\nabla \times \vec{H} = -i\omega\varepsilon\vec{E} \tag{2.11}$$

Bu eşitliklerden, homojen ve izotropik bir malzeme için dalga denklemi şu şekilde tanımlanabilir [66] :

$$\nabla \times \left(\nabla \times \vec{E}\right) - k^2 \vec{E} = 0 \tag{2.12}$$

Burada k dalga sayısını gösterir ve $k = nk_0$ ' a eşittir. Bu formülde k_0, boş alan dalga sayısıdır ve n ışığın $n = \sqrt{\varepsilon_r \mu_r}$ olarak tanımlandığı ortamın kırılma indeksidir; burada $\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$ ve $\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}$ şeklinde gösterilir.

(2.12)'deki dalga denklemine göre ε_r ve μ_r işaretleri, maddenin içindeki dalganın yayılma ve zayıflama davranışını tanımlar. Bu bağlamda, malzemeler şekil 2.3'de şematik olarak gösterildiği gibi dört farklı grup olarak sınıflandırılabilir.

1. $\varepsilon_r > 0 \ \mu_r > 0;$

Bu ifadeler çoğu malzemeler için ortak sonuçtur. İzolatörler, yarı iletkenler ve plazma frekanslarının üzerindeki frekanslardaki metaller bu özelliği temsil eder. Göreceli geçirgenlik gerçek bir değer varsayarsa (görünür ışık rejiminde izolatörlerin çoğu için geçerlidir), ışık herhangi bir zayıflama olmadan katmanın içinde yayılır. Eğer geçirgenlik karmaşık bir değere sahipse dalga hem yayılan hem de çürüyen doğalara sahiptir. Yarı iletkenler için foton enerjilerinde optik bant boşluklarının üzerindeki ε_r ve μ_r gördüğümüz ifadeler bunu tanımlar [66].

2. $\varepsilon_r < 0 \ \mu_r > 0;$

Bu malzeme sınıfına ε -negatif (ENG) malzemeler denir. Bu özellik genellikle plazma frekansının altındaki frekans rejimindeki metallere ve yüksek oranda katkılı yarı iletkenlere aittir. Bu durumda, $k^2 \sim n^2 < 0$ değeri elde edilir ve bu nedenle, yayılma vektörünün büyük bir hayali kısmı ve güçlü kaybolan bir doğası vardır. Işığın bir metal içinde yayılabileceği derinlik, metal geçirgenliğinin gerçek ve hayali parçalarının genliğine ve ışık frekansı ε_r ve μ_r değerine bağlı olan yüzey derinliği ile ilgilidir [66]. Bu ifade herhangi bir doğal materyalde gözlenmemiştir. Bu durumda, ışık yayılımı hala mümkündür ancak yayılma vektörünün yönü, enerji akış yönünün ters yönündedir (yani, $\vec{E} \times \vec{H}$ vektör yönündedir). Bu da malzemenin solak olduğu anlamına gelir. Bu özellik, özellikle mikrodalga frekans rejimi $\varepsilon_r < 0$, $\mu_r < 0$ 'da metamalzemeler kullanılarak yapay olarak elde edilmiştir [66].

4. $\epsilon_r > 0$, $\mu_r < 0$;

Bu malzeme sınıfına μ -negatif (MNG) malzemeler denir. Durum 2'ye benzer şekilde, ışık yoğunluğu bu ortamın içinde katlanarak bozulur ve bu tür malzemelerle hiçbir yayılma modu desteklenmez. Bu ifade, mikrodalga frekans aralığında $\epsilon_r > 0$, $\mu_r < 0$ ferromanyetik malzemelerin bazılarında görülmüştür.



Resim 2.5. Farklı malzemelerin μ ve ε değerlerine göre sınıflandırılması

2.6. Alternatif Plasmonik Malzemeler

Plazmonik malzemeler [67-68]; ışığın metallerdeki serbest elektronlara bağlanmasından yararlanır ve ışığın yonga üstü optik, algılama, görüntüleme, nano fabrikasyon, enerji

dönüşümü uygulamaları için yeni cihaz konseptlerine yol açan güçlü alan geliştirmeleri ile alt dalga boyları boyutlarına lokalizasyonu için kırınım sınırının kırılmasına izin verir. Plazmoniklerin heyecan verici yönlerinden biri, bir fotonun enerjisini ve momentumunu metallerdeki serbest elektronların kolektif salınımlarına bağlayarak hem fotoniklerin hem de elektroniklerin özelliklerini birleştirmesidir [68-69]. Plazmonik yapıların oluşturucu metalik yapı taşlarında yüzey plazmonları [67] olarak bilinen alt dalga boyu bağlı salınımlar, ışığı metal yüzey veya nano yapının etrafında güçlü bir şekilde lokalize edebilir ve böylece ışık-madde etkileşimlerini büyük ölçüde artırabilir. Yüzey plazmonları, bir arayüzle birlikte çoğalabilir ve bize nano ölçekli çip seviyesi ara bağlantı olasılığı verir veya optik nanotenler, ultra küçük optik dedektörler, gelişmiş sensörler ve veri depolama gibi cihazlar sağlayan yerelleştirilmiş yüzey plazmon rezonansları (LSPR) olarak bulunabilirler [70]. Son zamanlarda, plazmoniklerin uygulama alanı, metamalzemelerin ilgili alanlarının tanıtılmasıyla önemli ölçüde genişlemiş [71-72] ve ışığın dönüşümleri konuları geliştirilmiştir [73-74]. Birçok yeni fiziksel olay, alışılmadık optik özelliklere sahip yapılar ve uygulama prototipleri plazmonik, metamalzeme ve TO'da gösterilmiştir. Bunlar, nano ölçekli optik dalga kılavuzlarından ve nanolazerlerden [67-69-75] egzotik kırılma indisine sahip materyallere, örneğin negatif [71-72] veya sıfıra yakın kırılma indisine kadar değişir. Bu tür yapılar, hiperlensin dalga boyu altı çözünürlüğünü, hiperbolik dispersiyon veya hiperbolik metamalzemelere [76-77] sahip özel bir meta malzeme sınıfı ve birkaçını belirtmek için görünmezlik pelerini [72-73] oluşturmak için ışığı bükme yeteneğine izin verir. Bununla birlikte, bu yeni konseptleri ve tasarımları gerçek ve pratik teknolojilere dönüştürmek, malzeme teknolojisinden destek gerektirir [78-79]. Plazmonikler ve metamalzemeler, kurucu malzemelerin özelliklerinin mühendisliğinin çok önemli olduğu bir durumdur. Plazmoniklerin ana amacının – nanoölçekte ışığı ve optik metamalzemelerin [72] rezonant özelliklerini yönlendirmesini ve manipüle etmesini sağlamak için- optik özellikleri olağanüstü optik performansa sahip cihazlar tasarlamak için çok önemli olan metalik bileşenlere ihtiyaç duyuyoruz. Yüksek performansa ek olarak, cihazların gerçek dünyadaki uygulamalarda yararlı olabilmesi için düşük maliyetli, sağlam, güvenilir, üretilmesi ve entegre edilmesi gerekir [78]. Bu ek gereklilikler, bir plazmonik cihazın metalik bileşenlerinin seçimine bazı kısıtlamalar getirir. Bu nedenle, herhangi bir plazmonik cihazdaki bileşen malzemelerin malzeme özelliklerinin optimizasyonu karmaşık bir ters tasarım problemidir [80]. Sorun, ideal bir çözüm aramak için birçok farklı şekilde

ele alınabilir, ancak sorunu çözmek için çeşitli yaklaşımların ayrıntılarına girmeden önce,

sorunu daha spesifik terimlerle formüle etmeye ve ideal bir plazmonik malzeme tanımlamaya değer.

Herhangi bir malzemenin optik özellikleri elektriksel geçirgenlik (ɛ) ve manyetik geçirgenlik (µ) ile yakalanabilir. Optik frekanslarda, hemen hemen tüm doğal malzemeler ihmal edilebilir manyetik tepki gösterir ve bu nedenle bunların nispi geçirgenlikleri uyumludur. Geçirgenliğin gerçek kısmının işaretine bağlı olarak, bir malzeme dielektrik veya metalik (plazmonik) olarak sınıflandırılabilir. Dielektrik malzemeler, ilgilenilen dalga boyu aralığında geçirgenliğin pozitif bir gerçek kısmını sergilerken, plazmonik malzemeler geçirgenliğin negatif bir gerçek bölümünü sergilerler [67]. Geçirgenliğin hayali kısmı, bu malzemelerdeki optik kayıpları gösterir. Geçirgenliğin hayali kısmı ne kadar büyük olursa, optik kayıplar da o kadar büyük olur. Genel olarak, geçirgenliğin küçük bir hayali kısmına sahip malzemelerin olması tercih edilir, böylece optik kayıplar en aza indirilir. Dielektrikte kayıplar önemsiz derecede küçük olabilir. Ancak, metaller için durum böyle değildir. Bu nedenle, iyi bir plazmonik malzemenin, geçirgenliğin negatif bir gerçek kısmını ve geçirgenliğin olabildiğince hayali bir kısmını spektral ilgi aralığında sergilemesi gerekir [78-81]. İdeal bir plazmonik malzeme, geçirgenliğin negatif bir gerçek kısmına ve spektral ilgi aralığında geçirgenliğin sıfır hayali kısmına (veya sıfır optik kayıplara) sahip olacaktır [82]. İyi bir plazmonik malzemenin optik özellikleri ile ilgili gereksinimlere ek olarak, yararlı bir plazmonik malzeme kimyasal olarak kararlı, mekanik olarak sağlam olmalı ve mevcut yarı iletken cihazlarla imal edilmesi ve entegre edilmesi kolay olmalıdır [80]. Tüm bu gereksinimleri aynı anda karşılayan bir malzeme üretmek zor bir iştir. Bununla birlikte, iyi ve kullanışlı plazmonik materyalleri bulma veya tasarlamada kılavuz olarak kullanılabilecek daha basit metodolojiler bulmak mümkündür. Metodolojileri incelemeye başlamadan önce, malzemelerin optik özelliklerinin kökenini anlamak gerekir.

2.7. Şeffaf İletken Oksitler

Çinko oksit, kadmiyum oksit ve indiyum oksit gibi oksit yarı iletkenleri, film iletken hale getirmek için yüksek oranda katılabilir [83]. Bu yarı iletkenler büyük bir bant aralığına sahip olduklarından, görünür aralıkta (VIS) saydamdırlar. Bu nedenle, bu malzemeler şeffaf iletken oksitler olarak bilinir (TCO). Bu tür TCO'lar, piksel devresine elektrik kontakları oluşturdukları ekran panellerindeki uygulamalar için popülerdir. En popüler TCO'lardan biri de indiyum kalay oksittir (ITO). Çok yoğun şekilde katlanabildikleri için,

TCO'lar yüksek DC iletkenliği sergilerler. Onlara NIR serisinde metal benzeri optik özellikler kazandıran özellik tam olarak bu özelliktir. Diğer yarı iletkenler gibi, TCO'ların optik özellikleri de taşıyıcı konsantrasyonu / katkısı değiştirilerek ayarlanabilir. İnce filmlere ve birçok farklı nanoyapıya, polikristalin ve kristalin yapılara dönüştürülebilir, standart imalat prosedürleri ile şekillendirilebilir ve diğer birçok standart teknolojiyle entegre edilebilirler. Böylece, TCO'lar NIR'de alternatif plazmonik malzemeler olarak bariz bir seçim oluşturur. Birçok TCO arasında, önceki çalışmalarımız, ağır şekilde katkılı ZnO ve ITO'nun NIR uygulamaları için iyi adaylar olduğunu göstermiştir.



Resim 2.6. (a) Gerçek (b) TCO filmlerinin dielektrik fonksiyonunun hayali parçaları

Al:ZnO (2 wt %), Ga:ZnO (4 wt %), ve ITO (ağırlıkça %10) darbeli lazer birikimi kullanılarak oluşturulur. Biriktirme koşulları, en düşük kayıpları ve en yüksek plazma frekansını üretmek üzere optimize edilmiştir. [80] 'ten yeniden basılmıştır.

Resim 2.6'da, elipsometri ölçümlerinden çıkarılan TCO filmlerinin optik özelliklerini göstermektedir. TCO'ların dielektrik fonksiyonlarının alınması Drude-Lorentz modeline dayanmaktadır. Drude modeli, serbest taşıyıcıları hesaba katmak için eklenmiş ve Lorentz osilatörü, bant kenarında bantlar arası geçişleri hesaba katmak için UV'ye eklenmiştir. Açıkça, AZO en düşük kayıplı TCO'dur, bunu ITO ve ardından GZO izler. Bununla birlikte, filmleri AZO'da maksimum taşıyıcı konsantrasyonu için optimize etmek, diğer iki TCO'ya kıyasla daha zordur. TCO filmlerinin kalıbı, TCO bazlı plazmonik cihazlara doğru önemli bir adımdır [85]. TCO filmler, standart imalat teknikleri kullanılarak mikro ve nano ölçekli desenlenebilir. Özellikle TCO'lardaki nano yapılar, elektron ışını litografisi ve
ardından reaktif iyon dağlama (RIE), ıslak kimyasal dağlama ve (lift-off) mikro yapı kaldırma işlemi kullanılarak oluşturulabilir. Mikro yapı kaldırma işlemi (lift-off), GZO filminin birikimi sırasında direnç sertleştiği ve küçük özelliklerin giderilmesinde zorluklar yarattığı için, şekillendirilebilen minimum özellik boyutunu sınırlar. Bunun yerine aşındırma tekniği kullanılarak bu sorun aşılabilir. Özellikle, klor kimyası ile bir RIE prosedürü GZO ve AZO filmleri için iyi çalışırken, ITO florin kimyası ile şekillendirilebilir. AZO filminin tane boyutunun imal edilebilecek en küçük deseni sınırladığı bulunmuştur. Yukarıda bahsedilen yöntemlere ek olarak, TCO nanoyapıları nanoküreler ve nanoteller olarak sentezlenebilir [85-86]. Bu oksit malzemeler, nano yapıları sentezlemek için buhar-sıvı-katı (VLS) tekniği, çözelti işleme ve diğer birçok teknik dahil olmak üzere bir dizi uygulanabilir kimyasal yol sağlar. Bu malzemeler ayrıca, plazmonik geliştirilmiş biyo-tespit şemalarında yaygın olarak kullanılan altın nanoparçacıklarda olduğu gibi birçok farklı biyomolekül ile fonksiyonelleştirilebilir [87-88]. Son zamanlarda, bir dizi çalışma TCO nanoparçacıklarında LSPR davranışını göstermiştir. Bu raporlar ayrıca TCO nanopartiküllerindeki katkı seviyesini ayarlayarak LSPR frekansının ayarlanmasını göstermiştir. Kanehara [89], ITO nanoparçacıklarındaki SP rezonans frekansının, dopingi değiştirerek yaklaşık 1.6-2.2 µm dalga boyundan ayarlanabileceğini göstermiştir. İndiyum oksit içinde %10 mol kalayın katkısı, 1618 nm'lik en kısa rezonans dalga boyunu sağlamıştır. Garcia [90], ITO nanopartiküllerinde 4 nm ila 12 nm arasında değişen boyutlarda ayarlanabilir bir LSPR göstermiştir. LSPR'deki ayarlanabilirlik, taşıyıcı konsantrasyonunun değiştirilmesi veya elektrokimyasal olarak doping yoluyla elde edildi. Elektrokimyasal hücreye 1,5 ila 4 V arasında bir voltaj uygulanması, taşıyıcı konsantrasyonunda üç kat bir değişikliğe neden oldu ve bu da rezonans dalga boyunda bir kaymaya neden oldu. AZO nanoparçacıkları ile yapılan benzer çalışmalar da literatürde yer almıştır [91]. Bu sentezleme yöntemi, LSPR'de %7,3 ila 1,4 oranında doping seviyelerine karşılık gelen dalga boyu aralığını 3 ila 10 µm arasında bir kaydırma yaratmıştır. ITO nanotel dizileri üzerine yakın zamanda Li ve arkadaşları tarafından bir çalışma yapılmıştır [92]. Bu çalışmada, ITO nanotelleri, kontrollü periyodiklik veya rastgele sırayla kafes uyumlu alt tabakalar üzerinde büyütülmüştür. Her iki yapı da nanotellerin uyarılan eksenel ve radyal plazmonik modlarına karşılık gelen iki plazmonik rezonans gösterildi ve bu rezonanslar, tavlama koşulları değiştirilerek ayarlandı. ITO'daki taşıyıcı konsantrasyonu, azot bakımından zengin bir ortamda tavlama ile arttırılabilir bu da elektron donörleri olarak hareket eden daha fazla oksijen boşluğu kusuruna neden olur. Bu şekilde, tavlama koşullarının değiştirilmesi taşıyıcı konsantrasyonunu ve dolayısıyla ITO nanorodlarının geçirgenliğini değiştirdi ve bu da plazmon rezonans dalga boyunda bir kayma ile sonuçlandı.

Şeffaf iletken oksitler sadece ayarlanabilir plazmonik elemanlar olarak değil, aynı zamanda kimyasal sensörler olarak da kullanılabilir. Son zamanlarda, ITO filmlerinin plazmonik gaz sensörleri olarak yararlı olduğu gösterilmiştir [93].

Son araştırmalar TCO'ların NIR'deki metamalzeme uygulamaları için umut verici plazmonik materyaller olduğunu gösterdi [94]. ZnO, geçirgenlik değeri yaklaşık 4 olan bir dielektrik malzemedir. Buna karşılık, AZO yaklaşık 1,8 µm'dan daha uzun dalga boyları için NIR' da metalik özellikler sergilemiştir. Bu tür metamalzemeler, negatif kırılma sergileme yeteneği de dâhil olmak üzere birçok olağandışı özelliğe sahip olabilir. Negatif kırılma sadece düşük kayıplı metamalzemelerde gözlemlenebilir çünkü yüksek kayıplar ihmal edilebilir iletim ve negatif kırılma için uygun olmayan optik özellikler ile sonuçlanır. Düzlemsel geometrilerdeki asil metal tabanlı cihazların çoğu NIR' de yüksek kayıplardan muzdariptir. Bununla birlikte, AZO / ZnO kombinasyonu, kayıplı asil metalleri ortadan kaldırır ve böylece NIR' de düşük kayıplı metamalzemeleri sağlayarak bu dezavantajın üstesinden gelir [95].

Şeffaf iletken oksitlerin, modülatörler ve anahtarlar gibi ayarlanabilir plazmonik cihazlar için de iyi olduğu gösterilmiştir. Bu nedenle, bu malzemelerin plazmonik bileşenler olarak çok yararlı olabileceği niş uygulamalar vardır.

3. TASARIM VE SİMÜLASYON

Bu çalışmada, tasarımda kullanılan geometri özgün olarak araştırılmış ve yapılmıştır. Bununla birlikte, bu çalışmada elde edilen sonuçlar benzersiz olmuştur ve bu başarı sadece saf optimizasyon nedeniyle değil, malzeme özelliklerinin sistematik bir çalışması ve doğru malzeme seçimi ile ilgili olduğunu düşündürmüştür. Tasarım aşamasında periyodik yapıda Si nanotellerin boyutları oluşturulmuştur. Bu bölümde, tasarımın optimizasyonuna yol açan malzeme analizi ve veri uyarlaması tartışılacaktır. Bu bölüm aşağıdaki gibi sınıflandırılmıştır [96];

- Simülasyon alanı ve tasarım geometrisi
- Sınır koşulları
- Uyarma ve spektral
- Parametrik optimizasyon: Farklı geometrilerin etkisi

Bu çalışmadaki tasarımın geometrisi veya topolojisi, Si nanotel bir yapı olarak ifade edilebilir, üst metal tabakası Resim 3.1'de yapı AZO katman kabuğu ile kaplanmıştır. Yapı, nanotel tabaka üzerindeki rezonant plazmonik modları desteklemektedir. Bu modların sayısı ve onların dağıtıcı ve ana emilim özelliği nano tellerin uzunluğu ile değişmektedir. Her modun analizleri için de sayısal çözümlemeler gerektir. Bu çözümlemeleri yapabilmek ve malzemelerin optik özelliklerini inceleyebilmek için Lumerical FDTD Solution programı kullanılmıştır. FDTD, her frekans için ayrı simülasyonlar yürütmesi gereken, frekans alanında çalışan sonlu eleman çözücülerle karşılaştırıldığında, tek bantta geniş bant simülasyonları çalıştırma avantajına sahiptir. Bu özellik, adından da anlaşılacağı gibi ultra geniş bantlı emicilerin tasarımı için özellikle önemli olduğu literatürden de görülmektedir [106-107].





3.1. Simülasyon Alanı ve Tasarım Geometrisi

3.1.1. Sınır koşulları

Dikdörtgen birim hücrenin 6 kenar yüzeyi vardır. Bunlar x, y ve z olmak üzere üç Kartezyen bileşen için pozitif ve negatif yüzeylerdir ve simülasyon alanı birim hücrenin bu kenarlarında sonlandırılır. Burada uygun sınır koşulları gereklidir ve plazmonik metamalzemeler için kullanılan sınır koşulları bu bölümde incelenmiştir [106].

Lumerical FDTD Solutions programı, kenarlar için 6 farklı sınır koşulu sağlar [107-108].

Mükemmel uyumlu katman (PML)

Bu yansımasız bir sınır koşuludur. Katmanın adı, elektromanyetikte, eşleşen bölgelerin dalgaları yansıtmadığı, eşsiz bölgelerin ise uyumsuzluk derecesine göre dalgaları yansıttığı gerçeğinden kaynaklanmaktadır. Bölgeler, cihaz düzeyinde iki ayrı iletim hattına ve üç boyutlu yayılma problemi üzerinde bir hava bölgesine veya bir dielektrik bölgeye karşılık gelebilir. Bu sınır koşulu, yankısız bir odanın duvarlarını sayısal yollarla taklit eder. Sınırlar, üzerlerine gelen elektromanyetik dalgaları emer ve simülasyon alanı içindeki

yapıya geri yansıma olmaz. Bu yapı, kademeli olarak artan dağılma ile yüzeyin dış kısmına birkaç (tipik olarak 8 ila 10) tabaka eklenerek elde edilir. Kademeli değişim, dalgaların geri yansımasını önler ve dağılma dalgaları emer [96].

Metal veya mükemmel elektrik iletkeni (PEC)

Bu sınır koşulu mükemmel bir elektrik iletkeni görevi görür. Bu tür yüzeyler için, yüzeye paralel elektrik alan bileşeni ve yüzeye dik manyetik alan bileşeni sıfır olmaya zorlanır. Bu, herhangi bir gücün, verilen yüzeyden simülasyon alanından kaçmasına izin vermeyen, mükemmel yansıtan bir sınır koşulu sağlar [96].

Mükemmel manyetik iletken (PMC)

Bu, PEC durumunun manyetik eşdeğeridir. Yüzeye paralel olan manyetik alan bileşeni ve yüzeye dik elektrik alanı sıfır olmaya zorlanır ve mükemmel bir yansıma koşulu oluşturur. PEC, metaller kullanılarak deneysel olarak büyük ölçüde gerçekleştirilebilirken, PMC sınır koşulunun deneysel olarak gerçekleştirilemeyeceğine dikkat edilmelidir [96].

Periyodik sınır durumu

Bu durum, hem elektromanyetik alanlar hem de yapılar periyodik olduğunda kullanılabilir. Periyodikliğin doğasına bağlı olarak, bu durum bir, iki veya üç eksende uygulanabilir. Yapısal ve elektromanyetik periyodikliğe dayanarak, simülasyon alanının iki ucu bu sınır koşulu ile "bağlantılıdır". Diğer sınır koşullarının aksine, bu koşul aynı eksendeki hem pozitif hem de negatif taraflar için geçerlidir. Eğer periyodik olarak pozitif x tarafı seçilirse, aynı durum negatif x tarafı için de aynıdır [109].

Bloch sınır durumu

Bu durum, periyodik sınır koşulunun bir uzantısıdır. Alan periyodik yapının birim hücreleri arasında bir faz farkı içerdiğinde periyodik bir yapı analiz edilir. Bu sınır koşulu özellikle yapının eğik uyarılması için kullanılır [96].

Simetrik / anti-simetrik sınır durumu

Bir problem (hem yapı hem de kaynak) simetri düzlemi gösterdiğinde, bu sınır koşulu kullanılabilir. Simetrik sınır koşulu, elektrik alanı için bir ayna ve manyetik alan için antiayna görevi görür. Anti-simetrik sınır koşulu, manyetik alan için bir ayna ve elektrik alanı için ise bir anti-ayna görevi görür. Bu tezde, Şekil 3.1'de gösterildiği gibi emicinin birim hücresini tarif etmek için iki sınır koşulu, PML ve Periyodik tip kullanılır. Emici yapı sonsuz ölçüde x ve y yönlerinde periyodik olduğundan, birim hücrenin x ve y eksenlerine dik olan yüzeylerine periyodik sınır koşulu uygulanır [110].

3.1.2. Uyarma ve spektrumlar

Simülasyon, uygun bir darbe spektrumunu sentezlemek için bir düzlem dalga kaynağı kullanılarak bir zaman darbe uyarımının tasarımı ile başlar. Ardından, tasarlanan zaman alanı darbesi simülasyon alanına başlatılır. Simülasyon alanı x ve y yönlerinde periyodik olduğundan, kaynak geometrisinin de aynı yönlerde olması gerekir.

Bu çalışma boyunca, benzer ancak farklı spektrumlara sahip çeşitli darbeler kullanılmıştır. Son olarak, en yaygın kullanılan atım burada açıklanacaktır.

Frekans alanındaki Gauss spektrumuna veya dalga boyu alanındaki eğri Gauss'a karşılık gelen başlangıç ofseti 11,31 fs ve 3,99 fs atım uzunluğuna sahip bir darbe kullanıldı. Dalga boyu alanında, atım 2 mikron ila 20 mikron aralığında olacak şekilde tasarlanmıştır. Bu spektrum aralığı mevcut malzemelerin sayısal hesaplamalarına uygun olduğu için seçildi [96].

3.2. Parametrik Optimizasyon: Farklı Geometrilerin Etkisi

Malzeme veri toplama ve model uydurma tamamlandıktan sonra, kaynak ve yapılarla simülasyon alanı tanımlanır; eşzamanlı simülasyonlar çalıştırılır ve optimizasyon başlar. Tüm tasarım prosedürü birçok yinelemeyi içerir ve bazıları burada ihmal edilecek ve nihai tasarımın etrafındaki yakınsak sonuçlar gösterilecektir.

Başlangıç olarak, tasarımda maksimum emilim BW'sini elde etmek için geometrik olarak optimize edilmelidir. Bu amaçla, tasarlanan emicinin optik performansını sayısal olarak simüle etmek için zamanda sonlu farklar yöntemi (FDTD) yazılım paketi (Lumerical FDTD Solutions) [96] kullanılır. Şekil 3.1'de gösterilen birim hücre, istenen polarizasyon ve insidans açılarında spektrumu 2 nm'den 20 nm'ye kapsayan geniş bantlı bir zaman darbesi ile uyarılır. X ve y yönlerindeki sınır koşulları (BC'ler) periyodik BC'ler olarak seçilirken, alt ve üst BC'ler mükemmel bir şekilde eşleşen katman (PML) olarak ayarlanır. Genel olarak, bir sistemin emilimi A, A = 1-R-T formülü kullanılarak bulunabilir; burada R, etkili yansıma katsayısıdır ve T, yapı için hesaplanan etkili iletim katsayısıdır. Alt katmanın neredeyse hiç iletimi olmayan optik olarak kalın bir ayna olduğu düşünüldüğünde, bu cihazda sıfır geçirgenlik olduğu güvenle söylenebilir. Bu nedenle, soğurma spektrumları, A = 1-R formülü kullanılarak doğrudan yansıma spektrumlarından hesaplanabilir. Bu amaçla, yansıma monitörü yalnızca yansıyan dalgayı toplamak için olay kaynağı uyarma düzleminin üzerine yerleştirilir [96].

4. ÜRETİM METODLARI VE KARAKTERİZASYON

Bu bölümde tezde kullanılan üretim metotlarını ve karakterizasyon yöntemlerini ayrı ayrı inceleyeceğiz. İlk bölümde üretim metotları ikinci kısımda da karakterizasyon yöntemleri ele alınacaktır. Yapılan işlem sırasına göre anlatım sağlanacaktır.

4.1. Üretim Metotları

4.1.1. Örneğin temizlenmesi ve hazırlanması

Önerilen tasarımı yapabilmek için ilk önce alttaşın temizlenip hazırlanması gerekmektedir. Bu amaçla numuneye standart silikon dilim temizleme işlemi uygulanmıştır.

İlk etapta 4 inçlik silikon dilim/pul alttaşı dicer aracı kullanılarak 1 cm x 1 cm'lik parçalara ayrılmıştır. Kullanılan silikon dilim büyütme yönü (111) olarak seçildi. Yüzeyi parlak ve katkısız alttaş seçilerek işlemlere başlanmıştır. Temizleme işlemine başlamak için öncelikle numunedeki organik kalıntıları ve tozu temizlemek için güçlü bir asit çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan kimyasal Piranha olarak adlandırılır. Piranha, hidrojen peroksit (H2O2) ve sülfürik asit (H₂SO₄) içeren bir karışımdır. Kütlece 3'e 1 oranında oluşturulan güçlü bir organik çözücüdür. Bu kimyasallar bir kap içerisinde karıştırdıktan sonra, çözeltinin termodinamik dengede olduğundan emin olmak için 5 dakika bekletildi. Daha sonra silikon alttaş numune parçalarının üzerindeki organik kirleticileri temizlemek için hazırlanan çözeltinin içine yerleştirilir. Numuneler 5 dakika boyunca kabın içerisinde bekletildiler. Daha sonra numuneler kabın içerisinden çıkartılıp ve kimyasalın numuneden tamamen temizlendiğinden emin olmak için birkaç kez deiyonize (DI) su ile yıkandılar. Bu işlem de tamamladıktan sonra numune tehlikeli bir asit olan hidroflorik (HF) içine yerleştirildi. Böylece SiO₂ doğal metalleri de numune üzerinden temizlenmiş olur. HF güçlü bir metal oksit dağlayıcı olduğundan numuneler HF içerisine sadece 30 saniye kadar daldırılıp hemen çıkarıldılar. Bu islem de oksitlenmiş ultra ince üst tabakayı yüzeyden arındırmak için gereklidir. Numune bu işlemden sonra tekrar tüm kalıntıların ve kimyasalların uzaklaştırıldığından emin olmak için deiyonize (DI) su ile birkaç kez temizlendiler. Son olarak numunenin üzerine azot gazı (N2) tutarak kurutma işlemi uygulandı. Bu temizlik işlemleri her numune çalışmasında uygulanmıştır. Bu uygulama işlemleri çeker ocakta ve gerekli tüm iş güvenlik önlemleri alınarak yapılmıştır. Böylece oluşabilecek potansiyel risklerin önüne geçilmiştir. Bu işlemleri yaparken neopren eldiven ve koruyucu gözlük kullanılmıştır. Temizlik işlemlerinin bitirilmesiyle birlikte numune petri kabına yerleştirilmiş ve diğer işlemler için hazır hale getirilmiştir.

4.1.2. Nanotel üretimi

Nano teller çapı 100 nm' den daha küçük nano ölçekli yapılardır. Karbon nano tüplerin üretilmesiyle birlikte nano-tel, nano-tüp vb. gibi yapılar ilgi odağı olmuş ve bu alanlarda çalışılmaya başlanmıştır. Özellikle yüksek hızlı ve yüksek performanslı aygıtların üretimi için nano tel yapılar ünlüdür. Nano yapıların üretim metodlarının gelişmesiyle birlikte bu yapılar ile çalışmalar da hız kazanmıştır. Özellikle nano ölçeklerdeki yapıların kuantum mekanik etkisi önemli olduğundan bu yapılara kuantum nano teller de denir. Nano teller oluşturulurken birçok farklı malzeme kullanılabilir [97].

Bu çalışmada reaktif iyon aşındırma (RIE) yöntemi kullanılarak tasarımda elde edilen Si nano tel yapılar oluşturulmuştur. Bu yöntem ile aşındırma işlemi yaparak mikro üretim sağlamaktadır. Tipik reaktif iyon aşındırma cihazı üç temel kısımdan oluşur. İçerisinde örneğinizi yerleştireceğiniz bir reaksiyon odası bulunur. İşlem vakum altında gerçekleştirildi. Örnek iki paralel levha arasına yerleştirilir ve odanın diğer kısımlarından izole edildi. Kullanılan gaz tipi ve miktarı, sistemin basıncı yapılan işlemin niteliği açısından önemlidir. İşlem dikey yönde gerçekleştirildi. Yatay aşındırma bilerek minimize edilmiştir çünkü bu aşındırma sayesinde düzgün ve keskin yapılar oluşturulmak istenmektedir.

İyon yoğunluğunu, elektron sıcaklığını ve plazma kaynağını kontrol etmek düzgün bir aşındırma için önemlidir. Resim 4.1'de reaktif iyon aşındırma sisteminin temel görüntüsü bulunmaktadır.



Resim 4.1. RIE cihazının şematiği

4.1.3. Termal atomik katman biriktirme prosesi

Silikon alttaş üzerine siyah nanotel üretimini yapıldıktan sonra ALD cihazında AZO kaplaması yapıldı. Gerekli reçete çalışmaları ve literatür incelemesinden sonra geliştirilen reçeteler kullanıcı ara yüzünde, kaplama reçetesi olarak girilmiş ve biriktirme işlemi yapılmıştır. Bu çalışmada en ideal olan reçete (Sıcaklıklar: tepkime odası 200 °C, gaz hattı 150 °C ve vakum hattı 200 °C olarak, gaz akışı parametresi de 20 sccm olarak) ile çalışma tamamlanmıştır.



Resim 4.2. Okyay Tech termal ve plazma ALD sistemleri

AZO reçetesi

Çizelge 4.1'de AZO reçetesinin çalışmalar sonucunda elde edilen optimizasyonu görülmektedir. Reçetede reaksiyon odası sıcaklığı, gaz akış oranı ve öncüllerin sisteme atım süreleri en ideal durum için ayarlanmıştır. Katman biriktirme oranları hesaplanarak reçetenin tekrarlanma sayısı da yazılmıştır.

1	Heater 1	200	derece
2	Heater 2	200	derece
3	Heater 3	150	derece
4	Heater 4	150	derece
5	Flow	20	sccm
6	wait	30	min
7	pulse	Zn	15 ms
8	wait	20	second
9	pulse	H2O	15 ms
10	wait	10	second
11	jump	5	25 cycle
12	pulse	Zn	15 ms
13	wait	20	second
14	pulse	H2O	15 ms
15	wait	10	second
16	jump	10	25 cycle
17	pulse	H2O	15 ms
18	wait	10	second
19	pulse	Al	15 ms
20	wait	10	second
21	jump	5	200cycle

Çizelge 4.1. AZO reçetesi

ALD ile ince filmlerin üretimi

Daha önceki bölümlerde de belirtildiği gibi, Atomik katman Biriktirme, iki farklı metal ve oksijen içeren gazın ardışık olarak tepkime odasına sokularak, metal oksit tabakasının tek tabakalı oluşumuna yol açacağı kendi kendine sonlanan bir işlemdir. Bu amaçla, taşıyıcı gaz akışı 20 sccm olarak ayarlandı ve hem Al hem de O öncülleri için ise 15 ms' lik bir darbe süresi ayarlandı. Tepkime oda sıcaklığını 200 °C değerine getirdikten sonra, odaya ilk su paslandı ve 20 saniye boyunca temizleme işlemine devam edildi. Su yüzeyde kimyasal olarak OH grupları olarak adsorbe edilir [19-20-21-98].



Resim 4.3. Tipik ALD reaksiyon işlem basamakları

Daha sonra ikinci yarım döngüde, TMA öncülü, aynı miktar ve boşaltma süreleriyle hazneye gönderildi. Bu yarım döngüde H molekülü yüzeyden ayrılır ve Al kimyasal olarak yüzeye bağlanır. Bu şekilde, Al₂O₃ oluşur. Bu işlem basamakları, Resim 4.3'de şematik olarak açıklanmıştır. İşlemin kimyasal reaksiyonu aşağıdaki gibidir [19-20-21-98];

$$3H_2O + 2Al(CH_3)_3 \to Al_2O_3 + 6CH_4$$
(4.1)

4.2. Karakterizasyon

Bu bölümde, üretimi yapılan yapının karakterizasyon işlemlerinden bahsedilecektir. Kullanılan tüm ekipman ve cihazların tanıtımı yapılıp elde edilen sonuçlar bu bölümde sunulacaktır.

Tasarımı ve üretimi yapılan yapının işlem sırasına göre karakterizasyon araçları ve yöntemleri kronolojik sıralamayla anlatılacaktır. Üretilen yapının üzerine ince film kaplama yapılarak bir sistem üretilmiştir. Bu sistemin kalınlığı, optik özellikleri, element kompozisyonları, kristal yapıları ve fazları hakkında bilgiye ulaşılacaktır. Üretilen yapıyı görselleştirmek ve boyutlarının tasarımla tutarlılığını kontrol etmek için tarama elektron mikroskobu (SEM) kullanıldı. Kristal yapı tayini için ince film kaplama yöntemine daha uygun olan XRD cihazı kullanıldı. Silikon nanoteller üzerine optimize edilen reçeteyle

AZO kabuk yapısı oluşturuldu ve X- ışını Foto-elektron Spektroskopisi (XPS) cihazıyla yapının tabakalarının oluşumları incelendi.

Genel tasarımın soğurma tepkisini elde etmek için Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) kullanıldı.

4.2.1. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

Diğer herhangi bir elektron mikroskobu yönteminde olduğu gibi, taramalı elektron mikroskopisi (SEM) bir örneği görüntülemek için hızlandırılmış elektronlar kullanır. Resim 4.4' de kullanılan SEM cihazı görülmektedir. Temel olarak elektron ışını yansıtılırken (geri saçılmış) aynı zamanda ikincil elektronlar olarak adlandırılan elektronlar yüzeyi tarar. Numune atomlarından yayılan ikincil elektronlar sayesinde yüzey topolojisi ve malzeme kompozisyonu hakkında bilgi elde edilmiş olur. Numune tarama yapılmadan önce vakum odasına yerleştirilir. Böylece elektronların ortamda bulunan moleküllerle etkileşimi en aza indirilmiş olur [99].

Hızlandırılmış elektronların optik fotonlara kıyasla düşük (De Broglie) dalga boyu nedeniyle görüntü çözünürlüğü nispeten yüksektir. Bir SEM görüntüsü 5 nm çözünürlüğe sahip olabilir. Elektron yoğunluğu arttırılırsa yöntem, örnek için yıkıcı olabilir. Bu çalışmada üstten SEM görüntüsü kullanılarak örnek üzerinde nanotel desenlerinin oluşumu kontrol edilmiştir.



Resim 4.4. Karakterizasyon için kullanılan SEM cihazı

4.2.3. Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Bir tasarımın emilim tepkisini optik olarak karakterize etmek için farklı yöntemler olmasına rağmen, bu çalışmada sadece yansıtıcı FTIR karakterizasyonu kullanıldı. FTIR tekniği, nispeten kısa sürede yakın kızılötesi (NIR) ve uzak kızılötesi (FIR) rejimlerde geniş bir spektral tepki elde edebilen, dolaylı interferometrik bir ölçüm tekniğidir. Yöntemin etkinliği cihazın tüm dalga boylarını aynı anda toplama yeteneğinden gelir. Sinyalin interferogramı bir interferometre ile elde edilir ve spektrumu elde etmek için interferogramda bir Fourier dönüşümü gerçekleştirilir. FTIR cihazı, intefreogram verilerini dijital olarak toplar ve Fourier dönüşümünü hesaplar. Adından da anlaşılacağı gibi, yöntem kızılötesi rejimde iyi çalışır ve yüksek spektral çözünürlük ve doğrulukla elde edilebilen yüksek sinyal-gürültü oranı nedeniyle önemli ölçüde avantajlıdır. Sistem Resim 4.5'te gösterilmektedir [100].



Resim 4.5. FTIR karakterizasyon cihazı

Son olarak, simülasyon bulgularımızı deneysel olarak doğrulamak için, optimize edilmiş tasarım Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopi (FTIR) ekipmanı kullanılarak üretilmiş ve optik olarak karakterize edilmiştir.

4.2.4. X-ray difraktometresi (XRD)

Elektromagnetik ışın ile içinden geçtiği malzemenin elektronları arasında etkileşim sonucunda saçılma olur. Kristal bir yapıya X ışını gönderildiğinde, yapının düzenli kristal yapış tarafından saçılır. Saçılan ışınlar birbirine şiddet arttırıcı veya azaltıcı etkiler yapar. Çünkü kristal atom merkezleri arasındaki uzaklığın, ışının dalga boyu ile aynı büyüklükte olmasıdır. Bu durum x ışını kırınımıyla sonuçlanır [99].

X-ışını kırınımı; kristal yapı tayini, kantitatif faz analizi, kristalit boyut ve mikro gerinim hesabı, faz diyagramı tayini ve artık gerilme analizi için kullanılır. X-ışını radyasyonunun karşılaştırılabilir dalga boyu ve kristal yapıdaki düzlemler arası boşluk, kırınmaya izin verir. Bragg koşulu, Resim 4.6 [101]'de gösterildiği gibi yapıcı girişim koşulu olarak bilinir.

X ışını kırınımı Bragg Yasası'na [105] göre çalışmaktadır. Bu yasaya göre x ışınları kırınıma uğrar ve o kimyasal yapıdan bilgiyi detektör ile alır. Sonuçlar bize ekranda ait olunan malzemenin pik değerleri olarak gösterilir. Böylece yapının atomik yapısı tayin edilir.

(4.1)





Resim 4.6. Bragg Yasası şematik gösterimi

Yansıma sırası n, x-ışını radyasyon dalga boyu (λ), düzlemler arası boşluk d ve x-ışını huzmesi ile numune yüzeyi arasındaki açı Bragg yasasındaki tetadır.

Numunelerin sahip olduğu kimyasal yapıyı ortaya çıkarmak için kullanılır. Tüm malzemelerin aynı parmak izi gibi kendilerine özgü kristal yapıları vardır. Bu kristal yapıya göre malzemeler sınıflandırılır. Kırınım sonucunda elde edilen pik değerleri yapının bileşenleri neler ise onlara ilişkin belli dalga boyunda 2 teta açısı altında ortaya çıkar. Onların enerji değerlerine bakıp sahip olduğu maddeyi tayin etme kullanılır. Kristal yapıya sahip olmayan malzemelerin XRD cihazında görüntüsü elde edilemez.

Numune içerisindeki X ışını girişim derinliği 10-100 mü arasındadır. X ışını girişim derinliği kaplanmış ince filmlerden çok daha kalındır, bu sayede yüzeyden baskın veriler toplanabilir.

Kaplama yapılan ince filmlerin yapısal analizi için PANanalytical X'Pert PRO Malzeme Araştırma Difraktometresi, 45 kV ve 40 mA' da Bakır Kalfa x-ray kaynağı ile çalıştırıldı. İlk olarak, 0,1 adım boyutu ve 0,5 saniye sayım süresi ile hızlı tarama yapıldı. Daha sonra kristal örnekler için ölçüm, 0,05 adım büyüklüğü ve 5 saniye sayma süresi ile tekrarlandı. Malzeme Araştırması Yapısal analiz için kullanılan difraktometre Resim 4.7'de gösterilmektedir [102].



Resim 4.7. XRD cihazı

4.2.5. X Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

X-ray foto elektron spektroskopisi temel olarak foto elektrik olay prensibine dayanmaktadır. Her atom kavramsal olarak elektronun iyonlaşma enerjisine eşit olan karakteristik bağlama enerjisine sahip çekirdek elektrona sahiptir. X-ışını demeti numune yüzeyine yöneldiğinde, X-ışını fotonunun enerjisi, numune malzemesinin atomunun çekirdek elektronu tarafından tamamen soğurulur. Gönderilen foton enerjisi yeteri kadar büyük olursa, çekirdek elektron atomdan kaçacak ve yüzeyden yayılacaktır. Bu şekilde yüzeyden saçılan elektronların kinetik enerjisinin cihazdaki dedektör sayesinde ölçülmesi prensibine dayanır [103].

Foto elektronların kinetik enerjisinden, Ernest Rutherford'un iyi bilinen denkleminden bağlanma enerjisini hesaplamak mümkündür. XPS deneyleri yüksek veya ultra yüksek vakumlarda gerçekleştirilir [103].

$$EB = hv - EK + W \tag{4.2}$$

XPS' in çalışma prensibi Resim 4.8' den daha iyi anlaşılabilir.

EB yayılan foto elektronun bağlanma enerjisidir, EK yayılan foto elektronun kinetik enerjisidir, hv x-ışını fotonunun enerjisidir, W çalışma fonksiyonu ise ayarlanabilir enstrümantal düzeltme faktörüdür ve spektrometreye bağlıdır.



Resim 4.8. XPS cihazının çalışma prensibinin şematik gösterimi

X-ışını Foto elektron Spektroskopisi (XPS), malzemenin temel bileşimini, malzemedeki kimyasalların durumunu, malzemenin ampirik formülünü, malzeme yüzeyini kirleten türleri belirlemek için yaygın olarak kullanılan yüzey analiz tekniğidir.

Argon iyon demeti kullanarak aşındırma derinlik profil analizi yapmak ve ince film elementel kompozisyon homojenliğini belirlemek de mümkündür [103].



Resim 4.9. XPS cihazı

İnce filmlerin elementel analizinde, tek renkli Alüminyum K x-ışını kaynağına sahip Thermo Scientic X-ışını Foto elektron Spektroskopi sistemi kullanılmıştır.

Derinlik profil analizi için, 400 mikrometre nokta büyüklüğünde bir Argon iyonu demetine 1kV hızlanma gerilimi uygulandı. XPS sistemi Resim 4.9' da gösterilmektedir [103].

4.2.6. Elipsometre

Elipsometre, ince bir film numunesinin kalınlığını ve kırılma endeksini karakterize edebilen bir cihazdır. Cihaz, ışının yansıtıldığı bir numuneye doğru polarize bir ışın gönderir. Yansımadan sonra, yansıyan ışın polarizasyona duyarlı bir döner analizörde ölçülür. Böylece yansıma üzerindeki polarizasyon değişimi izlenebilir ve numunenin optik özellikleri tasarlanan modele uygunluğu araştırılabilir. Resim 4.10, elipsometrenin çalışma prensibi gösterilmiştir. Karakterizasyon çalışmalarında kullandığımız elipsometri sistemini Şekil 4.12'de göstermektedir. Tasarımda oluşturulan Si nanoteller üzerine AZO tabakalı yapı elipsometre ile karakterize edilmiştir ve elde edilen malzeme veriler simülasyonda

kullanılmıştır. Ayrıca ALD cihazı kullanılarak homojen AZO kabuk tabakasının kalınlığı da elipsometri ile ölçülmüştür.



Resim 4.10. Elipsometre çalışma prensibinin şematik gösterimi [104]

Elipsometre, ışığın bir malzemeden kırılması ve yansıması sırasında kutuplanması sırasında oluşan değişimi ölçer. Özellikle ince film kaplama uygulamalarında filmin kalınlığını, yüzey haritası, konformal oranları, yüzey düzgünsüzlüğünü ve ara katman düzgünsüzlüğünü ölçebilir. Bu ölçümleri yaparken birçok parametre kullanılır. Öncelikle analiz yöntemi belirlenir. Daha sonra ince filmin üzerine gelecek ışının geliş açı ayarlanır. Ölçümlerde kullanılacak spektral aralık ayarlanıp kullanılacak model belirlenir.

AZO ince filmin geçirgenlik işlevini çıkarmak için önce elipsometri kullanarak katmanın açısal tepkisini ölçtük. Daha sonra, elde edilen veriler Drude modelinin ve Kramers-Kronig Lorentz osilatörünün doğrusal bir toplamı ile ölçeklendirildi. Seçilen dielektrik fonksiyonları, Drude dielektrik fonksiyonunun doğrusal bir toplamını ve bantlar arası geçişleri hesaplayan Kramers-Kronig Lorentz osilatörlerini kullanarak oranlandı. Drude modelinin elektron yoğunluğu ve çarpışma sıklığı hesaplanarak bulunmuştur. Daha sonra Lorentz osilatörleri tek tek eklendi ve parametreler makul bir uyum elde edene kadar ayarlandı. Son olarak, osilatör ile ilgili tüm parametreler optimal değerlerinde sabitlendi ve Drude ile ilgili katsayılar uyumu en üst düzeye çıkarmak için ayarlandı.

Özellikle AZO katman kabuğunun reçete optimizasyonları sırasında elipsometre yaygın kullanılmıştır. İlk aşamada AZO reçetesi optimizasyon çalışmaları yapıldı ve yüzey homojenliği elde edilen reçete sonuçları ile karşılaştırıldı. Bu optimizasyon çalışmaları için Anizotropik Cauchy Katman modeli seçilmiştir.

Geliştirilen tasarımın soğurma özelliğinin araştırılması için bu yöntem çok önemlidir. Yapının üst tabakasından yansıyan ışığın elipsometrik analizi, alttaşın arka yüzeyinden yansıyan ışığın elipsometrik analizi, yapıdan geçen ışığın şiddet analizi ve örnekten yansıyan ışığın şiddet analizi tasarım oluşturulurken birçok defa kullanılmış ve ALD'de yapı reçetesi sürekli değiştirilerek ideal katman yapı kalınlığı tayin edilmiştir.



Resim 4.11. Analizler için kullanılan elipsometre cihazı

5. DENEYSEL BULGULAR

Resim 5.2-a bu çalışmada önerilen mimariyi şematik olarak göstermektedir. Yapı bir Si-AZO çekirdek kabuğu tasarımıdır. Bu hibrit tasarımın imalatı için, ilk aşamada, Si yüzey 1 cm x 1 cm parçalara doğranmıştır. Daha sonra bu parçalar bir Piranha çözeltisi içine yerleştirilir, ardından organik ve istenmeyen metal oksit tabakasını çıkarmak için hidroflorik (HF) çözeltisi ile temizlenir. Daha sonra, yoğun bir şekilde paketlenmiş nanotelleri sentezlemek için Bosch işlemi boyunca döngüsel adımlardan oluşan işlemler izlenir. Her yarım döngü, SF6 + O2 gaz karışımı kullanılarak (i) 8s reaktif iyon dağlama (RIE) ve (ii) 6s C4F8 esaslı biriktirme işlemlerini (pasivasyon aşaması) içerir. SF6, C4F8 ve O2 için akış hızları sırasıyla 70 sccm, 60 sccm ve 5 sccm olarak ayarlandı. Her iki işlem sırasında tutma levhası sıcaklığı 20 ° C' ye ayarlanmıştır. Asitleme adımı ve biriktirme adımı sırasında reaksiyon oda basıncı, 35 mTorr ve 20 mTorr olarak ayarlandı. Bobin gücü, aşındırma ve biriktirme döngüleri sırasında 500 Watt ve 400 Watt olarak ayarlandı. İşlem 50 döngü boyunca yapıldı. Daha sonra ALD reaktörü (OKYAYTECH) kullanılarak işlem yapıldı. Bu işlem için Al öncüsü olarak trimetil alüminyum Al (CH3) 3 çözeltisi, Zn öncüsü olarak Diethylzinc (C2H5) 2 Zn ve oksijen kaynağı olarak su (H₂O) kullanıldı. Nanotellerin üstüne geliştirilen AZO reçete ile kabuk katmanın kaplanması için ALD sistemi kullanılmıştır. Atım ve boşaltma süreleri sırasıyla 0,02 ve 15 s olarak tanımlandı.



Resim 5.1. AZO katman tasarımının ALD cihazında uygulanan işlem döngüsü



Resim 5.2. (a) Si-AZO çekirdek kabuğu tasarımının şematik gösterimi (b) Üst (c-d) Yoğun paketlenmiş Silikon nanotellerinin oluşumunu gösteren kesitsel SEM görüntüsü (e) (101) belirgin tepe noktası, XPS ile numunenin XRD şablonu (f) Al2p ve (g) AZO tabakasının başarılı oluşumunu gösteren numunenin Zn2p spektrumları.

Büyüme oranı Al₂O₃ ve ZnO için sırasıyla 1,01 A ° ve 1,5 A ° olarak bulundu. Biriktirme işlemi 200 ° C'de gerçekleştirildi. ZnO ve Al₂O₃ döngüleri arasındaki oran 24 (ZnO: AI20324: 1) olarak tutuldu. AZO kabuk katmanını elde etmek için bu ardışık döngüler 10 kez tekrarlandı. Resim 5.2 b-d' deki sonuçlar elde edilen morfolojiyi göstermektedir. Bu panellerden görebileceğimiz gibi elde edilen tasarım, AZO kabuk tabakası ile eşit olarak kaplanmış dar silikon nanotellerin rastgele bir düzenlemesidir. Elde edilen nanoteller, kademeli empedans eşleştirmesi için uygun olan konik bir şekilde kendiliğinden monte edilmiştir. Çekirdek-kabuk nanotellerinin çapı ~ 100 nm ile ~ 200 nm' dir. Panalitik X'pert Çok Amaçlı tarafından gerçekleştirilen yapının x-ışını kırınımı (XRD) paterni kullanılarak başka morfolojik karakterizasyonlar yapıldı ve desenler Bragg-Brentano geometrisi kullanılarak 20 = 20–80 ° aralığında toplanmıştır. (Cu Ka radyasyonu). Resim 5.2 e' ye bakılacak olursa XRD sonucunun gösterdiği gibi yapı en çok tercih edilen kristal düzlemi belirten (101)' in belirgin tepe noktasına sahiptir. AZO tabakalarının oluşumlarını incelemek için, X- ışını Foto-elektron Spektoskropisi (XPS, Termobilimsel K-Alfa, Al K-Alfa radyasyonu, hv =1486.6 eV) akım tabancasının yüzeyi yüklenmesini önlemek için,

geçiş enerjisini 30 eV' a ve adım boyutunu 0.1 eV 'a ayarlayarak, araştırma modunda çalıştırılmasıyla değerlendirilmiştir. Şekil 4.13 f-g numunenin Zn2p ve Al2p XPS spektrumlarını göstermektedir.



Resim 5.3. (a) AZO'nun çıkarılan gerçek ve hayali kısımları, (b) FTIR aracı ile ölçülen Si-AZO numunesinin iletim ve yansıma spektrumları. Daha iyi bir görselleştirme elde etmek için, veriler hem doğrusal hem de logaritmik ölçeklerde tasvir edilmiştir.

Teklif edilen tasarımın morfolojisi üzerine ilk araştırmadan sonra, tasarımın yansıma önleme davranışını keşfetmek için optik karakterizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, önce IR-VASE elipsometre kullanarak MIR aralığında AZO tabakasının geçirgenlik değerlerini belirlenmiştir. İnce filmlerin yansıtma spektrumları bir alüminyum ayna referansı kullanılarak ölçüldü. Ölçülen veriler, ince film girişimi ve Drude-Sommerfeld modeli ile karakterize edilen AZO malzemesinin dispersiyonu dikkate alınarak sığdırıldı. Resim 5.3 a, geçirgenlik değerlerinin gerçek ve hayali kısımlarını göstermektedir. Bu grafiğin ifade ettiği gibi, AZO katmanı kayıplı doğasını tüm MIR aralığında tutar. Daha sonra, numunenin normal olay yansımasını ve iletimini ölçmek için fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi (FTIR) sistemi kullanılır. Resim 5.3 b, yapının ölçülen yansıma ve iletim spektrumlarını göstermektedir. Şekilde gösterildiği gibi, bu tasarım için yansıma değeri yaklaşık 2 µm ila 20 µm aralığında 0,1'in altında kalır ki bu en geniş bantta elde edilen sonuçlardan biridir. Ayrıca, çıktıda normal bir yayılma tespit edilmemiştir. Numunenin yansıma spektrumlarına bakıldığında, numuneden yansıma Fabry-Perot (FP) gibi dalgalanmalar gösterirken, bu dalgalanmalar tüm ölçüm bant genişliğinde 0,1'in altında kalır. Böylece, bu tasarımda güçlü ışık-madde etkileşiminin tetiklendiği düşünülebilir.



Resim 5.4. (a) FDTD simülasyonları için önerilen birim hücre, Si nanotellerinin bir fonksiyonu olarak yansıma spektrumları (b) uzunluk, (c) yarıçap. Bu simülasyonlarda AZO katman kalınlığı 20 nm' ye sabitlenmiştir ve her iki yönde periyodiklik 200 nm' dir. (d) 2 μm, (e) 3 μm ve (f) 10 μm' nin farklı insidans dalga boylarında boşluk boyunca E-alanı dağılımı. Gelen ışığın (g) 2 μm, (h) 5 μm ve (i) 10 μm' da boşluk tasarımına elektrik alan dağılımı (Ex) için mod profili görülmektedir.

Bu eşi benzeri görülmemiş yanıtın kökenini anlamak için, zamanda sonlu farklar yöntemi (FDTD) yazılım paketine (Lumerical FDTD Solutions) [96] dayalı sayısal simülasyonlar kullanıldı. Bu tasarım çoklu geometrilere sahip rastgele bir yapı olmakla birlikte, FDTD simülasyonlarını gerçekleştirmek için periyodik birim hücreleri kullanılmaktadır. Bu modelleme tasarımımızla mükemmel bir şekilde eşleşmese de, farklı geometrilerin etkisi ve tasarımın genel çalışma prensibi hakkında bize yararlı bilgiler verir. Resim 5.4a, gerçekleştirilen simülasyonlarda kullanılan birim hücreyi göstermektedir. Yanal

boyutlardaki sınır koşulu periyodik olarak ayarlanırken, z yönünde mükemmel uyumlu katman (PML) kullanıldı. Si' nin geçirgenliği 11,7 olarak sabitlendi ve AZO için deneysel veriler kullanıldı. Tüm simülasyonlarda, AZO kabuğunun kalınlığı 20 nm' ye sabitlenmiştir. Esasen, bu hibrid sistemin genel tepkisini tanımlayan iki ana parametre bulunmaktadır. Bu parametreler Si nanotel yapının uzunluğu ve yarıçapıdır. Başlangıçta nanotel uzunluğunun etkisini araştırıldı. Resim 5.4b' de gösterildiği gibi, daha uzun nanotellere hareket ettikçe, üst yansıma üst kenarı daha uzun dalga boylarına doğru hareket etti. Bu durum anten terminolojisi kullanılarak açıklanabilir. Yapımız esasen uzunlamasına LSPR modlarını destekleyen tek kutuplu kayıplı anten gibidir. Antenin uzunluğu arttıkça, uyarılan modların sayısı artar. Bu modların üst üste binmesi, MIR aralığında ultra geniş bantlı bir yansıma karakteri olan genel tepkiyi oluşturur. Bu çoklu tepe noktaları (ya da dalgalanmalar denilen) de deneysel sonuçlarla uyumludur. Böylece nanotellerin uzunluğunu ayarlayarak bu tasarımın bant genişliği kontrol edilebilir. Diğer bir faktör telin yarıçapıdır. Yarıçapı arttırdıkça rezonanslar hafif kırmızı bir kayma yaşar ve daldırma sıfıra yaklaşır. Aslında, yarıçap daha çok yansıma büyüklüğünü ayarlar. Bu esas olarak derin alt dalga boyu aralıklarında sıcak noktaların oluşmasından kaynaklanmaktadır. Yarıçapı artırdıkça boşluk mesafesi küçülür ve daha güçlü ışık hapsi elde edilir. Bu, Resim 5.4 d-f' de gösterilen elektrik alan profillerinden görülebilir. Bu şekilde görüldüğü gibi, bir yapı gelen dalgayı belirli bir penetrasyon derinliğinde emer. Optik alanın nüfuz derinliği, daha uzun dalga boyuna doğru hareket ederek artar, ancak yapı, tasarımında ışığın toplanmasına izin verir ve bu ultra geniş bant aralığında yansıma önleme davranışının kaynağıdır. Yansıma önleyici davranış, Resim 5.4 g-h-i' de gösterildiği gibi yapının mod profillerinde görülebilir. Bu mod profillerinin ifade ettiği gibi, gelen düzlem dalgası numuneye çarptığında dalga boyunu tutar. Böylece, yapı gelen ışığı yakalayan ve enerjisini toplayan kayıplı bir hava gibi davranır. Önerilen tasarım yansıma önleme davranışını geniş bir dalga boyu rejiminde tutar.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Enerji dönüşümleri için plazmonik ve nanofotonik kullanımı uzun yıllar süren yoğun çalışmalara konu olmuştur. Metal plazmonikler ultraviyole-görünür-NIR rejimi için başarıyla uygulansa da, işlevleri büyük geçirgenlik değerleri nedeniyle MIR aralığında büyük ölçüde sınırlıdır. MIR dalga boylarında metaller çoğunlukla ışığı yansıtır. Bu nedenle, MIR plazmoniklerinin metaller için bir alternatifi olması gerekir. Yüksek katkılı yarı iletkenler, özellikle metal oksitler, MIR' deki metaller için en dikkate değer alternatifler olmuştur. Bununla birlikte, ultra geniş bantlı hafif hasat kabiliyeti sağlamak için, bu emici ortamlar uygun yakalama şemaları ile birleştirilmelidir. Dahası, potansiyel yükseltme için tasarım litografi içermeyen ve yüz hatları ile yapılmalıdır.

Özetle, bu çalışmada litografi kullanmadan ve büyük ölçekli üretime uyumlu ultra geniş bant orta kızılötesi yansıma önleyici kaplama önerildi. Bu yapıyı imal etmek için, hazır desen olmadan RIE dağlama ve ALD tekniklerine dayanan kombinasyonel bir yaklaşım kullandık. Bu tasarımda, alttaki Si nano yapısı empedans uyumlu bir iskele gibi davranır ve AZO kabuğu sıkışmış ışığı hasat eden bir emici olarak işlev görür. Bu hibrid tasarımın kullanımı, tüm orta kızılötesi aralığını kapsayan 2 µm ila 20 µm aralığında sıfır yansımaya yol açar. Tasarımı gerçekleştirilen yapının birden fazla LSPR modunu destekleyen kayıplı anten gibi davrandığını, FDTD simülasyonları kullanılarak bu yanıtın derinlemesine analizi yapılarak kanıtlandı. Gelen dalga, herhangi bir yansıma yaşamadan numuneye çarpar. Bu yansıma önleyici mimari, radyasyonlu soğutma, optik izolasyon ve Si / Ge optikleri gibi çok çeşitli uygulamalara sahip olabilir. Ayrıca, önerilen tasarım metodolojisi, yüksek performanslı optik tasarımlar elde etmek için diğer çekirdek kabuğu mimarilerine kolayca genişletilebilir.

KAYNAKLAR

- 1. Ji, C., Lee, K. T., Xu, T., Zhou, J., Park, H. J., and Guo, L. J. (2017). Engineering Light at the Nanoscale: Structural Color Filters and Broadband Perfect Absorbers. *Advanced Optical Materials*, 5(20), 1700368.
- 2. Ghobadi, A., Hajian, H., Butun, B., and Ozbay, E. (2018). Strong Light–Matter Interaction in Lithography-Free Planar Metamaterial Perfect Absorbers. *ACS Photonics*, 5, 4203-4221.
- 3. Ghobadi, A., Ulusoy Ghobadi, T. G., Karadas, F., and Ozbay, E. (2019). Semiconductor Thin Film Based Metasurfaces and Metamaterials for Photovoltaic and Photoelectrochemical Water Splitting Applications. *Advanced Optical Materials*. 7(14), 1900028.
- 4. Low, T., and Avouris, P. (2014). Graphene Plasmonics for Terahertz to Mid-Infrared Applications. *ACS Nano*, 8, 1086-1101.
- Dai, S., Fei, Z., Ma, Q., Rodin, A. S., Wagner, M., McLeod, A. S., Liu, M. K., Gannett, W., Regan, W., Watanabe, K., Taniguchi, T., Thiemens, M., Dominguez, G., Neto, A. H. C., Zettl, A., Keilmann, F., Jarillo-Herrero, P., Fogler, M. M., and Basov, D. N. (2014). Tunable Phonon Polaritons in Atomically Thin van der Waals Crystals of Boron Nitride. *Science*, 343(6175), 1125-1129.
- 6. Naik, G. V., Shalaev, V. M., and Boltasseva, A. (2013). Alternative Plasmonic Materials: Beyond Gold and Silver. *Advanced. Materials*, 25(24), 3264-3294.
- Kriegel, I., Scotognella, F., and Manna, L. (2017). Plasmonic doped semiconductor nanocrystals: Properties, fabrication, applications and perspectives. *Physics Report*, 674, 1-52.
- 8. Guler, U., Shalaev, V. M., and Boltasseva, A. (2015). Nanoparticle plasmonics: going practical with transition metal nitrides. *Materials Today*, 18, 227-237.
- 9. Soydan, M. C., Ghobadi, A., Yildirim, D. U., Behcet, V., and Ekmel, E. (2019). All Ceramic-Based Metal-Free Ultra-broadband Perfect Absorber. *Plasmonics*, 14(6), 1801-1815.
- Sun, K., Riedel, C. A., Wang, Y., Urbani, A., Simeoni, M., Mengali, S., Zalkovskij, M., Bilenberg, B., De Groot, C. H., and Muskens, O. L. (2018). Metasurface Optical Solar Reflectors Using AZO Transparent Conducting Oxides for Radiative Cooling of Spacecraft. ACS Photonics, 5(2), 495-501.
- 11. Zheng, H., Zhang, Li, R. D., Chen, X., Wang, S., Zheng, Y., Li, M., Hu, Z., Dai, N., and Chen, L. (2018). Optical Properties of Al-Doped ZnO Films in the Infrared Region and Their Absorption Applications. *Nanoscale Research Letter*, 13(1), 149.
- Yildirim, D. U., Ghobadi, A. M., Soydan, C., Atesal, O., Toprak, A., Caliskan, M. D., and Ozbay, E. (2019). Disordered and Densely Packed ITO Nanorods as an Excellent Lithography-Free Optical Solar Reflector Metasurface. *ACS Photonics*, 6, 1812-1822.

- 13. Abb, M., Albella, P., Aizpurua, J., and Muskens, O. L. (2011). All-Optical Control of a Single Plasmonic Nanoantenna–ITO Hybrid. *Nano Letters*, 11, 2457-2463.
- Lin, H., Luo, Z., Gu, T., Kimerling, L. C., Wada, K., Agarwal, A., and Hu, J. (2017). Mid-infrared integrated photonics on silicon: a perspective. *Nanophotonics*, 7(2), 393-420.
- 15. Yenisoy, A., Yesilyaprak, C., Ruzgar, K., and Tuzemen, S. (2019). Ultra-broad band antireflection coating at mid wave infrared for high efficient germanium optics. *Optical Materials Express*, 9(7), 3123-3131.
- 16. Ghobadi, A., Hajian, H., Rashed, A. R., Butun, B., and Ozbay, E. (2018). Tuning the metal filling fraction in metal-insulator-metal ultra-broadband perfect absorbers to maximize the absorption bandwidth. *Photonics Research*, 6(3), 168-176.
- 17. Grüner, C., Liedtke, S., Bauer, J., Mayr, S. G., and Rauschenbach, B. (2018). Morphology of Thin Films Formed by Oblique Physical Vapor Deposition. *ACS Applied Nano Materials*, 1(3), 1370-1376.
- Mahata, C., Mallik, S., Das, T., Maiti, C. K., Dalapati, G. K., Tan, C. C., Chia, C. K., Gao, H., Kumar, M. K., Chiam, S. Y., Tan, H. R., Seng, H. L., Chi, D. Z., and Miranda, E. (2012). Atomic layer deposited (TiO2)x(Al2O3)1-x/In0.53Ga0.47As gate stacks for III-V based metal-oxide-semiconductor field-effect transistor applications. *Applied Physics Letters*, 100(6), 062905.
- 19. Ates, H., Bolat, S., Oruc, F., and Okyay, A. K. (2018). Electronic and Optical Properties of Atomic Layer-Deposited ZnO and TiO2. *Journal of Electronic Materials*, 47(8), 4508-4517.
- Bozkaya, M., Kupa, İ., Polat Gonullu, M., Zan, R., Okyay, A. K., and Ates, H. (2019). Determination and Improvement of Deposition Parameters of TiO2 Thin Films via ALD. *Journal of Materials Science and Engineering*, 9, 32-40.
- 21. Colak, T., Kupa, I., Ozkan, O. B., Unal, Y., Efkere, H. I., Orhan, A., Polat Gonullu M., and Ates, H. (2017). *Synthesis and Characterization of Al2O3 Thin Film by using Atomic Layer Deposition*, 8th international Advanced technologies symposium, Elazığ.
- Ahvenniemi, E., Akbashev, A. R., Ali, S., Bechelany, M., Berdova, M., Boyadjiev, S., Cameron, D. C., Chen, R., and Chubarov, M. (2016). "Review Article: Recommended reading list of early publications on atomic layer deposition— Outcome of the "Virtual Project on the History of ALD"". *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 35(1), 010801.
- 23. Puurunen Riikka, L. (2014). "A Short History of Atomic Layer Deposition: Tuomo Suntola's Atomic Layer Epitaxy". *Chemical Vapor Deposition*, 20(10-12), 332–344.
- Malygin Anatolii, A., Drozd, V. E., Malkov, A. A., and Smirnov, V. M. (2015). "From V. B. Aleskovskii's "Framework" Hypothesis to the Method of Molecular Layering/Atomic Layer Deposition". *Chemical Vapor Deposition*, 21(10–11–12), 216–240.

- 25. Puurunen Riikka, L. (2018). "Learnings from an Open Science Effort: Virtual Project on the History of ALD". *The Electrochemical Society*, 86(6), 3.
- 26. Aleskovskii, V. B., and Zh. P. K. (1974). On the early history of atomic layer deposition: most significant works and applications. *Chemistry and technology of solids*, 47, 21-25.
- 27. Suntola, T., and Antson, J. (1977). "Method for producing compound thin films". ABD Patent 4058430.
- 28. Suntola, T., Pakkala, A., and Lindfors, S. (1983). "Apparatus for performing growth of compound thin films". ABD Patent 4389973.
- 29. French, P., Krijnen, G., and Roozeboom, F. (2016). Precision in harsh environments. *Microsystems & Nanoengineering*, 2(1), 1-12.
- Seungho, C., Dae-Seob, S., Seung-Ho, J., Eugene, O., Bo Ram, L., and Kun-Hong, L. (2009). Fabrication of ZnO nanoneedle arrays by direct microwave irradiation. *Materials Letters*, 63, 739-741.
- Maikap, S., Wang, T.-Y., Tzeng, P.-J., Lin, C.-H., Tien, T. C., Lee, L. S. Yang, J.-R., and Tsai, M.-J. (2007). Band offsets and charge storage characteristics of atomic layer deposited high-k HfO2/TiO2 multilayers. *Applied Physics Letters*, 90(26), 262901.
- Raupke, A., Theirich, D., Riedl, T., Albrecht, F., Johannes, H.-H., and Kowalsky, W. (2012). Highly fluorescent monolayers of Alq3 prepared by molecular layer deposition. AVS-ALD & Baltic ALD 2012-12th International Conference on Atomic Layer Deposition, Dresden, Germany.
- 33. Glembocki, O. J., Prokes, S. M., Cleaveland, E., Qi, H., Caldwell, J., and Niinistö, J. (2012). Microstructural Evolution of Silver Thin Films Deposited by ALD and the Resulting Changes in the Plasmonic Properties. AVS-ALD & Baltic ALD 2012-12th International Conference on Atomic Layer Deposition, Dresden, Germany.
- 34. Ritala, M., and Leskala, M. (2002). Atomic Layer Deposition and Processing of Thin Films. *Handbook of Thin Film Materials*, 1, 103-159.
- 35. Ozaveshe, O. P., Rokhsareh, A., Dongqing, P., Maarten, C. R. A., and Tien-Chien, J. (2019). New Development of Atomic Layer Deposition: Processes, Methods, and Applications. *Science and Technology of Advanced Materials*, 20, 465–496.
- 36. Napari, M. (2017). Low-temperature thermal and plasma-enhanced atomic layer deposition of metal oxide thin films. PhD's Thesis, Department of Physics, University of Jyväskylä, Finland.
- Kim, H., and Il-Kwon, O. (2014). Review of plasma-enhanced atomic layer deposition: technical enabler of nanoscale device fabrication. *Japanese Journal Applied Physics*, 53(3S2), 03DA01.

- 38. Musschoot, J. (2012). Advantages and challenges of plasma enhanced atomic layer *deposition*. PhD's Thesis, Department of Solid State Sciences, University of Gent, Belgium.
- Heil, S. B. S., van Hemmen, J. L., Hodson, C. J., Singh, N., Klootwijk, J. H., Roozeboom, F. M., van de Sanden, C. M., and Kessels, W. M. M. (2007). Deposition of TiN and HfO2 in a commercial 200mm remote plasma atomic layer deposition reactor. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 25, 1357–1366.
- 40. Dio, M. D., Cola, A., Lupo, M. G., and Vasanelli, L. (1995). Current transport in Ti/GaAs Schottky barriers prepared by ion beam sputtering. *Solid-State Electronics*, 38(11), 1923-1928.
- Mistry, K., Allen, C., Auth, C., Beattie, B., Bergstrom, D., Bost, M., Brazier, M., Buehler, M., Cappellani, A., Chau, R., Choi, C.-H., Ding, G., Fischer, K., Ghani, T., Grover, R., Han, W., Hanken, D., Hattendorf, M., He#, J., Hicks, J., Huessner, R., Ingerly, D., Jain, P., James, R., Jong, L., Joshi, S., Kenyon, C., Kuhn, K., Lee, K., Liu, H., Maiz#, J., McIntyre, B., Moon, P., Neirynck, J., Pae, S., Parker, C., Parsons, Prasad#, D. C., Pipes, L., Prince, M., Ranade, P., Reynolds, T., Sandford, J., Shifren, L., Sebastian, J., Seiple, J., Simon, D., Sivakumar, S., Smith, P., Thomas, C., Troeger, T., Vandervoorn, P., Williams, S., and Zawadzki, K. (2008). A 45nm Logic Technology with High-k+Metal Gate transistors, Strained Silicon, 9 Cu Interconnect Layers, 193nm Dry Patterning, %100 Pb-free Packaging. *Logic Technology Development*, 35, 10-80.
- 42. Hyungjun, K., Han-Bo-Ram, L., and Maeng, W. J. (2009). Applications of atomic layer deposition to nanofabrication and emerging nanodevices. *Thin Solid Films*, 517, 2563–2580.
- 43. Johnson, R. W., Hultqvist, A., and Stacey, F. B. (2014). A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications. *Materials Today*, 17(5), 236–246.
- 44. Kim, J. B., Fuentes-Hernandez, C., Potscavage Jr, W. J., Zhang, X.-H., and Kippelen, B. (2009). Low-voltage InGaZnO thin-film transistors with Al2O3 gate insulator grown by atomic layer deposition. *Applied Physics Letters*, 94, 142107.
- 45. Levy, D. H., Freeman, D., Nelson, S. F., Cowdery-Corvan, P. J., and Irving, L. M. (2008). Stable ZnO thin film transistors by fast open air atomic layer deposition. *Applied Physics Letters*, 92, 192101.
- 46. Wrench, J. S., Brunell, I. F., Chalker, P. R., Jin, J. D., Shaw, A., Mitrovic, I. Z., and Hall, S. (2014). Compositional tuning of atomic layer deposited MgZnO for thin film transistors. *Applied Physics Letters*, 105, 202109.
- 47. Liu, R., Peng, M., Zhang, H., Wan, X., and Shen, M. (2016). Atomic layer deposition of ZnO on graphene for thin film transistor. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 56, 324–328.
- 48. Ahn, C. H., Kim, S. H., Cho, S. W., Yun, M. G., and Cho, H. K. (2014). Doublelayer channel structure based ZnO thin-film transistor grown by atomic layer deposition. *Physics Status Solidi (RRL) Rapid Research Letters*, 8, 328–331.
- 49. Xingwei, D., Sheng, Li., Jiantao, S., Jianhua, Z., Xueyin, J., and Zhilin, Z. (2017). Enhancement of electrical stability in IGZO thin-film transistors inserted with an izo layer grown by atomic layer deposition. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 12, 273–277.
- 50. Assaud, L., Hanbücken, M., and Santinacci, L. (2012). Atomic layer deposition of TiN/Al2O3/TiN nanolaminates for capacitor applications. *The Electrochemical Society Transactions*, 50, 151–157.
- 51. Groenland, A. W., Wolters, R. A. M., Kovalgin, A. Y., and Schmitz, J. (2011). A difference in using atomic layer deposition or physical vapour deposition TiN as electrode material in metal-insulator-metal and metal-insulator-silicon capacitors. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11, 8368–8373.
- 52. Dustin, Z. A., Derryl, A., Price, D., Hose, S., and Conley, J. F. (2015). Plasma enhanced atomic layer deposition of Al2O3/SiO2 MIM capacitors. *IEEE Electron Device Letters*, 36, 496–498.
- 53. Austin D. (2017). Atomic layer deposition of multi-insulator metal-insulator-metal capacitors. Doctor of Philosophy (Ph.D.), Electrical and Computer Engineering, Oregon State University, ABD.
- Daubert, J. S., Wang, R., Ovental, J. S., Barton, H. F., Rajagopalan, R., Augustyn, V., and Parsons, G. N. (2017). Intrinsic limitations of atomic layer deposition for pseudocapacitive metal oxides in porous electrochemical capacitor electrodes. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(25), 13086-13097.
- 55. Guo, T., Zhang, G., Su, X., Zhang, H., Wan, J., Chen, X., Wu, H., and Liu, C. (2017). Transparent and flexible capacitors with an ultrathin structure by using graphene as bottom electrodes. *Nanomaterials*, 7(12), 418.
- 56. Brian, M., and Christian, D. S. (1997). "7. Bölüm DRAM Technology". Memory, 1997: Complete Coverage of DRAM, Sram, EPROM, and Flash Memory IC's. *Integrated Circuit Engineering Corp.* Scottsdale, AZ, ABD.ench
- 57. İnternet: Samsung. (2016). Exploring the Key Samsung Technologies That Enabled 10nm-Class DRAM. URL: https://www.samsung.com/semiconductor/newsroom/tech-trends/exploring-the-key-samsung-technologies-that-enabled-10nm-class-dram/. Son Erişim Tarihi: 05.05.2020
- 58. Cheng, N., Shao, Y., Liu, J., and Sun, X. (2016). Electrocatalysts by atomic layer deposition for fuel cell applications. *Nano Energy*, 29, 220–242.
- 59. Chueh, L., Chih-Chieh, W., Chi-Chung. K., Yang-Chih, H., and Tsong-Pyng, P. (2009). Atomic layer deposition of platinum nanoparticles on carbon nanotubes for application in proton-exchange membrane fuel cells. *Small*, 5, 1535–1538.
- Salta, M., Wharton, J. A., Stoodley, P., Dennington, S. P., Goodes, L. R., Werwinski, S., Mart, U., Wood, R. J. K. and Stokes, K. R. (2010). Designing biomimetic antifouling surfaces. *Philosophical Transactions Royal Sociecty A*, 368, 4729-4754.

- 61. Miikkulainen, V., Leskelä, M., Ritala, M., and Puurunen, R. L. (2013). Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: overview and general trends. *Journal of Applied Physics*, 113(2), 2.
- 62. Rempe, S. B. Rogers, D. M., Jiang, Ying-Bing, S. Y., Le-ung, K., Brinker, C. J., Lorenz, C., Varma, S., Sabo, D., Chen, Z., Singh, S., Rempe, C. S., Mayer, T., Alam, T. M., Feibelman, P. J., and Merson, J. (2010). *Computational and experimental platform for understanding and optimizing water flux and salt rejection in nanoporous membranes*. Sandia National Laboratories, Albuquerque, California, ABD.
- 63. İnternet: Rempe SB. (2014). Biomimetic membrane for water purification. Web: https://www.osti.gov/servlets/purl/1314559. 20 Nisan 2020' de alınmıştır.
- 64. Smith, D. R., Padilla, W.J., Vier, S.C., Nemat, N., and Schultz, S. (2000). "Composite Medium with Simultaneously Negative Permeability and Permittivity". *Physical Review Letters*, 84(18), 4184.
- 65. Zouhdi, S., A, S., and Vinogradov, A. P. (2008). *Metamaterials and Plasmonics: Fundamentals, Modelling, Applications.* Bölüm 3, Springer-Verlag, New York, ABD. 106.
- 66. Cheng, D. K. (1989). *Field and Wave Electromagnetics 2nd Edition*. 1-664. Boston, Massachusetts, ABD: Addison-Wesley Publishing Company.
- 67. Maier, S. A. (2007). *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer Verlag, New York, ABD.
- 68. Brongersma, M. L., and Shalaev, V. M. (2010). The case for plasmonics. *Science*, 328, 440–441.
- 69. Atwater, H. A. (2007). The promise of plasmonics. *Scientific American*, 296, 56–62.
- 70. Lal, S., Link, S., and Halas, N. J. (2007). Nano-optics from sensing to waveguiding. *Nature Photonics*, 1, 641–648.
- 71. Smith, D., Pendry, J., and Wiltshire, M. (2004). Metamaterials and negative refractive index. *Science*, 305, 788–792.
- 72. Cai W., and Shalaev V. (2009). Optical Metamaterials: Fundamentals and Applications. *Springer Verlag*, New York., ABD.
- 73. Pendry J. B., Schurig D., and Smith D. R. (2006). Controlling electromagnetic fields. *Science*, 312, 1780–1782.
- 74. Leonhardt, U. (2006). Optical conformal mapping. Science, 312, 1777–1780.
- Schuller, J. A., Barnard, E. S., Cai, W., Jun, Y. C., White, J. S., and Brongersma, M. L. (2010). Plasmonics for extreme light concentration and manipulation. *Nature Materials*, 9, 193–204.

- 76. Engheta, N. (2007). Circuits with light at nanoscales: optical nanocircuits inspired by metamaterials. *Science*, 317, 1698–1702.
- 77. Podolskiy, V. A., and Narimanov, E. E. (2005). Strongly anisotropic waveguide as a nonmagnetic lefthanded system. *Physical Review B*, 71(20), 201101.
- 78. Boltasseva, A., and Atwater, H. A. (2011). Low-loss plasmonic metamaterials. *Science*, 331, 290-291.
- 79. Zheludev, N. I., and Kivshar, Y. S. (2012). From metamaterials to metadevices. *Nature Materials*, 11, 917–924.
- 80. Naik, G. V., Shalaev, V. M., and Boltasseva, A. (2013). Alternative plasmonic materials: beyond gold and silver. *Advanced Materials*, 25, 3264–3294.
- West, P. R., Ishii, S., Naik, G. V., Emani, N. K., Shalaev, V. M., and Boltasseva, A. (2010). Searching for better plasmonic materials. *Laser Photonics Reviews*, 4, 795–808.
- 82. Khurgin, J., and Sun, G. (2010). In search of the elusive lossless metal. *Applied Physics Letters*, 96, 1–4.
- 83. Ginley, D. S., and Bright, C. (2000). Transparent conducting oxides. *MRS Bulletin*, 25, 15–18.
- 84. Kim, J., Naik, G., Emani, N., Guler, U., and Boltasseva, A. (2013). Plasmonic resonances in nanostructured transparent conducting oxide films. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 19, 1–7.
- 85. Jia T., Wang, W., Long, F., Fu, Z., Wang, H., and Zhang, Q. (2009). Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of Zn-doped SnO2 hierarchical architectures assembled by nanocones. *Journal Physical Chemistry C*, 113, 9071–9077.
- Wan, Q., Dattoli, E. N., Fung, W. Y., Guo, W., Chen, Y., Pan, X., and Lu, W. (2006). High-performance transparent conducting oxide nanowires. *Nano Letters*, 6, 2909–2915.
- Singh, S., Arya, S. K., Pandey, P., Malhotra, B., Saha, S., Sreenivas, K., and Gupta, V. (2007). Cholesterol biosensor based on RF sputtered zinc oxide nanoporous thin film. *Applied Physics Letters*, 91, 1–4.
- 88. Lao, C., Li, Y., Wong, C. P., and Wang, Z. L. (2007). Enhancing the electrical and optoelectronic performance of nanobelt devices by molecular surface functionalization. *Nano Letters*, 7, 1323–1328.
- 89. Kanehara, M., Koike, H., Yoshinaga, T., and Teranishi, T. (2009). Indium tin oxide nanoparticles with compositionally tunable surface plasmon resonance frequencies in the near-IR region. *Journal American Chemical Sociecty*, 131, 17736–17737.

- 90. Garcia, G., Buonsanti, R., Runnerstrom, E. L., Mendelsberg, R. J., Llordes, A., Anders, A., Richardson, T. J., and Milliron, D. J. (2011). Dynamically modulating the surface plasmon resonance of doped semiconductor nanocrystals. *Nano Letters*, 11, 4415–4420.
- 91. Buonsanti, R., Llordes, A., Aloni, S., Helms, B. A., and Milliron, D. J. (2011). Tunable infrared absorption and visible transparency of colloidal aluminum-doped zinc oxide nanocrystals. *Nano Letters*, 11, 4706–4710.
- 92. Li, S. Q., Guo, P., Zhang, L., Zhou, W., Odom, T. W., Seideman, T., Ketterson, J. B., and Chang, R. P. H. (2011). Infrared plasmonics with indium-tin-oxide nanorod arrays. *ACS Nano*, *5*, 9161–9170.
- 93. Mishra, S. K., Kumari, D., and Gupta, B. D. (2012). Surface plasmon resonance based fiber optic ammonia gas sensor using ITO and polyaniline. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 171, 976–983.
- 94. Naik, G. V., Liu, J., Kildishev, A. V., Shalaev, V. M., and Boltasseva, A. (2012). Demonstration of Al: ZnO as a plasmonic component for near-infrared metamaterials. *Proceeding of the National Academy of Sciences of the United Stated of America*, 109, 8834–8838.
- 95. Berini, P. (2006). Figures of merit for surface plasmon waveguides. *Optics Express*, 14, 13030–13042.
- 96. İnternet: *In Lumerical Solut. Inc.* URL: https://www.lumerical.com/products/fdtd/ . Son Erişim Tarihi: 05.05.2020.
- 97. İnternet: URL: http://www.tech-faq.com/nanowire.shtml . Son Erişim Tarihi: 05.04.2020.
- 98. Kupa, I., Unal, Y., Candemir, D., Topalli, K., Okyay, A., and Ates, H. (2016). *Deposition Conditions of Al2O3 and ZnO Films Grown by Atomic Layer Deposition*. YMF 22, Ankara.
- 99. Skoog, D. A. (1981). *Principles of Instrumental Analysis*, 2 Edition. Nelson Education, Canada.
- 100. Griffiths, P., and De Hasseth, J. A. (2007). *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, 2nd edition. New Jersey, ABD: Wiley-Blackwell Publishing.
- 101. Hook, J. R. (1999). Solid State Physics, Çev. Katıhal Fiziği, Köksal F., İstanbul: Litaretur Yayıncılık.
- 102. İnternet: XRD cihazı. URL: http://www.cenimat.fct.unl.pt/services/laboratoryelectronic-and-optoelectronic-materials-and-devices/x-ray-diffraction-panalyticalxpert-pro . Son Erişim Tarihi: 27.01.2020.
- 103. İnternet: XPS cihazı. URL: http://sites.cardi.ac.uk/xpsaccess/services/ . Son Erişim Tarihi: 13.01.2020.

- 104. İnternet: J. A. Woollam Co. Inc. A Short Course in Ellipsometry, URL: https://www.jawoollam.com/ellipsometry-software/completeease . Son Erişim Tarihi: 05.04.2020.
- 105. İnternet: Bragg Yasası. URL: http://www.microscopy.ethz.ch/bragg.html. Son Erişim Tarihi: 23.03.2020.
- 106. Taflove, A., Susan C., and Hagness, H. (2005). *Computational Electrodynamics: The Finite Difference Time-Domain Method*. Boston, ABD: Artech House.
- 107. Hao, Y., and Mittra, R., (2009). *FDTD Modeling of Metamaterials: Theory and Applications*. Boston, ABD: Artech House.
- 108. Deinega, A., Belousov, S., and Valuev, I. (2009). Hybrid transfer-matrix FDTD method for layered periodic structures. *Optical Letters*, 34(6), 860-862.
- 109. Deinega, A., and Belousov, S. (2013). Long-time behavior of PML absorbing boundaries for layered periodic structures. *Physical Review*, 88, 1-10.
- 110. Deinega, A., and Valuev, I. (2011). Long-time behavior of PML absorbing boundaries for layered periodic structures. *Computer Physics Communications*, 182, 149–151.

EKLER



Şekil 1.1. Yapı analiz EDX ölçümü



EK-1. (devam) EDX ölçümleri SEM Görüntüsü

Şekil 1.2. Atom %'de oranları

	ections —						
Filename		Method		ок			
edx.spc	ZAF		1.1011	0.2611	1.0010		
				AlK			
		-	1.0232	0.3730	1.0061		
		-		S1K			
			1.0561	0.4773	1.0000		
		_		ZnK			
			0.8866	1.0024	1.0000		
-Net Intensit	ties —						
Filename	ОК	AlK	SiK	ZnK			
edx.spc	69.95	22.77	276.05	43.39			
Background Intensities							
Filename	ок	AlK	SiK	ZnK			
edx.spc	4.50	5.26	4.74	0.86			
— Intensity E:	rrors						
Filename	ОК	AlK	SiK	ZnK			
edx.spc	2.78	5.54	1.34	3.39			

EK-1. (devam) EDX ölçümleri SEM Görüntüsü

Şekil 1.3. Atom % oranları

EK-2. SEM büyütülmüş görüntüsü



Şekil 2.1. Si nano tellerin büyütülmüş görüntüsü

EK-2. (devam) SEM büyütülmüş görüntüsü



Şekil 2.2. Periyodik yapıdaki Si nanotellerin büyütülmüş görüntüsü

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı	: KUPA, İsmail
Uyruğu	: T.C.
Doğum tarihi ve yeri	: 05.05.1984, Eskişehir
Medeni hali	: Bekâr
e-mail	: ismailkupa@gmail.com



DereceEğitim BirimiMezuniyet TarihiYüksek lisansGazi Üniversitesi / Endüstri MühendisliğiDevam ediyorLisansAnkara Üniversitesi / Fizik Mühendisliği2010LiseHoca Ahmed Yesevi Anadolu Lisesi2003

İş Deneyimi

Eğitim

Yıl	Yer	Görev
2018-Halen	Canovate İleri Teknoloji A.Ş	Proje Yöneticisi
2014-2018	Okyay Enerji Limited şirketi	Ar Ge Takım Lideri
2012-2014	Bilkent Üniversitesi UNAM	Ar Ge Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

 Kupa, I., Unal, Y., Cetin, SS., Durna, L., Topalli, K., Okyay, A. K., and Ates, H. (2018). Optical, Electrical, and Crystal Properties of TiO2 Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition on Silicon and Glass Substrates. *Journal of Electronic Materials*, 47(8), 4502-4507.

Hobiler

Kitap okumak, spor yapmak, model roket yapmak.



GAZİ GELECEKTİR...