



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Amorf Hidrojenlenmiş Karbon İnce Filmlerin Yasak Enerji Bant Aralıklarının Optiksel İncelenmesi

Hayrettin KIZILÇAOĞLU^{a,*}, Kadir GÖKŞEN^a, Yavuz KÖYSAL^b

^aFizik Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Düzce Üniversitesi, Düzce, TÜRKİYE

^bElektrik ve Enerji Teknolojileri Bölümü, Yeşilyurt M. Y. O., 19 Mayıs Üniversitesi, Samsun, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: h.kizilcaoglu@hotmail.com

ÖZET

Bu çalışmada, plazma depozisyonu metodu ile üretilmiş amorf hidrojenlenmiş karbon (a-C:H) ince filmlerin yasak enerji bant aralıkları, optiksel geçirgenlik spektroskopisi aracılığı ile incelenmiştir. Analizler sonucu, ince film kalınlıklarının ve yasak enerji bant aralığı değerlerinin, film üretiminde kullanılan elektrik güç arttıkça, arttıkları tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar teorik olarak modellenerek, iyi bilinen bazı renklerde verimli çalışma potansiyeline sahip cihazların üretiminde kullanılabilir olacak olası güç değerlerinin tahmininde kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Amorf hidrojenlenmiş karbon ince filmler, Yasak enerji aralığı, Optiksel geçirgenlik spektroskopisi

Optical Investigation of Forbidden Energy Band Gap of Amorphous Hydrogenated Carbon Thin Films

ABSTRACT

In this study, forbidden band gap values of amorphous hydrogenated carbon (a-C:H) thin films produced by plasma deposition method were investigated by means of optical transmission spectroscopy. As a result of the analysis, it was revealed that the electrical power used in producing thin films was increased, film thickness values and forbidden energy band gap values also increased. The results were modelled theoretically. By using this model, possible production power values to produce the devices having potential to work at some well-known colors were estimated.

Keywords: Amorphous hydrogenated carbon thin films, Forbidden band gap, Optical transmission spectroscopy

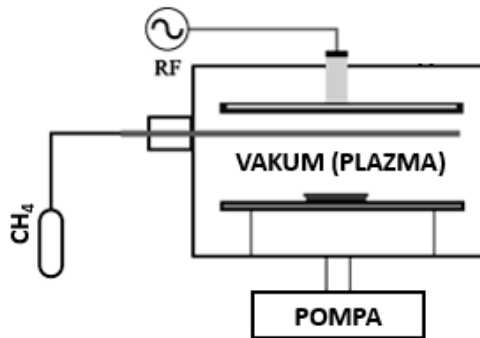
I. GİRİŞ

Plazma depozisyonu metodu ile ince film üretimi, üretilen ince filmlerin özelliklerini iyileştirmek için çok etkin bir yöntemdir [1–4]. Bu metotla üretilen ince filmler arasında, amorf hidrojenlenmiş karbon (a-C:H) ince filmler, yüksek yoğunlukları, mekanik dayanıklılıkları, termal kararlılıkları, yüksek kızılötesi geçirgenlikleri ve yüksek elektrik dirençleri gibi özellikleri dolayısıyla ilgi çeken malzemeler olmuşlardır [5–9]. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda, güneş pillerinin kızılötesi yansıtma özelliklerinin yüzeye a-C:H ince film kaplanması ile artırıldığı görülmüştür. Bunun yanı sıra, a-C:H ince filmlerin manyetik depolama cihazlarında verilerin korunması için de kullanılabilmesi görülmüştür [8–14]. Ayrıca, bu tip ince filmler, geniş yasak bant aralığı enerjilerinden dolayı ince ekranlarda katod yayıncı olarak da kullanılabilir [8–10,15–18]. Bütün bu bahsedilen olası teknolojik uygulamalarından dolayı, a-C:H ince filmler günümüzde oldukça ilgi çeken malzemelerdir.

Bu çalışmada, plazma depozisyonu metodu ile çeşitli koşullarda üretilmiş a-C:H ince filmlerin optik özellikleri, morötesi-görünür optik spektrofotometre kullanılarak yapılan optik geçirgenlik deneyleri aracılığı ile incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucu elde edilen veriler kullanılarak, a-C:H ince filmlerin yasak enerji bant aralıkları hesaplanmıştır. Hesaplamaların sonuçlarından faydalanılarak, ince filmlerin üretim koşullarına bağlı yasak enerji bant aralığı değişimleri matematiksel modellenmeye çalışılmıştır.

II. DENEY

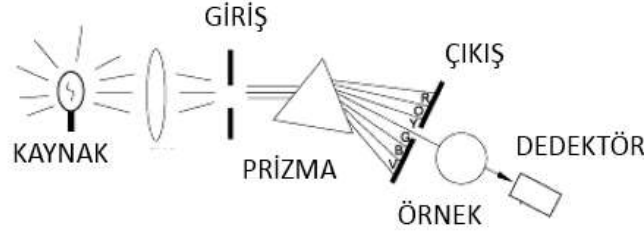
Bu çalışmada kullanılan a:C-H ince filmler özel dizayn edilmiş bir plazma kazanında üretilmiştir. Bu plazma sistemişematik olarak Şekil 1’de gösterilmiştir. Üretilen tüm ince filmler optik ölçümleri daha kolay yapılması amacı ile 1 mm kalınlığa sahip cam lameller üzerine kaplanmıştır. Bütün ince filmler 0,2 Torr çember basıncı altında 15 dakika depozisyon süresi içerisinde üretilmiştir. Filmler plazma gücü parametresinin, film kalınlığı ve optik özelliklere etkisini incelemek amacı ile 100, 150 ve 200 W olmak üzere 3 farklı plazma gücü değerinde üretilmiştir.



Şekil 1. Plazma kazanı şematik gösterimi

Üretilen a-C:H ince filmlerin yasak enerji bant aralıkları optiksel geçirgenlik deneyleri ile ölçülmüştür. Bu ölçümler için kullanılan morötesi-görünür optik spektrofotometre, PG Instruments marka ve T70+

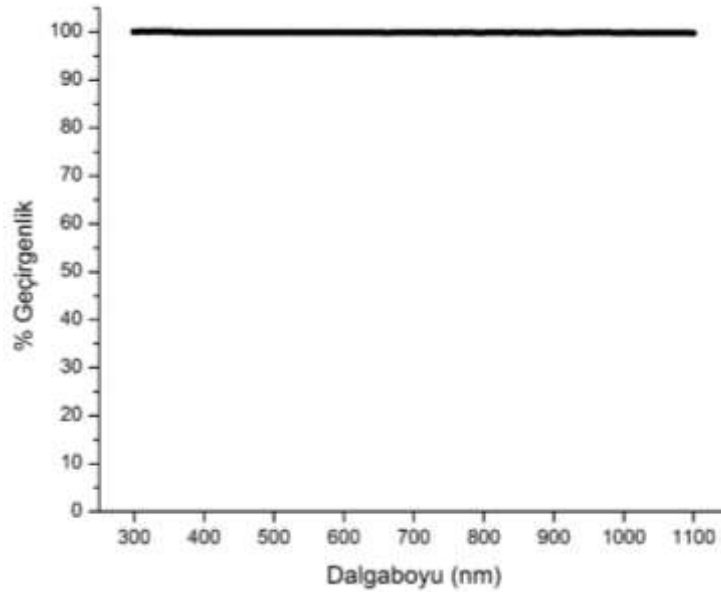
model olup 0,5 nm spektral bant genişliğine sahiptir. Spektrofotometrenin şematik gösterimi Şekil 2’de verilmiştir. Kullanılan optik spektrofotometre 300 nm ile 1100 nm dalgaboyu aralığında ölçüm yapabilme özelliğine sahiptir. Cihaz tek kanallı olduğundan, üretilen numunelerin ölçümlerine başlanmadan önce kaplama işleminde kullanılacak camlara, üzeri herhangi bir kaplama yapılmadan yani yalın olarak arka plan taraması yapılmıştır. Böylece camların üzeri a:C-H ince filmler ile kaplandığı camın tayfa etkisi elenmiş olacaktır. Kaynaktan gelen ışık malzemeler üzerine dik geometri ile gönderilerek tüm geçirgenlik ölçümleri tamamlanmıştır.



Şekil 2. Optik spektrofotometrenin şematik gösterimi

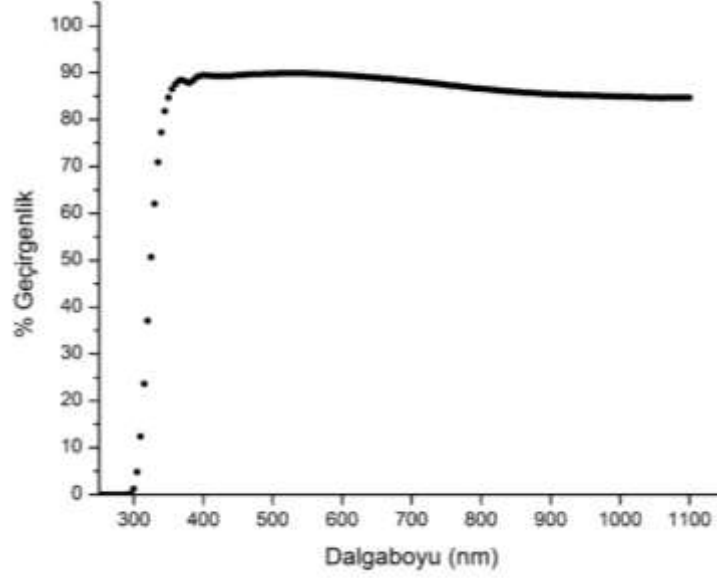
III. BULGULAR ve TARTIŞMA

Üretilen a-C:H ince filmlerin yasak enerji bant aralıklarının incelenmesi için optik spektrofotometrenin ışık şiddetine duyarlılığını test edilmiştir. Bu amaçla ilk olarak spektrofotometrenin ışık şiddeti kalibrasyonu yapılmış olup kalibrasyonun sonucu Şekil 3’de gösterilmiştir. Elde edilen sonuca göre, optik spektrofotometre cihazının 300 – 1100 nm dalgaboyu aralığında ışık şiddetini başarılı bir şekilde doğru olarak ölçmektedir. Bununla birlikte, ışık şiddeti verileri incelendiğinde, deneysel hata yüzdesinin % 0,2 mertebelerinde olduğu görülmüştür. Bu düzeydeki bir hata oranının deney sonuçlarını olumsuz etkilemesi beklenmemektedir.



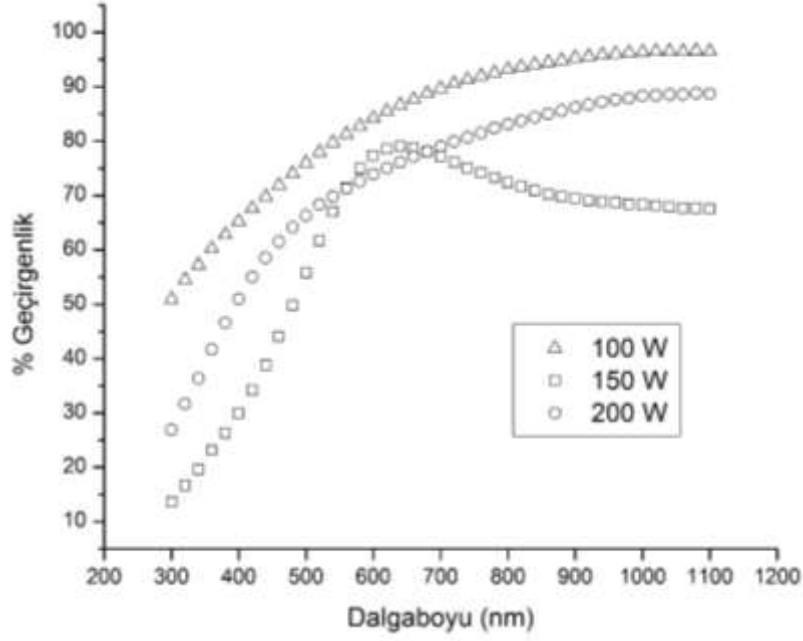
Şekil 3. Optik spektrofotometrenin ışık şiddeti kalibrasyonu için çizilen grafik

Spektrofotometrenin kalibrasyonu aşamasından sonra ince filmlerin üzerine kaplandığı cam alttaşların geçirgenlik tayfı, ölçüm sonuçlarının düzeltilmesi amacı ile kaydedilmiştir. Bu tayf, Şekil 4'te verilmiştir. Bu tayfin kaydedilme amacı, cam alttaş üzerine üretilen a-C:H ince filmlerin optiksel spektrofotometre ile elde edilen geçirgenlik tayflarından yalın cam için elde edilen tayfin silinebilmesidir. Böylece, bu üst üste binmiş tayf verisinden sadece ince filmlerin tayflarını elde edebiliriz. Bundan dolayı, kaplamasız yalın camın geçirgenlik tayfı, arka plan tayfı olarak kullanılmak zorundadır.



Şekil 4. Kaplamasız yalın cam alttaşın optik geçirgenlik tayfı

Plazma sisteminde 100, 150 ve 200 W elektrik gücü altında cam alttaş üzerine üretilen a-C:H ince filmlerin optik geçirgenlik tayfları optik spektrofotometre yardımıyla kaydedilerek, kaplamasız yalın cam alttaş tayfı düzeltilmesi yapılmıştır. Düzeltme işlemi sonrası elde edilen tayflar, sadece ince filmlere ait tayflardır ve ince filmin optik özellikleri bu tayflar kullanılarak incelenebilir. Bu düzeltme işlemi sonrası a-C:H ince filmler için elde edilen tayflar Şekil 5'te gösterilmiştir. Şekil 5 incelendiğinde, plazma sisteminde üç farklı elektrik gücü kullanılarak üretilen ince filmlerin soğurma karakteristikleri arasındaki farklılık açıkça görülmektedir. Şekilden anlaşılacağı üzere 100 ve 200 W güç altında üretilen örnekler daha yumuşak soğurma sınırına sahiptirler. Bu örneklerde ışığın soğurmaya başladığı ve tamamen soğurulduğu dalgaboyu ve buna bağlı olarak enerji aralığı çok geniştir. Bu da bize bu ince filmlerin nispeten daha düzensiz amorf bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Ancak, 150 W güç altında üretilen ince filmin soğurma sınırının daha keskin olduğu görülmektedir. Bu davranış ise 150 W güç kullanılarak üretilen a-C:H ince filmin, diğer iki film ile karşılaştırıldığında daha düzenli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Diğer yandan, optik spektrometre filmin kristal yapısı hakkında da genel bir bilgi vermektedir. Literatürden bilindiği üzere, düzenli kristal yapılarda, soğurma sınırı çok dar bir dalgaboyu ve buna karşılık gelen enerji aralığında olmaktadır. Ancak bu çalışmada farklı plazma gücü kullanılarak üretilen üç ince filmin geçirgenlik tayfları bize filmlerin kristalize bir yapıya sahip olmadıklarını göstermektedir. Yani, geçirgenlik tayfı sonuçları dikkate alındığında her üç filmin de düzenli kristal bir yapıya sahip olmadığı, düzensiz amorf yapıda oldukları sonucuna varılabilir.



Şekil 5. 100, 150 ve 200 W elektrik gücü altında üretilen ince filmlerin geçirgenlik tayfları

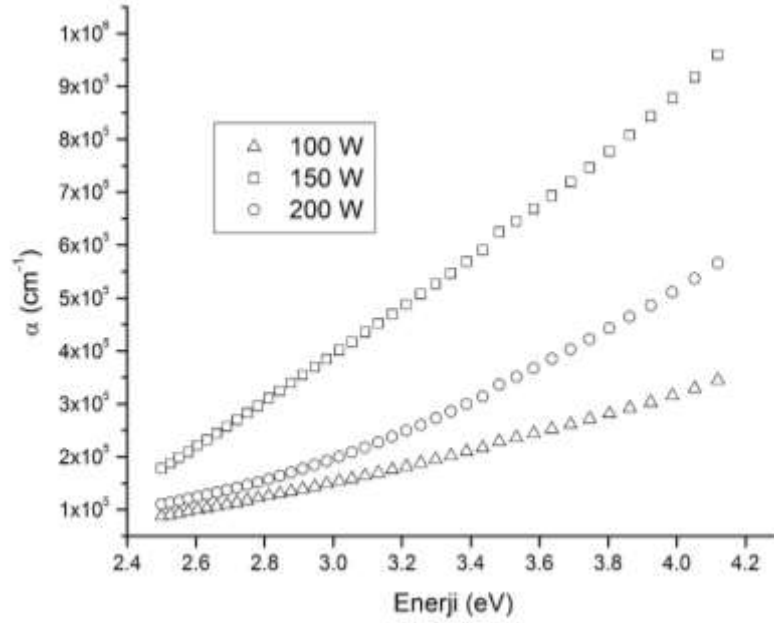
Optik geçirgenlik tayfları kullanılarak ince filmlerin yasak enerji bant aralıkları hesaplanabilir. Bunun için Beer Lambert yasası kullanılabilir [19]:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (1)$$

Burada, α ince filmin soğurma katsayısını, I_0 filme gelen ışık şiddetini, I filmde geçen ışık şiddetini, x ise ışığın film içerisinde aldığı toplam yolu ifade etmektedir. Burada x değeri, geçirgenlik deneylerinde ışığın tüm ince film içinden geçerek karşıdaki dedektöre ulaşmasından dolayı filmin kalınlığıdır. Bu yasa kullanılarak filmlerin her bir dalgaboyu değerindeki soğurma katsayıları,

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \left(\frac{I}{I_0} \right) = \frac{1}{x} \ln \left(\frac{\%T}{100} \right) \quad (2)$$

olarak ifade edilebilir. Burada $\%T$, geçirgenlik deneyleri sonucu elde edilen yüzde geçirgenlik değeridir. Denklem (2)'den α değerlerinin hesaplanmasının yapılabilmesi için ince filmlere ait kalınlığın da bilinmesi gerekmektedir. Filmlerin kalınlıkları elipsometre cihazı ile analiz edilmiş olup; 100, 150 ve 200 W plazma gücü altında üretilen ince filmlerin kalınlığı sırasıyla 798, 850 ve 946 Å olarak ölçülmüştür. Bu veriler ışığında Denklem (2) kullanılarak her bir örnek için elde edilen α değerlerinin, gelen ışığın enerjisine göre değişimi Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 6. 100, 150 ve 200 W elektrik gücü altında üretilen ince filmlerin soğurma katsayılarının (α) gelen ışık enerjisine bağımlılığını gösteren grafik

Soğurma katsayıları (α) hesaplanan ince filmler için, Tauc denklemi kullanılarak yasak enerji bant aralığı hesaplanabilir [19]:

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^p \quad (3)$$

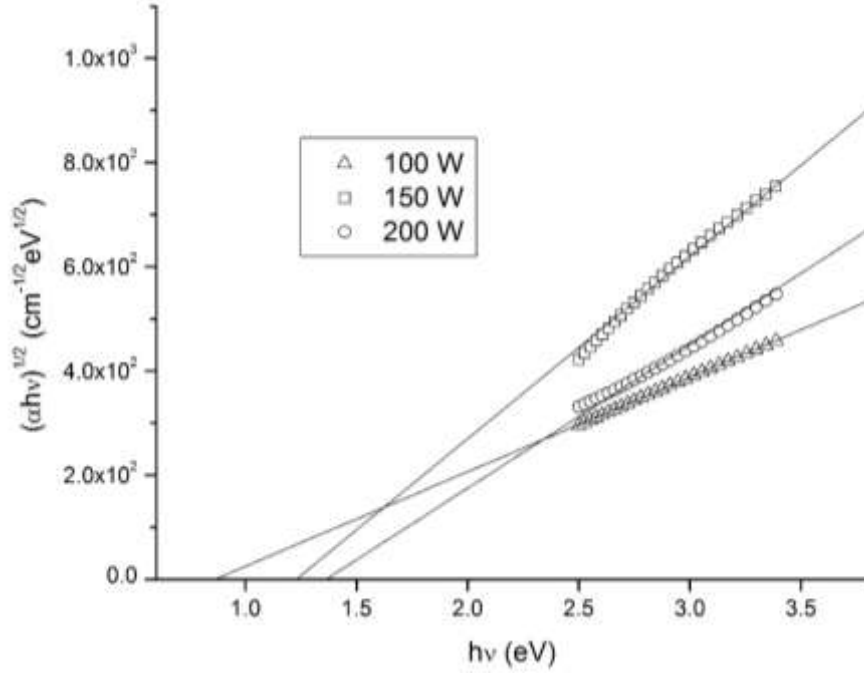
Burada $h\nu$ gelen ışığın enerjisi, E_g filmlerin yasak enerji bant aralığı değeri, B enerji seviyeleri arasında geçiş olasılığını ifade eden birimsiz bir sabit ve p ise değeri doğrudan geçişler için 0,5, dolaylı geçişler için 2 olan birimsiz bir sabittir. Şekil 6'da görüldüğü üzere, parabolik davranıştan dolayı p değerlerinin bütün filmler için matematiksel olarak 2'ye eşit olduğu görülebilir. Bu durumda, p 'nin 2'ye eşitliğinin Denklem (3)'de yerine yazılması sonucunda şu denklem elde edilir:

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^2 \quad (4)$$

Bu ifade, ince filmlerde dolaylı bant geçişlerinin olduğunu ve geçişlerde fononlar ile etkileşimlerin olduğunu göstermektedir. Bu durumda, Denklem (4)'de her iki tarafın da karekökünün alınması sonucu elde edilen $(\alpha h\nu)^{0,5}$ değerinin, ışık enerjisi $h\nu$ 'ye doğrusal olarak bağımlı olduğu, yani,

$$(\alpha h\nu)^{0,5} = B^{0,5}(h\nu - E_g) \quad (5)$$

olduğu görülmektedir. Bu doğrusal bağımlılık kullanılarak $(\alpha h\nu)^{0,5}$ değerinin 0 olduğu noktada, $h\nu$ değerinin E_g 'yi verdiği matematiksel değer olarak görülmektedir. Bu analiz dikkate alınarak tüm ince filmler için $(\alpha h\nu)^{0,5}$ değerinin $h\nu$ değerine bağımlılığı Şekil 7'de gösterilmiştir. Şekil 7'de deneysel veriler ile birlikte aynı zamanda bu verilerle uyumlu teorik olarak hesaplanmış doğrular da çizilmiştir. Teorik verileri temsil eden doğrular aracılığı ile yasak enerji bant aralıkları kolayca hesaplanabilir. Şekilden görüldüğü gibi $(\alpha h\nu)^{0,5}$ değerinin sıfır olduğu $h\nu$ değeri, $h\nu$ ekseninin doğru tarafından kesildiği nokta olup E_g değerini vermektedir.



Şekil 7. 100, 150 ve 200 W elektrik gücü altında üretilen ince filmlerin $(\alpha hv)^{0.5}$ değerlerinin $h\nu$ değerlerine bağımlılığını gösteren grafikler ve bunlara uydurulan teorik doğrular

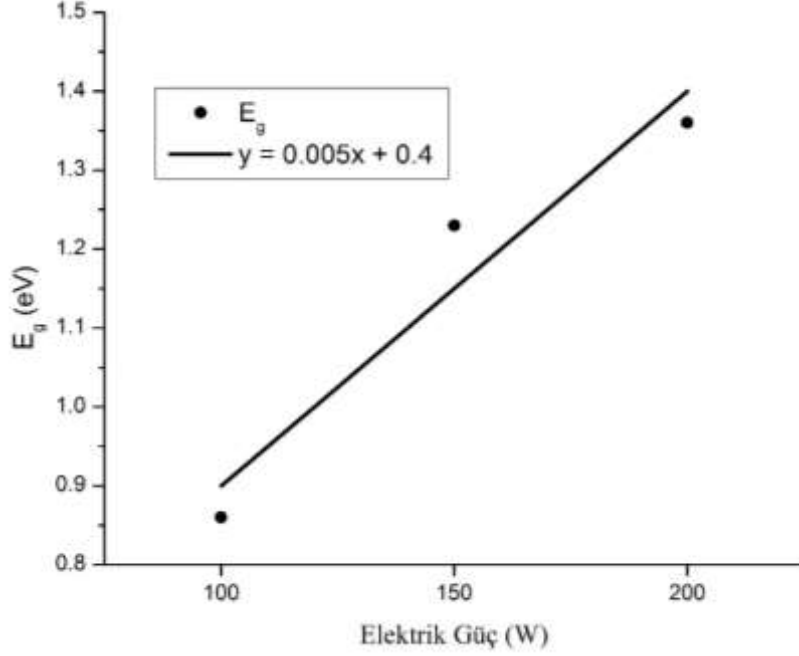
Analizler sonucu elde edilen sonuçlar Tablo 1’de gösterilmiştir. Tablo 1’de, üretim aşamasında kullanılan elektriksel güç arttıkça hem filmlerin kalınlıklarının hem de bant aralığı değerlerinin arttığı gözlemlenmektedir. Yasak enerji bant aralığı değerleri, bir çok parametreye bağlı olması dolayısıyla, burada görülen artışın sebepleri ile ilgili doğrudan bir yorum yapmak mümkün değildir. Ancak bu artışın güç parametresine bağımlılığı ile ilgili bir modelleme yapılabilir. Diğer yandan, benzer şekilde, üretim aşamasında kullanılan elektriksel gücün film kalınlığı üzerine de etkisi olup güç arttıkça a-C:H ince filmlerin kalınlığının da artmıştır. Bu durum, plazma gücünün artırılmasının plazma iyonlaşma hızını artırması sonucu ortamda daha fazla oluşan plazma iyonunun daha kalın bir kaplamaya neden olması olarak açıklanabilir.

Tablo 1. 100, 150 ve 200 W güç altında üretilen a-C:H ince filmler için E_g değerleri

Güç (W)	CH ₄ Akış Hızı (cm ³ /dak)	Basınç (Torr)	Kaplama Süresi (dak)	Kalınlık (Å)	Teorik Doğrunun Denklemi	E_g (eV)
100	5	0,2	15	798	$y = 182x - 157$	0,86
150	5	0,2	15	850	$y = 350x - 430$	1,23
200	5	0,2	15	946	$y = 275x - 375$	1,36

Filmlerin üretim koşullarına göre sahip oldukları yasak enerji bant aralığı değerleri arasında matematiksel bir ilişki bulunabilir. Bu ilişkiyi ortaya çıkarmak için çizilen, filmlere ait E_g değerlerinin,

filmlerin üretildiği güç değerlerine bağımlılığını gösteren grafik Şekil 8’de gösterilmiştir. Aynı zamanda, Şekil 8’de bu veriler için elde edilen teorik doğru da verilmiştir. Teorik yaklaşımı ifade eden bu doğru, farklı koşullar altında üretilecek ince filmlerin E_g değerlerinin tahmin edilmesinde kolaylık sağlayacak bir araç olarak kullanılabilir.



Şekil 8. 100, 150 ve 200 W elektrik gücü altında üretilen ince filmlerin E_g değerlerinin elektrik gücü değerlerine bağımlılığını gösteren grafik ve buna uydurulan teorik doğru

a-C:H ince filmler optik ışık üretici veya dedektör üretimi amacıyla kullanımı yaygındır. Bu çalışmada üretilen ince filmlerin analiz sonuçlarının yardımıyla ileri çalışmalarda plazma sisteminin belirli elektrik güçleri altında üretilebilecek ince filmlerin E_g değerleri ve bu değerlerin karşılık geldiği renkleri göstermek uygun olacaktır. Bu amaçla Tablo 2 düzenlenmiştir. Tablo 2’de görülen değerler gerek ışık üretici cihazların, gerekse ışık algılayıcı dedektörlerin yüksek verimlilikle çalışacağı değerleri göstermektedir.

Tablo 2. Bazı temel renklerde verimli çalışmak için gerekli olan a-C:H ince film tahmini üretim gücü değerleri

Renk	E_g (eV)	Üretilmesi Gereken Güç (W)
Kırmızı	1,98	316
Turuncu	2,10	340
Sarı	2,19	358
Yeşil	2,39	398
Mavi	2,48	416
Mor	3,26	572

Yapılan tüm analizler sonucunda, a-C:H ince filmlerin, güncel teknolojik uygulamalar için kullanışlı olduğu görülmektedir. Elde edilen sonuçlar aracılığı ile amaca uygun filmlerin hangi koşullarda üretilebileceği ve verimli çalışabileceği önceden tahmin edilebilecektir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ileri ki çalışmalarda önemli bir iş gücü ve zaman tasarrufu sağlayacaktır.

IV. SONUÇ

Bu çalışmada, plazma depozisyonu metodu ile 0,2 Torr çember basıncı altında 15 dakika depozisyon süresi içerisinde ve 100, 150 ve 200 W elektrik gücü altında üretilmiş a-C:H ince filmlerin optik özellikleri optik spektrofotometre kullanılarak yapılan geçirgenlik deneyleri aracılığı ile incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucu 100, 150 ve 200 W elektrik gücü altında üretilmiş filmlerin sırasıyla 0,86, 1,23 ve 1,36 eV yasak enerji bant aralığı değerlerine sahip oldukları bulunmuştur. Hesaplamaların sonuçlarından faydalanılarak, ince filmlerin üretim koşullarına bağlı yasak enerji bant aralığı değişimleri teorik olarak modellenmiştir. Elde edilen model, bazı bilinen renklerde verimli çalışacak cihazların üretiminde kullanılabilme potansiyeli olan ince filmler için üretim parametrelerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

TEŞEKKÜR: Bu çalışma Düzce Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir (Proje no: 2013.05.02.195).

V. KAYNAKLAR

- [1] X. Gillon, L. Houssiau *Plasma Sources Sci. Technol.* **23** (2014) 045010.
- [2] A. Hiratsuka, I. Karube *Electroanalysis* **12** (2000) 695.
- [3] F.F. Shi *Surf. Coatings Technol.* **82** (1996) 15.
- [4] H. Biederman, D. Slavínská *Surf. Coatings Technol.* **125** (2000) 371.
- [5] J. Robertson *Mater. Sci. Eng. R Reports* **37** (2002) 129.
- [6] J. Angus, P. Koidl, S. Domitz *Carbon thin films Plasma Deposited Thin Films*, Boca Raton FL: CRC Press, (1986).
- [7] H. Tsai *Mater. Sci. Forum* **71** (1990) 52
- [8] H. Vora *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 6151.
- [9] H.T. Kim, S.H. Sohn *Vacuum* **86** (2012) 2148.
- [10] G. Dearnaley, J.H. Arps *Surf. Coatings Technol.* **200** (2005) 2518.
- [11] B.N. Jariwala, C.V. Ciobanu, S.J. Agarwal *Appl. Phys.* **106** (2009) 073305.
- [12] J. Robertson *Thin Solid Films* **383** (2001) 81.
- [13] C. Casiraghi, A.C. Ferrari, J. Robertson, R. Ohr, M.V. Gradowski, D.Schneider, H.Hilgers *Diam. Relat. Mater.* **13** (2004) 1480.
- [14] C. Casiraghi, A.C. Ferrari, R. Ohr, D. Chu, J. Robertson *Diam. Relat. Mater.* **13** (2004) 1416.
- [15] R.J. Narayan *Mater. Sci. Eng. C* **25** (2005) 405.
- [16] Y. Wang, Z. Yin *Plasma Sci. Technol.* **16** (2014) 255.
- [17] J. Xu, X. Huang, W. Li, L. Wang, X. Huang et al. *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 141.

- [18] M.W. Geis, N.N. Efremow, K.E. Krohn, J.C. Twichell, T. M. Lyszczarz et al. *Nature* **393** (1998) 431.
- [19] J. Pankove *Optical Processes in Semiconductors*, 2. Baskı, Englewood Cliffs, NJ: Prencite-Hall Yayıncılık, (1971).