

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İnN NANO PARÇACIKLARIN GERÇEK
ZAMANLI OLARAK BÜYÜTÜLME KİNETİĞİ

Burcu TOYDEMİR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2011

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İnN NANO PARÇACIKLARIN GERÇEK
ZAMANLI OLARAK BÜYÜTÜLME KİNETİĞİ

Burcu TOYDEMİR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd. Doç. Dr. Leyla ÇOLAKEROL ARSLAN

GEBZE
2011



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 17/06/2011 tarih ve 2011./23... sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 08/07/2011 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Burcu TOYDEMİR'in tez çalışması Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Yrd. Doç. Dr. Leyla ÇOLAKEROL ARSLAN

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Fikret YILDIZ

ÜYE

: Doç. Dr. Mustafa ÖZDEMİR

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI : InN NANO PARÇACIKLARIN GERÇEK ZAMANLI BÜYÜTÜLME KİNETİĞİ

TEZİN YAZARI : BURCU TOYDEMİR

Bu tez çalışmasında, büyütme ile eş zamanlı olarak gerçekleştirilen senkrotron tabanlı x-ışını saçılması ve laboratuvar tabanlı x-ışınımı kırınımı ile III-nitrürlerden oluşan ince filmlerin ve nano yapıların atomik yapı ve yüzey morfolojisi incelenmiştir. Brookhave Ulusal Laboratuvar'ında sinkrotron sistemi kullanılarak gerçek zamanlı x-ışını teknikleri ile nano parçacık oluşum süreci ve adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir. Sinkrotron ışınımının yüksek parlaklığı sayesinde, x-ışını ölçümleri ile elektron tabanlı görüntüleme yöntemlerinde karşılaşılan zorlukların üstesinden gelinmesi sağlanmıştır. Bu sayede senkrotron tabanlı yüzey duyarlı görüntüleme tekniği ile yüzey hareketleri büyütme süresi boyunca gerçek zamanlı olarak incelenmiştir. Böylece yüzey anatomisi, film ve nano parçacık oluşumu, büyüme modları gibi konularda yeterli bilgi alınabilmektedir.

Heteroepitaksiyel büyütme işleminin ilk basamaklarında örgü parametresi uyuşmazlığından dolayı oluşan stres, bu alanda gerçekleştirilen incelemeler ve araştırmalar için büyük bir önem teşkil etmektedir. Ancak heteroepitaksiyel büyütme işlemleri rastgele bir kinetik ve yüzey difüzyonu içerdiğinden, yüzey morfolojisindeki değişimler stresin katkısı ve beraberinde etki eden birçok koşuldandır. Bu yüzden çalışmamda MBE sistemi ile yüzeye gönderilen In damlacıklarının adsorpsiyon sürecinin, alttaş sıcaklığına ve kullanılan Al_2O_3 ve GaN alttaşların kristal yapısına bağlı değişimi incelenmiştir.

Son olarak, GISAXS metodu ile elde edilen desenlerden yeterli büyüklüklere ulaştığı belirlenen In damlacıkları, azot plazma kullanılarak InN nano parçacıklara dönüştürülmüştür. Stransky – Krastanov büyüme modeline göre kendiliğinden meydana gelen InN nano parçacıkların oluşum sebebinin temelinde heteroepitaksiyel büyütmeden kaynaklanan stres bulunmaktadır. Bu yüzden InN yapılar ile aralarında

farklı örgü parametresi uyumsuzluğu bulunan safir ve GaN alttaşlar üzerine büyütülerek stres rahatlaması ve nano parçacıkların oluşumları büyütme süresi boyunca geçek zamanlı olarak incelenmiştir.

SUMMARY

THESIS TITLE : REAL-TIME KINETICS OF InN NANODOT GROWTH

AUTHOR : BURCU TOYDEMİR

In this thesis, the atomic structures and surface morphologies of thin films and nano structures consisting of III-nitrides have been investigated by using synchrotron based X-ray scattering and lab-based X-ray diffraction methods simultaneously during the growth process. Using the synchrotron facility at the Brookhaven National Laboratory, we have studied the nanodot formation process and adsorption kinetics with real time x-ray techniques. By means of high brightness of synchrotron light, the difficulties came up in the x-ray measurements and electron based imaging methods have been eliminated. Thus, the surface movements have been examined in the real time during the growth using the synchrotron based surface sensitive imaging technique. In this manner, enough information could be gained about surface morphologies, film and nano dot formation and growth modes.

In the first steps of, the stress resulting from the lattice mismatch has a great of importance for the researches in this field. Since the heteroepitaxial growth processes are made up of a random kinetic and surface diffusion, the alterations in the surface morphology presents a complex structure due to the contributions of stress and other factors accompanying it. For this reason, the changings in the adsorption processes of In droplets incoming from the MBE system to the surfaces have been studied depending on the substrate temperature, the crystal structures of GaN and Sapphire that were used as substrates.

Finally, after determining that In droplets are attained to the enough size through the pattern taken from GISAXS method, In nano droplets have been transformed into the InN nano particles in the existence of Nitrogen plasm. According to the Stransky-Krastanov growth method, the underlying reason for the spontaneously formation of InN nano particles is the stress due to the heteroepitaxial growth. Therefore, InN nano structures have been grown on the GaN and sapphire

substrates both of which have lattice mismatch with the nano structures, while investigating the stress relaxation in the real time during the growth process.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında ve yüksek lisans öğrenimim boyunca araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve desteğini esirgemeyerek engin fikirleriyle gelişmemde en büyük paya sahip olan, aynı zamanda tezin deney kısmında örneklerin hazırlanmasını sağlayan değerli hocam, Yrd. Doç. Dr. Leyla ÇOLAKEROL ARSLAN'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Hayatım boyunca benden desteklerini esirgemeyen sevgili aileme, üzerimde emeği bulunan kıymetli hocalarıma, öğrenim hayatım boyunca ve tez yazım aşamasında yanımda olan değerli arkadaşlarıma minnet ve şükranlarımı sunar teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	x
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii
SİMGELER ve KISALTMALAR	xviii
BÖLÜM 1. Motivasyon	1
1.1 Yarıiletken Teknolojisi	1
1.2. III-Nitrür Bileşiklerin Tarihsel Gelişimi	2
1.2.1 İndiyum Nitrür Bant Genişliği Tartışması	5
1.3 Kuantum Parçacıklar	6
1.3.1 InN Nano Parçacık Oluşumu	8
1.4 Tezin Amacı	9
BÖLÜM 2. Deneysel Sistem ve Yöntemler	10
2.1 Büyütme Yöntemleri	10
2.1.1 Moleküler Demet Epitaksi (MBE)	10
2.1.1.1 Efüzyon hücreleri (Knudsen Cell)	11
2.1.1.2 Ultra-yüksek vakum (UHV) Odası	12
2.2 Gerçek Zamanlı Karakterizasyon Yöntemleri	14
2.2.1 X-Işını Kırınımı (XRD)	14
2.2.1.1 X-ışını oluşumu	15
2.2.1.2 Sinkrotron hızalandırıcı	17
2.2.1.3 Sinkrotron ışınımı üretimi	17
2.2.1.4 Kırınım teorisi	18
2.2.2 X-Işını Floresans Spektrobisi (XRF)	20

2.2.3 X-Işını Yansıması (XRR)	22
2.2.4 Küçük Sıyırma Açılı X-Işını Saçılması (GISAXS)	23
2.3 Büyütme Sonrası Karakterizasyon Yöntemleri	25
2.3.1 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	25
2.3.1.1 AFM esasları	26
2.3.1.2 Tarama modları	27
2.3.1.2.1 Temaslı mod	27
2.3.1.2.2 Temassız mod	27
2.3.1.2.3 Titreşimli mod	28
2.3.2 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)	28
BÖLÜM 3. İndiyum Adsorpsiyonunun Gerçek Zamanlı X-ışını Çalışmaları	30
3.1 Deney Detayları	30
3.2 Alttaş Sıcaklığının Fonksiyonu Olarak Büyütme Kinetiği Çalışmaları	31
3.2.1 Al ₂ O ₃ Alttaş Üzerine Yapılan İndiyum Birikim Çalışmaları	31
3.2.1.1 İndiyum adsorpsiyon kinetiğinin XRF çalışmaları	31
3.2.1.2 İndiyum adsorpsiyonu süresince GISAXS çalışmaları	32
3.2.2 GaN Alttaş Üzerine Yapılan İndiyum Birikim Çalışmaları	41
3.2.2.1 İndiyum adsorpsiyonu süresince yüzey morfolojisinin GISAXS çalışmaları	41
3.2.2.2 İndiyum adsorpsiyon kinetiğinin XRF çalışmaları	44
3.3 Sonuç	46
BÖLÜM 4. Damlacık Heteroepitaksi Yöntemi ile İndiyum Nitrür Nano Parçacık Oluşum Çalışmaları	48
4.1 Giriş	48
4.2 Deneysel Detaylar	49
4.3 Sonuçlar	49
4.3.1 Al ₂ O ₃ ve GaN Alttaş Üzerine InN Nano Parçacık Oluşumu	49

4.3.1.1 Gerçek zamanlı XRF çalışmaları	49
4.3.1.2 Gerçek zamanlı GISAXS çalışmaları	50
4.3.1.3 Büyütme sonrası XRD çalışmaları	57
4.3.1.4 Büyütme sonrası mikroskopi çalışmaları	61
4.4 Sonuç	64
KAYNAKLAR	65
ÖZGEÇMİŞ	69

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>		<u>Sayfa</u>
1.1	İntel şirketi kurucularından Gordon Moore'un devrelerin bileşen sayıları hakkındaki öngörüsü ve bunun gerçek rakamlar ile karşılaştırılması.	1
1.2	Geniş bant aralıklı nitrür yarıiletken bileşikler ve ve diğer III-V grubu yarıiletkenlerin bant aralığı enerjisine karşı örgü sabiti grafiği.	3
1.3	InN bant aralığının düzeltilmesi ile InN'a artan ilginin yayın sayılarına yansımalarının şematik gösterimi.	6
1.4	Düşük boyut fiziğine geçiş sürecinin basamakları.	7
2.1	Efüzyon hücresi mekanizması.	11
2.2	UHV odasının önden görünümü.	12
2.3	UHV odasının yandan görünümü.	14
2.4	X-ışını oluşum mekanizması.	15
2.5	a) Sürekli ve b) karakteristik x-ışını oluşumu.	16
2.6	Sinkrotron hızlandırıcısı şematik gösterimi.	18
2.7	Bir kristal düzleminde X-ışını kırınımının meydana gelişi.	19
2.8	Floresans ışınları oluşumu.	20
2.9	Karakteristik x-ışınının enerjisini belirleyen alt kabuklar arası geçişler.	21
2.10	İki malzeme arasındaki yüzeye gelen x-ışınlarının kırınımı	22

ve yansımaları.

- 2.11** q vektörü yüzeye dik (a), paralel geometri (b). **23**
- 2.12** Doğrusal detektör yüzeye paralel yerleştirilerek sabit q_{\parallel} değerinde q_{\perp} değerinin fonksiyonu olarak ölçüm alınmasını sağlayan GISAXS geometrisi. **24**
- 2.13** Örnek ve uç arasındaki mesafenin potansiyel enerji diyagramı. **25**
- 2.14** AFM sisteminin şematik gösterimi. **26**
- 3.1** 800 °C In hücre sıcaklığında, farklı alttaş sıcaklıklarının 300 s. In gönderimi boyunca gerçek zamanlı In K_{α} floresans grafiği. **31**
- 3.2** Alttaş sıcaklığının fonksiyonu olarak adsorpsiyon oranının doğrusal fit edilmiş gösterimi. **32**
- 3.3** (a) 300 °C 'de Al_2O_3 alttaş üzerine In adsorpsiyonu süresince gerçek zamanlı olarak alınan GISAXS deseni ve (b) anlık olarak alınmış profil görüntüleri. **34**
- 3.4** 800 °C indiyum hücre sıcaklığından In damlacıkları oluşumu boyunca gerçek zamanlı GISAXS desenindeki değişimin seçilmiş anlarda alınmış profilleri (a) Al_2O_3 alttaş 400 °C ; (b) Al_2O_3 alttaş 500 °C ; (c) Al_2O_3 alttaş 550 °C . **34**
- 3.5** 800 °C indiyum hücre sıcaklığında ve 300 °C , 400 °C , 500 °C deki Al_2O_3 alttaş sıcaklığında GISAXS desenindeki değişimlerin (a) 30.sn; (b) 50.sn; (c) 100.sn; (d) 150.sn'de alınmış profillerinin birbirleri ile karşılaştırılması. **35**

- 3.6** 300 °C , 400 °C , 500 °C 'deki Al₂O₃ alttaş ve 800 °C In hücre sıcaklığında gerçek zamanlı GISAXS desenindeki şiddet değişimlerinin zamana bağlı değişimi. **36**
- 3.7** 300 °C , 400 °C , 500 °C 'deki Al₂O₃ alttaş ve 800 °C In hücre sıcaklığında, gerçek zamanlı GISAXS desenindeki ana tepenin ayna yansımali şiddet değişimleri. **37**
- 3.8** Yüzey ve ara yüzeyler arasındaki enerjilere bağlı olarak epitaksiyel büyütme modelleri. **39**
- 3.9** Damlacıklar arası mesafenin In birikim süresinin fonksiyonu olarak çizimi. Kırmızı çizgiler power kanunu fiti temsil etmektedir. **39**
- 3.10** 800 °C indiyum hücre sıcaklığı ve 300 °C GaN alttaş sıcaklığında In damlacıkları oluşumu boyunca gerçek zamanlı GISAXS desenindeki değişimin seçilmiş anlarda alınmış profil görüntüleri. **41**
- 3.11** In kaplanmış örneğin ısıtıldıktan sonra aynı deney koşullarında yüzeyine tekrar In gönderimi süresince gerçek zamanlı GISAXS deseninden alınmış profil görüntüleri. **42**
- 3.12** In damlacıkları oluşumu boyunca aynı örnek üzerindeki gerçek zamanlı GISAXS deseni değişiminin seçilmiş anlarda alınmış profilleri (a) GaN alttaş 600 °C ; (b) GaN alttaş 500 °C (c) GaN alttaş 300 °C . **43**
- 3.13** Aynı örnek üzerine farklı GaN alttaş sıcaklıklarında yapılan In gönderimi boyunca alınan In K_α floresans verisi. Kırmızı çizgi doğrusal fit eğrisini temsil etmektedir. **45**
- 3.14** Farklı GaN alttaş sıcaklıklarındaki örnekler üzerine önceden In gönderimi yapılmaksızın yapılan ilk In gönderimi boyunca şiddetin zamana göre değişimi. **45**

Kırmızı çizgi doğrusal fit eğrisini temsil etmektedir.

- | | | |
|-------------|---|-----------|
| 4.1 | GaN ve Al ₂ O ₃ alttaş üzerine 800 °C hücre sıcaklığında In gönderimi boyunca alınan gerçek zamanlı In K _α floresans datası. | 50 |
| 4.2 | 300 °C 'de Al ₂ O ₃ alttaş üzerine In adsorpsiyonu ve nitridasyonu süresince gerçek zamanlı olarak alınan GISAXS deseni. | 51 |
| 4.3 | 300 °C 'de Al ₂ O ₃ alttaş üzerine In adsorpsiyonu ve nitridasyonu süresince gerçek zamanlı olarak alınan GISAXS deseni. | 52 |
| 4.4 | 300 °C Al ₂ O ₃ alttaş, 800 °C In hücre sıcaklığında, In damlacıklarının oluşumu ve nitridasyonu süresince gerçek zamanlı GISAXS desenindeki değişimin seçilmiş anlarda alınmış profilleri. | 53 |
| 4.5 | 300 °C GaN alttaş, 800 °C In hücre sıcaklığında, In damlacıkların oluşumu ve nitridasyonu süresince gerçek zamanlı GISAXS desenindeki değişimin seçilmiş anlarda alınmış profilleri. | 53 |
| 4.6 | In damlacıkların muhtemel birleşme modelinin gösterimi. | 54 |
| 4.7 | GaN ve Al ₂ O ₃ alttaş üzerine yapılan büyütme için damlacıklar arası mesafenin zamanın fonksiyonu olarak çizimi. Kırmızı çizgiler power kanununa göre yapılmış fiti temsil etmektedir. | 55 |
| 4.8 | GISAXS ölçümlerinden elde edilen Guinier grafiği. | 56 |
| 4.9 | “Out of plane” XRD analiz geometrisi (θ-2θ taraması). | 57 |
| 4.10 | “In plane” XRD analiz geometrisi (Phi-del taraması). | 57 |

- 4.11** Al₂O₃ alttaş üzerine yapılan büyütme işlemini takiben alınan, wurtzite InN nano parçacığının (0002) dış düzlem tepesinin oluşumunu gösteren XRD verisi. **58**
- 4.12** GaN alttaş üzerine yapılan büyütme işlemini takiben alınan, wurtzite InN nano parçacığının (100) iç düzlem tepesinin oluşumunu gösteren XRD verisi. **59**
- 4.13** (0002) InN tepesini incelemek için alınan dar açı XRD verisi. **59**
- 4.14** InN yarıiletken maddenin kristal yapısı. **60**
- 4.15** GaN alttaş üzerine yapılan büyütme işlemini takiben sadece (100) InN tepesini incelemek için alınan dar açı XRD verisi. **61**
- 4.16** Al₂O₃ alttaş kullanılarak oluşturulan InN nano parçacıkların SEM görüntüleri. **62**
- 4.17** GaN örnek üzerine oluşan InN nano parçacıkların büyüklük dağılımlarını görebildiğimiz 2x2 mikron AFM görüntüleri. **62**
- 4.18** GaN örnek üzerine oluşan ıslak tabaka ve wurtzite InN nano parçacıkların yüksek çözünürlüklü dikey kesit TEM görüntüsü. **63**

SİMGELER ve KISALTMALAR

Kısaltma

InN	:	İndiyum Nitrür
GaN	:	Galyum Nitrür
AlN	:	Alüminyum Nitrür
Al ₂ O ₃	:	Alüminyum Oksit
Si	:	Silikon
NH ₃	:	Amonyak
MBE	:	Moleküler demet epitaksi
PA-MBE	:	Plazma uygulamalı moleküler demet epitaksi
MOCVD	:	Metal organik kimyasal buhar biriktirme
VPE	:	Buhar faz epitaksi
HVPE	:	Hidrit buhar faz epitaksi
MOVPE	:	Metal organik buhar faz epitaksi
UHV	:	Ultra yüksek vakum
GISAXS	:	Küçük sıyırma açılı x-ışını saçılması
XRD	:	X-ışını kırınımı
XRF	:	X-ışını floresan
XRR	:	X-ışını yansıması
AFM	:	Atomik kuvvet mikroskobu
TEM	:	Geçirimli elektron mikroskobu

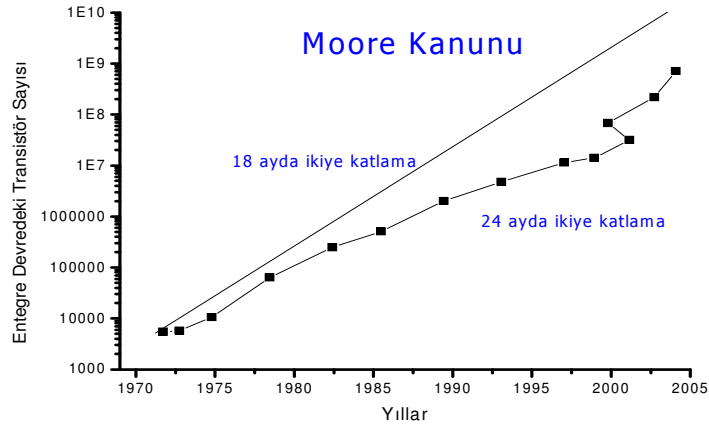
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
SPM	:	Taramalı prob mikroskobu
IR	:	Kızılötesi
UV	:	Morötesi
RF	:	Radyo frekans
LED	:	Işık yayan diyot
LD	:	Lazer diyot
HEMT	:	Yüksek elektron hareketli transistör
SK	:	Stranski-Krastanov
FM	:	Family-Meakin
3D	:	Üç boyutlu
FWHM	:	Orta yüksekliğin tam genişliği

BÖLÜM 1

Motivasyon

1.1 Yarıiletken Teknolojisi

Michael Faraday 1833 yılında gümüş sülfürün elektriksel direncinin sıcaklık ile azaldığını keşfederek yarıiletkenleri gözlemleyen ilk kişi olmuştur [1] ve 1914 yılında yarıiletken kavramı Königsberg tarafından “elektron iletkenliği olan ve direnci sıcaklık ile büyük ölçüde etkilenen iletken” olarak tanııştırılmıştır. Seri üretime yönelik ilk büyük adım ise 1947’de Shockley, Brattain ve Bardeen’ a 1956’da Nobel Fizik Ödül’ünü kazanmalarında yardımcı olan nokta transistorün icadı ile atılmıştır [2]. Bunun sonrasında yarıiletken tabanlı çok sayıda cihaz bütün dünyada üretilmeye başlanmıştır.



Şekil 1.1 İntel şirketi kurucularından Gordon Moore’un devrelerin bileşen sayıları hakkındaki öngörüsü ve bunun gerçek rakamlar ile karşılaştırılması.

Yarıiletkenler 50 yılı aşkın süredir hayatı birçok açıdan kökten değiştirmiştir. Düşük maliyetli teknik süreç ve birçok alanda kullanılabilir olması sonucu silisyum entegre devreler modern toplumda her yerde karşımıza çıkar olmuşlardır. Silisyum sürecinde kaydedilen en dikkat çekici gelişme ise Moore Kanunu ile olmuştur. 1965 yılında, sadece ilk düzlemsel entegre devre üretildikten 5 yıl sonra, İntel şirketi

kurucularından Gordon Moore silisyum entegre devreler, işlemciler üzerine üretilen transistörlerin yaklaşık olarak her iki yılda bir iki katına çıkacağını öngörmüştür [3] (Şekil 1.1). Öngörülen bu trend dikkat çekecek derecede günümüzde de devam etmekte ve son jenerasyon mikroişlemciler santimetrekarede yarım milyondan fazla transistör içeren yapılardan oluşmaktadır.

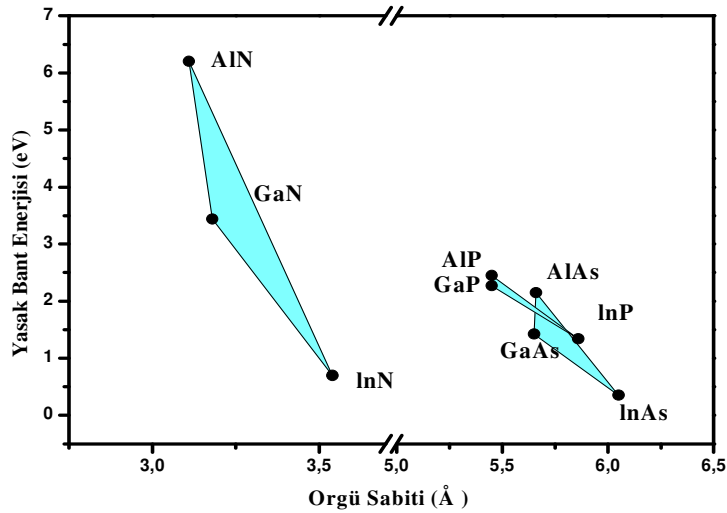
Günümüzde yarıiletkenlerin en görünür uygulaması, hızlı bilgileme yeteneği olmasına karşın bunun yanında yarıiletkenler katı hal aydınlatma, enerji dağıtımı, fotovoltaiik (ışıkta enerji eldesi) ve yüksek hızlı bağlantı gibi yaygınlaşan birçok uygulama alanı da bulunmaktadır. Bu verilen uygulama alanlarında hangi yarı iletkenlerin tercih edileceği konusunda ise sistemin bant aralığının genişliği, yapısı, dielektrik sabiti gibi birçok özellik dikkate alınmaktadır. Silisyum tabanlı yarıiletken elektroniği gelişmiş teknolojilerinden dolayı endüstriyel uygulamalar açısından baskın olsa da birçok insan ilgisini ve araştırmasını başka maddelere yönlendirmiştir. Bunların arasında bulunan III-V grubu yarıiletkenler (GaN, AlN ve InN.vb), hem çalışılan başlıkların hem de küresel çabanın yoğunluğundan dolayı mevcut olan diğer araştırma başlıklarına karşı ezici bir üstünlüğe sahiptir.

1.2 III-Nitrür Bileşiklerin Tarihsel Gelişimi

Yarıiletken cihazlar hayatımızın tamamlayıcı bir parçası haline geldiler. Bu süreç boyunca mikro elektroniği geliştiren ilk element ise Silikon olmuştur. Bununla beraber Si direkt olmayan bant yapısına sahip bir yarıiletken olduğundan dolayı verimsiz bir ışık yayıcı ve emicidir. Optoelektronik cihaz olarak isimlendirdiğimiz, örneğin LED, LDs ve sensörler, foton ve elektron arasında etkileşim içeren sistemlerdir. Bu yüzden böyle cihazların verimliliği özellikle foton yayılımında ve absorbe edilmesinde gösterdikleri performansla doğrudan ilişkilidir. Bu ise direkt bant yapısı olarak adlandırdığımız, sistemin değerlilik bandının maksimumu ile iletkenlik bandının minimumu arasında momentum farkı olmaması anlamına gelmektedir. Çünkü direkt olmayan bant yapısına sahip sistemlerde, bantlar aynı momentum değerlerine sahip olmadığından dolayı sistem fonon yayarak bu momentum değerini eşitlemeye çalışmakta daha sonra ışık yaymaktadır. Yani sistemin tüm enerjisini foton yayılımına vermemiş olarak aynı zamanda da örgü titreşimleri ile gerçekleştirdiği fonon yayılımı sırasında sistemin ısınmasına neden

olacaktır. Bu gibi durumlardan dolayı direkt bant yapısına sahip yarıiletkenler direkt olmayan sistemlere göre optielektronik cihaz uygulamaları için hem enerjinin daha etkin kullanılması hem de yüksek absorpsiyon ve yayılımından dolayı en uygun sistemlerdir. Optielektronik cihaz uygulamaları için en yaygın tercih edilen yarıiletkenler periyodik tabloda III ve V grubu elementlerden oluşan bileşiklerdir. Genel olarak kullanılan III-V grubu yarıiletkenlerin bant aralığı enerjileri ve örgü sabitleri şekil 1.2’de gösterilmiştir.

III-V grubu yarı iletkenlerin tamamı direkt bant aralığına sahip değildir. Bundan dolayı direk bant aralığına sahip GaN, AlN ve InN ile şekil 1.2’de gösterildiği gibi özellikle elektromanyetik spektrumun büyük bir çoğunluğu tarama imkanı sağlanabildiği için III-V grubu yarıiletkenler arasında ilginin büyük bir kısmı bu sistemlerin ve bileşiklerinin oluşturduğu alan üzerine yoğunlaşmıştır.



Şekil 1.2 Geniş bant aralıklı nitrür yarıiletken bileşikler ve diğer III-V grubu yarıiletkenlerin bant aralığına enerjisine karşı örgü sabitlerinin göre gösterimi.

Uzun yıllardan beri kendileri gibi bütün bileşikleri geniş bant aralığına sahip olan wurtzite ve zinblend olarak iki şekilde kristalize olabilen III-V grubu nitrür ailesi AlN, GaN, InN yarıiletken teknolojisinde gelecek vaad eden sistemler arasında en dikkat çekici payı almışlardır. Ancak bu ilginin yanı sıra elde edilen son bulgular ile AlN, GaN, InN’den oluşan sistemin sırası ile direkt bant aralıklarınının 0,7eV olan

InN'dan 3,4 olan GaN'a ve 6,2 olan AlN'a olmak üzere, elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesinden morötesi bölgesine kadar kapsadığını ortaya koymuştur (Şekil 1.2). Buda nitrid sistemlerin LED, LEDs, fotodetektör gibi optoelektronik cihaz uygulamalarında büyük ilgi görmesini sağlamıştır.

Ticari olarak üretilen yeşil, mavi, morötesi (UV) ışık yayan diyotlar (LEDs) ve lazer diyotlar için Ga-zengin $In_xGa_{1-x}N$ bileşikler tercih edilmektedir. Ayrıca yüksek frekanslı ve yüksek güçlü işleyişler de gelecek için umut vaat edici adaylardan olan nitrid tabanlı yüksek elektron hareketli transistörler (HEMTs) yoğun bir şekilde geliştirilmektedir. Bu cihazlar tam renkli ekran, yüksek yoğunluklu optik bilgi depolama, katı hal aydınlatma, algılama ve tanımlama, radyo frekans yükseltici ve güç elektroniği gibi alanların dâhil olduğu geniş uygulamalara sahiptir.

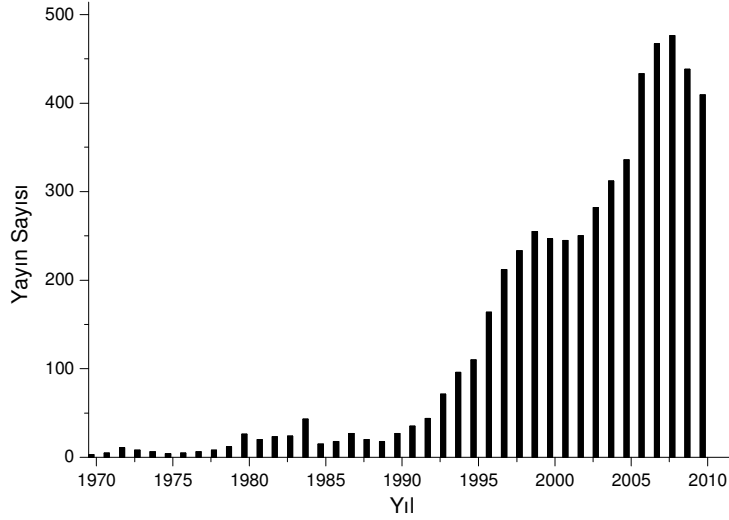
İlk III-nitrid sentezi, Juza ve grubunun GaN ve InN kristalcikleri sentezlemesi ile 1938 yılında rapor edildi [23]. 1938'deki ilk çalışmadan 30 yıl sonra Maruska ve grubu buhar fazlı büyütme yöntemi (VPD) ile safir alttaşın üzerine ilk tek kristal GaN katmanını büyütmüş böylece III-nitridlerde olan ilgi artmaya başlamıştır. Maruska ve grubu bu deneyle GaN'ın direkt bant aralığına sahip olduğunu ve bant aralığı enerjisinin yaklaşık olarak 3.39eV olduğunu bulmuşlardır [24]. Bu çalışma nitridler üzerine yapılan araştırmalara ilham vererek, araştırmaların artmasına sebep olmuştur.

Oluşan nitrit bazlı sistemler, nitrojen boşluklarından kaynaklandığına inanılan yüksek artık elektron oranından dolayı, n-tipi büyümeye eğilim göstermişlerdir. Üretilen ince kütle benzeri yapılar birçok fiziksel özelliğin incelenmesindeki temel çalışmalar için yeterli olsa da büyük ölçüde p-tipi malzeme üretimindeki başarısızlıktan dolayı bu ilerleme birkaç yıl sonra kesintiye uğramıştır. Çünkü HVPE sistemde kullanılan hidrojenin büyütme esnasındaki rolünün tam olarak anlaşılamayışı, VPE tekniği ile yapılan işlemlerde geçiş elementlerinin bozulmasından dolayı p-tipi katkılamada Fermi seviyesinin kontrolünün sağlanmasında ki zorluklar büyük problem teşkil etmişlerdir. Bu problemler birçok araştırmacının nitrit yarıiletkenler alanında araştırma yapmaktan geri çekilmesine neden olmuş nitrit yarıiletkenler tarihinde 1980'lerin başından 1990'lara kadar süren büyük bir boşluğa sebep olmuştur.

1.2.1 İndiyum Nitrür Bant Genişliği Tartışması

III-nitrür grubu bileşiklerinden indiyum nitüre (InN) olan ilgi yakın zamana kadar, sadece InGaN ikili alaşımlarındaki rolü ile sınırlandırılmıştı. Ancak yaklaşık olarak 10 sene önce InN'in gerçek bant aralığı enerjisi üzerine dikkat çekici tartışmalar boy göstermeye başlamasıyla, tarihsal olarak InN'in bant aralığı 1.9 eV olarak kabul edilmiştir. Bu değer Tansley ve Foley'in radyo frekans (RF) püskürtme metodu ile oluşturulan InN filmin adsorpsiyon spektrumu çalışmalarından sonra hesaplanmıştır [25]. Bulunan yaklaşık olarak 1,89 eV'lik bant aralığı enerjisi film büyütme için püskürtme yöntemlerini kullanan birçok grup tarafından doğrulanmıştır [26,27]. MOCVD ve MBE film tekniklerinin geliştirilmesi ile epitaksiyel InN filmler oluşturulabilir hale gelmesiyle artan araştırma talebi sonunda InN bant genişliği 1.1 eV [28] daha sonra Davydov ve arkadaşları 2001 yılında MBE ile büyütülmüş InN filmler için, güçlü adsorpsiyonun ve parlak fotoluminesansın (PL) 0.9 eV gözlemlediklerini bildirmişlerdir [29]. Bunu takiben Matsuoka ve Wu'nun grupları başta olmak üzere birçok grup MBE ve MOCVD teknikleri ile büyütülen InN'in 0.7 civarında bir bant aralığı enerjisine sahip olduğunu doğrulamıştır [30, 31].

Büyütülen daha kaliteli InN yapılar ile gerçekleştirilen araştırmalar neticesinde InN'in bant aralığının yaklaşık olarak 0.7 eV olması ihtimali, nitrürlerin UV'den kızılötesi (IR) bölgeye kadar çalışan optik cihaz yapımında kullanılabilme olasılığını arttırmış ve büyük ilgi görmesine sebep olmuştur. Şekil 1.3'de gösterildiği gibi Davydov ve grubunun çalışmasından sonra, InN ile ilgili olan yayınların sayısında hızlı bir artış ve bunun 5 sene içindeki yayınlara oranı dikkate değer derecededir.

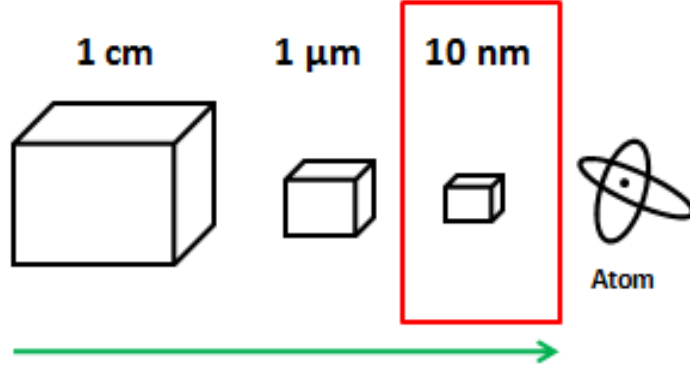


Şekil 1.3 InN bant aralığının düzeltilmesi ile InN'a artan ilginin yayın sayılarına yansımalarının şematik gösterimi.(Gösterim, içinde InN geçen yayınların sayılması ile elde edilmiştir.)

Aşılan bu problemler ve tahmin edilen yeni uygulama alanlarının oluşmasına rağmen sadece InN nano yapıların araştırılması ve üretimi yakın tarihlere dayanmaktadır. Bunun sebebi ise 500 °C'nin üzerinde sistemin termal bozunmaya uğraması ve saf InN üretiminde zorluklar yaşanmasıdır [32]. Bu konuda yapılan çalışmalarda düşük kusur oranlı ve taşıyıcı mobilitesi yüksek tek kristal InN filmler MBE tekniği ile 450–500 °C aralığında büyütülmüştür [32-34]. Bunun sonucunda de belirttiğimiz gibi InN'ın gerçek bant aralığı bulunmuştur.

1.3 Kuantum Parçacıklar

Yapay atom olarak tarif edilen kuantum noktaların boyutları taşıyıcıların boyu olan de broglie dalga boyu ile karşılaştırılabilecek derecede olduğundan kuantum etkiler devreye girmektedir. Bu etki ile beraber taşıyıcılar sistemde her duruma (state) değil, izin verilen durumlara yerleşebilirler bundan dolayı da enerjileri sürekli değil buldukları konuma göre kesikli değerler alır. Bu şekilde kuantizasyon etkisi maddenin temel özellikleri değişmesine sebep olmaktadır.



Şekil 1.4 Düşük boyut fiziğine geçiş sürecinin basamakları ve günümüzde araştırmaların yoğunlaştığı nano boyuttaki sistemler.

Yapılar için şekil 1.4'te görmüş olduğunuz külçe (bulk) malzemelerde kuantum etkisi olmadığı için herhangi bir sınırlama bulunmaz, sistem sürekli enerji seviyelerine sahiptir. Ancak büyütme tekniklerindeki gelişmeler ile birlikte süreç ilerledikçe kuantum etkisine uyan düşük boyutlu malzemeler oluşturulmaya başlanmıştır. Örneğin boyutlarına göre kuantum sınırlamasından bahsetmemiz gerekirse, kuantum kuyularında (quantum well) 1 boyutta sınırlama, kuantum tellerinde (quantum wire) 2 boyutlu sınırlama, kuantum noktalarında (quantum dot) 3 boyutlu sınırlama olmaktadır. Yani düşük boyut fiziğine geçişle beraber boyutsuz diye tabir ettiğimiz nano parçacıklar gündeme gelmeye başlamıştır.

QD oluşturmak için kullanılan yöntemler,

- Kendiliğinden oluşma
- Seçici büyüme
- Litografi
- İyon demeti ile implantasyon
- İşlenmiş numuneler üzerine büyütme
- Islak veya kuru aşındırma

Bu teknikler arasında kendiliğinden oluşma ve seçici büyüme en yaygın olarak kullanılanlardır.

1.3.1 InN Nano Parçacık Oluşumu

InN'ın ince film büyütmenin haricinde, 1970 yıllarında teorik olarak geliştirilen ve 1980'lerde yapılmaya başlanan nano parçacıkların (QDs), nitrür yarı iletkenlerle birleştirilmesi ve InN nano parçacıkların oluşturulması çok kısa bir geçmişe sahiptir. Nitrür yarıiletkenlerde QDs'ların etkin bir şekilde kullanımı ise özellikle geniş bant aralıklı yarıiletkenlerde eşik akım karakteristiğindeki gelişmelerde sıfır-boyutlu QDs'ların temel rol oynaması ile başlamıştır. Ayrıca kuantum parçacıklardan, dislokasyon içermedikleri için, daha yüksek verim elde edilmesi beklenilmektedir. Çünkü taşıyıcılar 3boyutlu sınırlandırılmış QDs'ların içine hapsedildikleri için dislokasyonlar sonucu oluşan ışımaz geçiş merkezleri olan tuzaklara düşmemektedirler.

MBE ve MOCVD yöntemi ile kendiliğinden oluşan InN nano adacıklar GaN [35-44], AlN [42,43] şablonlar kullanılarak veya direkt safir, silisyum, GaN alttaşlar üzerine büyütülmüştür [42,44]. InN ve Si, GaN ve AlN alttaşlar arasındaki sırası ile %8, %10, %12 olan örgü uyumsuzluğu nedeni ile büyüme işlemi Stranski-Krastanow mekanizması şeklinde gerçekleşir. Böyle sistemlerde örgü uyumsuzluğundan kaynaklanan stresin büyük bir kısmı oluşan ilk tabakada dislokasyonlar oluşturur. Bundan dolayı oluşan ilk tabaka olarak bahsettiğimiz, ıslak (wetting) tabakada stres giderildikten sonra geriye kalan, en fazla %0,6'lık örgü uyumsuzluğu bulunan sistemde, InN adacıkları 3 boyutlu olarak oluşur [45]. Oluşan bu adaların morfolojisi, işlem esnasında kullanılan nitrojen kaynağının çeşidi, alttaş sıcaklığı, yüzeye gönderilen In/N oranı gibi birçok parametreye bağlıdır. Örneğin RF plazma destekli MBE sistemlerinde oluşturulan InN parçacıkları, amonyak (NH₃) kullanılarak elde edilenlerden daha küçük olmaktadır [36]. Aynı zamanda In/N<1 büyütme koşullarında küçük piramitsel adalar oluşurken, In/N>1 durumunda sütun şeklinde geniş adalar oluşmaktadır [37].

1.4 Tezin Amacı

Belirtmiş olduğumuz gibi wurtzite III-V grubu geniş direkt bant geçişli yarıiletkenler mavi ışık yayan diyotlar, mavi lazer diyotlar ve birçok optik ve elektronik cihaz alanında çeşitli uygulamalara sahiptir. Bu alanda gerçekleşen hızlı teknolojik gelişmelere rağmen büyütme işleminin büyük bir kısmının temel fiziği tam olarak anlaşılammıştı. Özellikle III-V grubu nitrürler iyi çalışılmış grup-IV bileşikleri ve III-V grubu arsenid ve fosfotlardan tamamıyla farklı bir büyüme mekanizması sergilerler. Bu yüzden III-V grubu nitrür büyütme çalışmaları yeni büyüme süreçlerini araştırmayı gerektirir. Böylece sistemin büyüme kinetiğini anlamada kazanılan bilgiler ileride malzeme kalitesinin gelişmesini sağlayacaktır.

Nitrür büyütme çalışmalarında yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri MBE' dir. Büyütme parametreleri üzerinde büyük kontrol sağlayan MBE, sistematik büyütme çalışmaları için uygun bir tekniktir. Buna rağmen büyüme sürecinin kompleks doğası sebebi ile daha detaylı çalışmalar yapılmalıdır fakat yapılan çalışmaların çoğu büyütme sonrası analizlere dayanmakta ve bu yüzden büyüme mekanizmasının temelleri hakkında kısıtlı bilgi sağlamaktadırlar. Tez çalışmam, plazma destekli MBE (PA-MBE) sistemi ile yapılan nitrür büyütme aşamasında sinkrotron tabanlı gerçek zamanlı x-ışını tekniklerini kullanarak büyütme işleminin temel basamaklarını araştırarak ayrıntılı şekilde öğrenmeyi amaçlamaktadır.

Geleceğin cihazları için her zaman daha küçük, daha karmaşık ve daha kaliteli nano parçacıklar oluşturma isteğinden dolayı, bu sistemlerin büyütülmesi sırasında atomik etkileşimleri kontrol edebilmek için sistemin termodinamik ve kinetik sürecini detaylı bir şekilde anlamak gerekmektedir. Bu bilgiler ise, büyüme ile eş zamanlı olarak yüzey-duyarlı x-ışını teknikleri ile morfolojik karakteristik ve yapısal özelliklerin görüntülenmesi ile elde edilmektedir. Özellikle kullandığımız sinkrotron ışınımının yüksek parlaklığı sayesinde hem TEM, SEM gibi görüntüleme yöntemleri sırasında karşılaşılan zorlukların hem de büyütme sonrası sistemin vakum ortamından dışarı çıkartılmasıyla oluşabilecek problemlerin üstesinden ise, kullandığımız küçük sıyırma açılı x-ışını saçılması (GISAXS) ölçümleri ile gelinmiştir.

BÖLÜM 2

Deneysel Yöntemler

2.1 Büyütme Yöntemleri

2.1.1 Moleküler Demet Epitaksi (MBE)

MBE, moleküler tabaka kontrolü ile yüksek kalitede epitaksiyel olarak nitelendirilen alttaş ile büyütülen filmin tam bir kristal düzen sergilediği yapı üretimi için kullanılan ultra yüksek vakum tabanlı bir tekniktir [46-50].

1970 yılında yüksek kalitede yarı iletken filmler büyütme aracı olarak uygulanmaya başladığı süreden itibaren MBE metal, yalıtkan ve süper iletken epitaksiyel tabakaların üretiminde en yaygın olarak kullanılan tekniklerden biri olmuştur. MBE büyütme tekniğinin altında yatan temel prensip, katı kaynak maddelerin ısıtılmasıyla oluşturulan atom ya da atom gruplarının yüksek vakum ortamında ısıtılmış alttaşa doğru hareket etmesi sonucunda alttaşa nüfuz ederek büyüyen filme katılmasıdır.

MBE büyütme tekniğinde, alttaş ultra yüksek vakum ortamına yerleştirilir ve ana kaynaklardan, film üretimi için kullanılan kaynak malzemeler buharlaştırılır. Buharlaştırılan molekül veya atomlar ışın şeklinde hareket ederek alttaşa çarparlar. Alttaşa çarpan ışın demeti, alttaşa yüzeyine bağlanmak için termodinamik olarak uygun konumu bulana kadar yüzey difüzyonundan dolayı hareket eder ve yüzeyde absorbe edilir. Atomlar yüzey difüzyonu için zamana ihtiyaç duydıklarından dolayı, büyütme yavaşladıkça film kalitesi artmaktadır.

MBE sistemin anahtar bileşenleri;

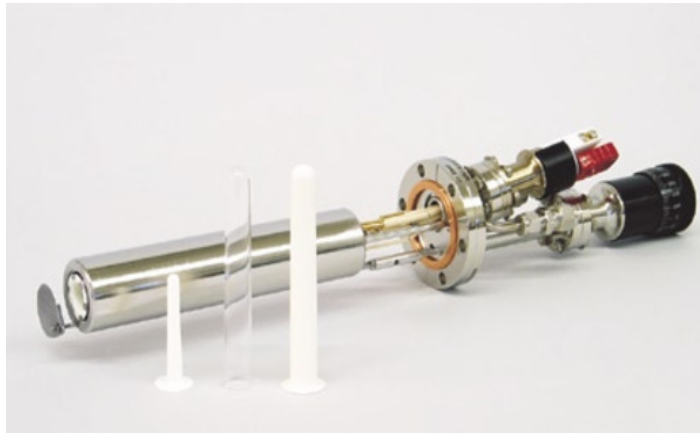
- Buharlaştırma kaynakları (efüzyon hücreler)
- Kapaklar (moleküler ışığın ne zaman kullanılacağını ayarlar)
- Alttaş ısıtma sistemleri
- Ultra yüksek vakum odası ve pompalar

2.1.1.1 Efüzyon hücreleri (Knudsen cells)

Efüzyon hücreleri MBE sistemlerinde atomik ve moleküler ışın oluşturmak için kullanılan mekanizmalardır. Bu hücreler, hücrenin içindeki basıncın, içindeki malzemenin denge buhar basıncına eşit olması ve çemberin içindeki ultra yüksek vakum şartlarının devam edebilmesi için çok küçük bir ağıza sahiptir. Uygun kaynak madde genellikle şekli silindirik olan ve pirolitik Bor Nitrür (pBN)' den oluşan pota içine yerleştirilir (şekil 2.1). Burada kaynak madde istenilen sıcaklığa kadar ısıtıcı filamentler ile ısıtılırken aynı zamanda termokuple ile de bu sıcaklık görüntülenmektedir. Oluşan buhar hücreden çıkmaya başlayınca moleküller ve atomlar hizalanmış ışın formuna dönüşür. Bu sürede ışın örnek üzerine doğru yol alırken, yüksek vakum ortamı da saçılmadan yol almasına olanak sağlar. Hücreden çıkan atom sayısı denklem 2.1'de Γ ve buna bağlı olarak depolama oranı, denklem 2.2'de J gösterimi ile aşağıdaki gibi belirtilmiştir. Burada, A hücre ağzının kesit alanını, p denge buhar basıncını, N avagadro sayısını, M kaynak maddenin atomik kütleini, R gaz sabitini, T_c hücre sıcaklığını ve L efüzyon hücresi ile örnek arasındaki mesafeyi ifade etmektedir.

$$\Gamma = \frac{p.A.N}{(2\pi.M.R.T_c)^{1/2}} \quad (2.1)$$

$$J = \frac{\Gamma}{\pi.L^2} \text{ (atom / cm}^2 \cdot \text{s)} \quad (2.2)$$

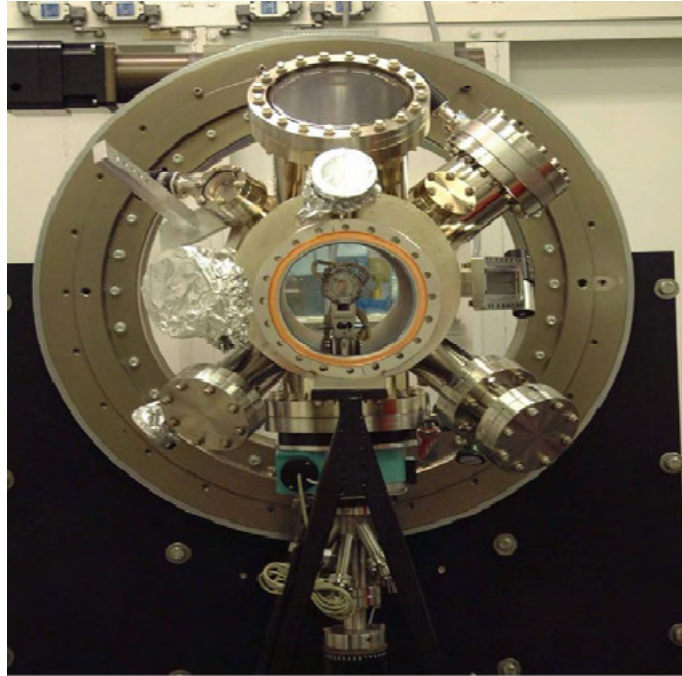


Şekil 2.1 Efüzyon hücresi mekanizması.

Efüzyon hücrelerinde kullanılan malzemeler, kaynak maddenin buharlaşma sıcaklığına göre Molibden (Mo), Tantal (Ta), pirolitik Bor Nitrür (pBN), grafit başta olmak üzere farklı maddelerden yapılabilir. Örneğin düşük buharlaşma sıcaklığı olan malzemelerde 500 °C 'ye kadar alüminyumdan oluşmuş hücreler, 1400 °C 'de ise pBN hücreler kullanılmaktadır.

2.1.1.2 Ultra-yüksek vakum odası (UHV)

Bu tezde kullanılan Ultra yüksek vakum (UHV) işlem odası Şekil 2.2'de gösterildiği gibi silindirik şekilde ve paslanmaz çelikten yapılmıştır. Vakum odası gazdan arındırıldıktan sonra 10^{-10} Torr olan ana basınca ulaştırılmak için turbo moleküler pompa ile pompalanır. Basınç, atmosfer basıncından 10^{-12} Torr 'a kadar olan değerleri ölçebilen tam alan ölçme aletleri ile görüntülenir. Oda aynı zamanda artık gazları analiz etmek için Balzer kuadropol kütle spektrometresi ile donatılmıştır.

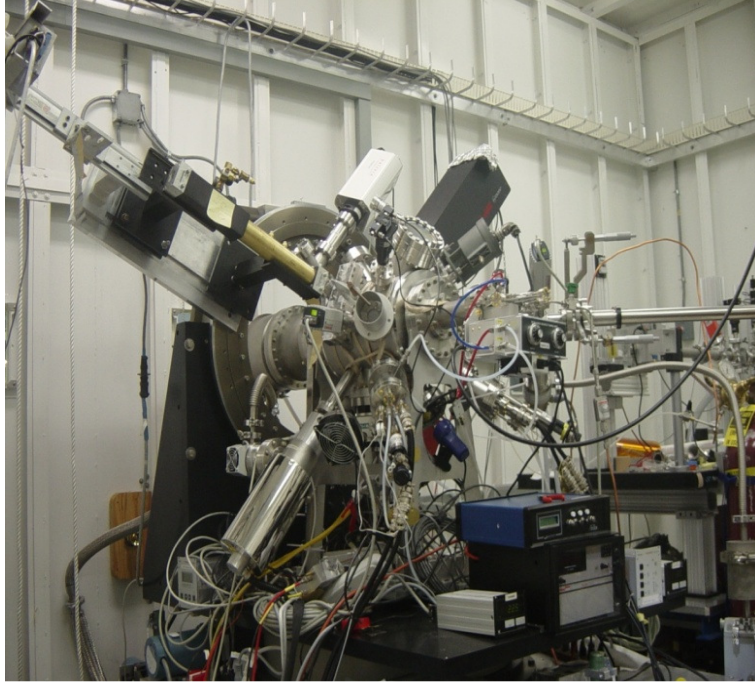


Şekil 2.2 UHV odasının önden görünümü.

Bu UHV sistemi MBE tekniği ile örnek büyütmenin beraberinde gerçek zamanlı olarak örnek yüzeyi ve yapısının karakterizasyonuna imkân veren, x-ışını kırınımı ve x-ışını saçılımı tekniklerinin kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Bunun için UHV odası sistemi özel olarak dizayn edilmiş, (2+2) difraktometre ile bütünleştirilmiştir.

Sistemde, x-ışınının giriş ve çıkışını sağlamak için dikdörtgen MDC RMSF-6000W bağlantıların ağzına yerleştirilmiş 2 tane 15 mil 18.5x3.3 cm Berilyum pencerelerden yararlanmaktadır. Gelen ışıandan dolayı Berilyum pencere nü açısının 20° kadar genişlemesine izin verecek şekilde yatay konumlanmıştır. Örnek yüzeyine dik olan saçılmalar için toplam X-ışını sapma açısı olan nü, yaklaşık olarak 40°'dir. Çıkış penceresi dikey olarak düzenlenmiş ve örnek yüzeyinden 48° kadar olan saçılma açlarına ulaşım olanağı sağlamaktadır. Şekil 2.2'de gösterildiği gibi vakum odasının farklı bağlantı boyutlarında çoğu örnek yönünü işaret eden ve bu sayede eş zamanlı olarak farklı malzemelerin, karakterizasyon araçlarının kullanımına olanak sağlayan sayısız giriş yeri vardır.

MBE III-V grubu nitrojen büyütme çalışmalarında çift filamente sahip ve sıcaklıkları programlanabilir Eurotherm sıcaklık kontrolör tarafından kontrol edilen Veeco marka 2 tane 400-gram SUMO efüzyon hücreleri kullanılmıştır. Yüzey nitridasyonu için aktif N^+ elde etme veya nitrojen depolamada Veeco UNI-Bulb radyo frekans (RF) plazma kaynağı kullanılmıştır. Aktif nitrojen akı yoğunluğu RF gücü ve moleküler nitrojenin hazne boyunca akısı ile kontrol edilmekte ve genel olarak gerçek zamanlı x-ışını çalışmaları radyasyon korumalı odalarda yapıldığı için efüzyon hücreleri ve plazma kaynağı için uzaktan kumandalı kapaklar kullanılmaktadır.



Şekil 2.3 UHV odasının yandan görünümü.

Örnek manipülatörü, örnek tutucunun yanında bulunan, örneği yaklaşık olarak 1000 °C'ye kadar ısıtabilen pilotik bor nitrür ısıtıcıya sahiptir. Programlanabilir euroterm sıcaklık kontrol ediciler ısıtıcı güç kaynağını dolayısı ile örnek sıcaklığını kontrol etmektedir. Örnekler hareket ettirilebilir olan örnek tutucuya bağlanmış disk şeklinde Mo bir plaka üzerinde tutulur. İki çeşit örnek plakası bulunmaktadır. Bunlardan birisi yüksek sıcaklıktaki deneyler için kesilmiş bir deliğe sahiptir, diğer plaka ise oda sıcaklığı deneyleri için örnekten en iyi sıcaklık transferini sağlamak için kullanılan bütün bir parçadır.

2.2 Gerçek Zamanlı Karakterizasyon Yöntemleri

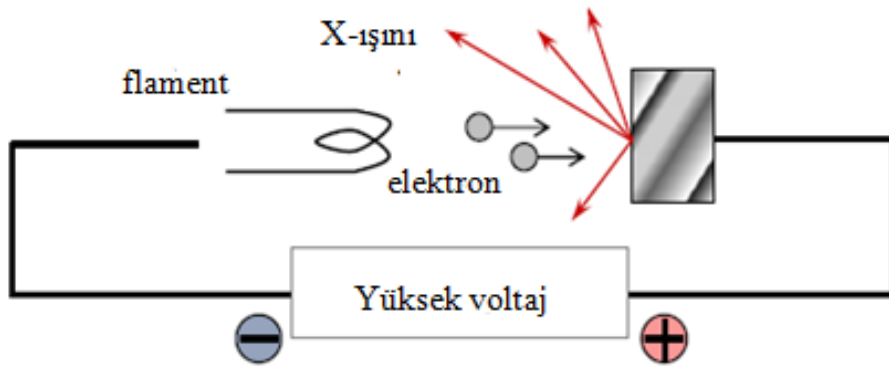
2.2.1 X-Işını Kırınımı (XRD)

XRD dünyada en yaygın olarak kullanılan, doğal yada üretilmiş malzemelerin bileşenlerini ve kristal yapılarını onları tahrip etmeden ortaya çıkaran malzeme karakterizasyon yöntemlerinden biridir. Yarı iletken sistemlerde, x ışınlarının küçük boyutlu yapılardan saçılmasıyla elde edilen fotonların şiddetlerinden malzeme hakkında bilgi elde edilir.

2.2.1.1 X-ışını oluşumu

X-ışınları elektromanyetik spektrumun 0,1 Å ile 10 Å arasındaki dalga boyuna karşılık gelmektedir. X-ışınları enerjilerine göre ise 120 ev-12 keV aralığında düşük enerjili (soft), 12keV-120 keV aralığında yüksek enerjili (hard) olarak sınıflandırılan elektromanyetik dalgalardır. Dalga boylarının küçük olmasından dolayı enerjileri çok yüksektir. Bundan dolayı UV, görünür ışık, IR veya Radyo dalgaları ile karşılaştırıldığında çok daha fazla gericiliğe sahiptirler. Enerji, frekans ve dalga boyu arasındaki dönüşüm, h Planck sabiti, c ışık hızını, λ yayılımın dalga boyunu ve ν frekansı ifade etmek koşulu ile $E = h\nu = hc / \lambda$ Broglie bağıntısıyla sağlanmaktadır.

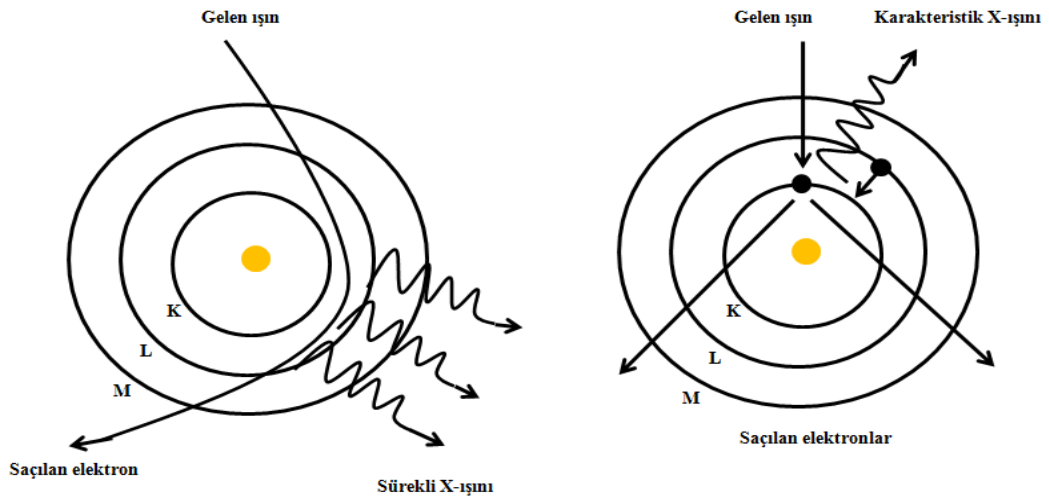
X ışınları, şekil 2.4’de gösterildiği gibi elektronlar metal anoda yeterli enerji ile çarptığında üretilir. Bu süreç ise metal hedef ve üzerinden akım geçirilerek ısıtılarak üzerindeki elektronların kopması sağlanan metal tungsten filamentten oluşan x ışını tüpleri kullanılarak gerçekleştirilir. Akımla kinetik enerjileri arttırılan elektronlar bu enerjilerinin büyük bir kısmını ısıya dönüştür ve bu sıcak elektronlar voltaj uygulanarak tungsten filamentten artı kutup olan metal hedefe (Cr,Fe,Co, Mo,Ag,W...) doğru yönlendirilir.



Şekil 2.4 X-ışını oluşum mekanizması.

Metal hedefteki elektronlar ile hızlandırılan aktif elektronların çarpışması hedefteki atomların iç seviyelerindeki elektronların uyarılmasına sebep olmaktadır. Kısa bir süre uyarılmış enerji seviyesinde bulunan elektronun düşük bağlanma

enerjili seviyesinden boş olan iç enerji seviyelerine geçmesi ile atom kendi taban durumuna döner. Bu işlem sırasında elektronun geçiş yaptığı düşük ve yüksek bağlanma enerjili seviyeler arasındaki enerji farkı ise x-ışını formunda yayılır. Yayılım sonucu oluşan x-ışını spektrumu 2 çeşit ışının yapar. Bunlardan birincisi, elektronun kuantize enerji seviyeleri ve bu enerji seviyelerinin de her atom için tek olmasından dolayı şekil 2.5 (b)'da gösterildiği gibi K kabuğunda gelen elektron tarafından uyarılan elektronun bıraktığı boşluğu diğer kabuklardan bir elektron doldururken yaydığı, kullanılan hedef metale göre tek ve sabit enerjiye sahip olan “karakteristik x-ışını”dır.



Şekil 2.5 (a) Sürekli (b) karakteristik x-ışını oluşumu.

İkinci durumda ise şekil 2.5 (a)'de gösterildiği gibi metal alttaşın atomlarının çekirdekleri ile elektronların etkileşiminden dolayı elektronların yavaşlatılması ise Bremsstrahlung denilen geniş enerji aralığını kaplayan düşük şiddetli “sürekli x-ışını” yayılımına sebep olur.

Bizim deney düzeneğimiz, Brookhaven Uluslararası Laboratuvarındaki Uluslar arası Sinkrotron Işık Kaynağının X21 ışın hattına kurulmuştur. Deneyler süresince, UHV odası ve bileşenleri planlanan ışın süreleri için deney kulübesine getirilirken difraktometre sürekli olarak deney kulübesinde bulunmaktadır.

Sistemimizde ışın yolunun ilk optik bileşeni saçılmayan çift silikon kristal veya çok katmanlı renk seçicidir. Renk seçici kristalde, 500W'luk saptırıcı ışıandan

kaynaklanan termal bozuklukların önüne geçmek için helyum gaz soğutmalı kriyojenik destek kullanılır. Son olarak ise, eğimli silindirik aynalar ile x-ışını odaklanarak deneyin yapıldığı son durağa ulaştırılır.

2.2.1.2 Sinkrotron hızlandırıcı

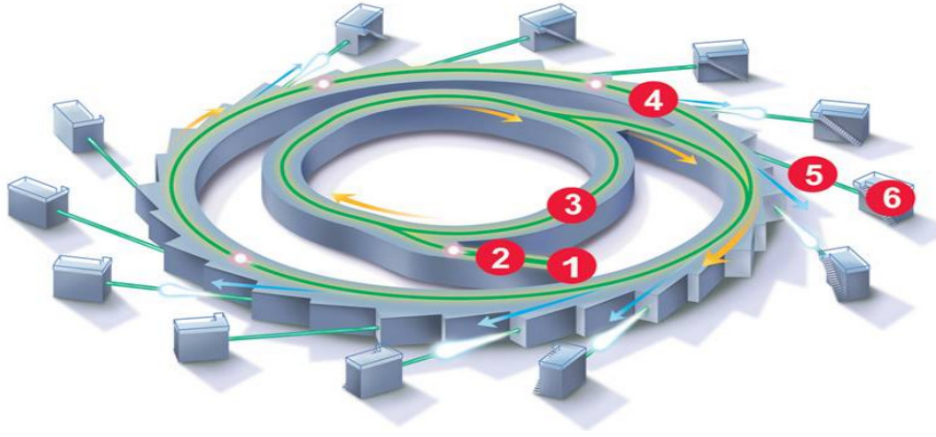
Sinkrotron ışınımı, kavisli bir yolda ya da yörüngede yüklü parçacıkların ışık hızına yakın değerlere kadar hızlandırılması sonucu yayılır. Sağladığı yüksek parlaklık, şiddet, polarizasyon ve yönlendirme ile diğer üstün özellikleri ile x-ışını tüpleri gibi klasik ışın kaynakları ile karşılaştırıldığında sinkrotron ışınımı çok yönlü bir araçtır.

Hızlandırılmış parçacıklardan ışınım yayılımı ilk olarak Iwanenko ve Pomeranschuk tarafından 1944 yılında kabul edilmiştir [51]. Bilimsel araştırmalar için ise senkrotron ışınımı ilk defa 1956 yılında Tomboulin ve Hartman tarafından kullanılmıştır [51]. İlk depolama halkası Tantalus I, Wisconsin Üniversitesi tarafından yapılmış ve ilk spektrum 1968 yılında alınmıştır. İkinci nesil sinkrotron olarak adlandırılan özel depolama halkalı sistem ise ilk olarak Daresbury Laboratuvarlarında 1970'li yıllarda araştırmalarda kullanılmıştır. kullanılan Üçüncü nesil sinkrotronlar ise 1980 ile 1990'lar arasında ortaya çıkmaya başlayan ışınımın temel olarak, sisteme eklenen saptırıcı, dalgalandırıcı gibi (wiggler, undulator) cihazlarla sağlandığı yapılardır. Bu sistemlerin ışınımı dipol mıknatıslı sistemlere göre birkaç kat daha fazladır.

2.2.1.3 Sinkrotron ışınımı üretimi

Sinkrotron ışınım sistemleri birkaç bileşenden oluşmaktadır [51]. Bunlar kısaca Şekil 2.6 üzerine yapılan numaralandırma sırasına göre (1-6) kısaca, elektron hızlandırma sistemi olan elektron tabancası, elektronların ışık hızına yakın değerlere kadar hızlandırılmasını sağlayan doğrusal hızlandırıcı, elektronların enerjilerinin daha çok artırılması için güçlendirici halka, hızlandırılmış elektronların enerjilerini korumayı ve ışınım oluşumunu sağlayan depolama halkası, oluşan ışınımı deneylerde kullanmak üzere uygun hale getirmek için dalga seçiciler ve optik odaklayıcıların

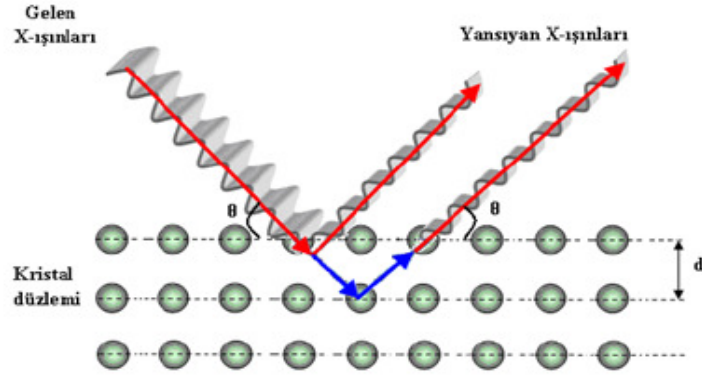
bulunduğu ışın yolu ve son durak olarak nitelendirdiğimiz çalışanların bulunduğu, deney kulübeleridir.



Şekil 2.6 Sinkrotron hızlandırıcısı şematik gösterimi.

2.2.1.4 Kırınım teorisi

Katı maddelerin yaklaşık olarak %95 'i kristal olarak sınıflandırılır. Kristallerin içindeki atomlar birbirini tekrar eden düzlemlere yerleşerek 3 boyutlu periyodik yapıda bir dizilim gösterirler. X ışınları, birbirine paralel atomik düzlemler grubu olarak basitleştirdiğimiz kristaller ile etkileştiğinde, kristalden tamamen geçer, kristal tarafından absorbe edilir veya kristale çarptıktan sonra saçılır ya da kırılır. Yukarıda da belirttiğimiz gibi bu etkileşim türlerinin sonucuna ve incelenecek örnek türüne bağlı olarak x-ışınları kırınım tekniği ile kristaldeki atom düzlemleri arasındaki mesafe, kristal boyutunun kusurlarının ve ince filmdeki gerilimlerin belirlenmesi gibi farklı uygulamaları gerçekleştirilebilir.



Şekil 2.7 Bir kristal düzleminde x-ışını kırınımının meydana gelişi.

X-ışını örnek üzerine gönderildiğinde, ışının elektrik alan vektörü ile içinden geçtiği maddenin elektronları arasındaki etkileşimden dolayı saçılma meydana gelir. Saçılma kristalin periyodik yapısından dolayı daima düzenli bir ortam tarafından saçıldığı ve örgü düzlemleri arasındaki d mesafesinin x ışınlarının dalga boyu ile karşılaştırılabilir olmasından dolayı saçılan ışınlar girişim yaparlar. Ayrıca x-ışını demetinin atomlar düzlemlerine Bragg açısı denilen belirli bir açıyla çarpması sonucunda yansıyan ışınlar tarafından alınan yolun uygun geliş açısında ışının dalga boylarının tam katlarına eşit olacağından ışınlar aynı faza sahip olurlar ve kırınım deseni oluştururlar. Örgü düzlemlerin saçılan dalgaların yapıcı girişim yapması için gerekli koşulu ifade eden Bragg açıları, (θ) gelen ve saçılan dalga arasındaki açı, d düzlemler arasındaki mesafe ve λ gelen ışığın dalga boyu olmak üzere,

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad 2.3$$

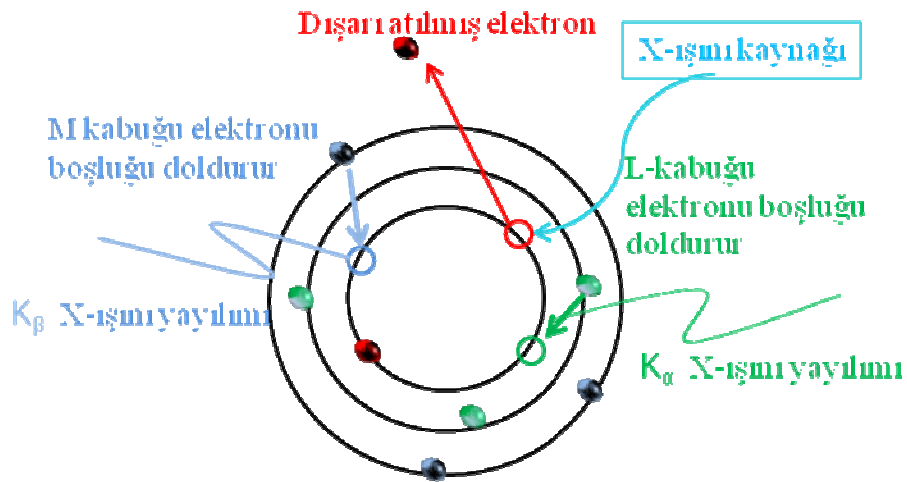
durumu sağlandığında gözlemlenebilir [52].

2.2.2 X-Işını Floresans Spektrobisi (XRF)

X-ışını floresans örneklerin elementsel birleşimlerini tahribatsız olarak hesaplamamızı sağlayan bir tekniktir. XRF katı ve sıvılara uygulanabildiği gibi toz taneciklere de uygulanabildiğinden dolayı XRD tekniğine kıyasla çok yönlü bir tekniktir. Özellikle safsızlıkları ve kirlilikleri tanımlama gibi uygulamalardan dolayı büyük ilgi kazanmıştır.

XRF yöntemi fotoelektrik etkiye dayanır. Gelen x-ışını fotonu, enerjisinin tamamını hedef malzemedeki atomun elektronuna verdiğinde fotoelektrik etki gerçekleşir. Eğer gelen foton bağlı elektronun serbest kalması için yeterli enerjiye sahip ise elektron atomdan atılır ve bir boşluk yaratılır. Boşluk oluşması için x-ışını foton enerjisinin, elektronun bağlanma enerjisi (E_B) olarak bilinen verilen kabuğun absorpsiyon eşiğinden daha büyük enerjiye sahip olmalıdır. Yayılan fotoelektron enerjisinin büyüklüğü E , Planck sabiti h , frekans f olmak üzere denklem 2.4'de belirtildiği gibi ifade edilir.

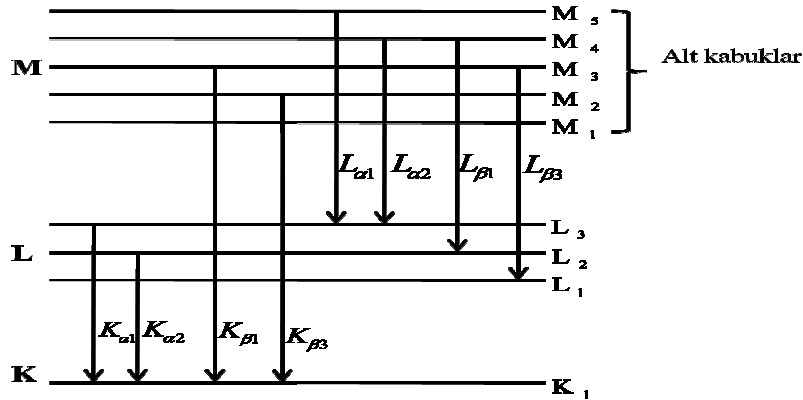
$$E = hf - E_B \quad (2.4)$$



Şekil 2.8 Floresans ışınları oluşumu.

Alt enerji seviyesindeki elektronun dışarı atılması ile oluşan boşluk yüksek enerji seviyesindeki kabukta bulunan başka bir elektron tarafından doldurulur ve kabuklar arası enerji farkına eşit karakteristik x-ışını yayar. Yayılan x-ışınının enerjisi atomların içindeki elektronların enerji konfigürasyonuna bağlıdır. Elektronların konumlandıkları enerji seviyeleri Bohr Modeli kullanılarak tanımlanabilir. Niels Bohr 1913 yılında farklı atomlardan yayılan ışınımın nasıl kendilerine özgü olduğunu açıklamak için klasik mekanik teoriye değişimler önermiştir. Daha önceki modeller ile benzer olan Bohr modeli, elektronların çekirdeğe Coulomb çekimi ile bağlı olduklarını, çekirdek etrafında dairesel bir yörüngede döndüklerini ve elektronların K, L, M ve N kabukları olarak bilinen kesikli enerji seviyelerinde bulunabileceklerini söyler [53,54]. Çekirdeğin etrafında dönen elektronlar aynı enerji seviyesinde kaldıkları sürece herhangi bir ışınım yapmazlar. Işınım sadece yüksek enerji seviyesindeki elektronun düşük enerji seviyesindeki boşluğu doldurması ile gerçekleşebilir.

Elektron kabukları, elektronların belirli enerji seviyelerine yerleşmesini sağlayan ve s, p, d ve f olarak adlandırılan alt kabuklardan meydana gelir. Bu alt kabuklar sırası ile 1, 3, 5 ve 7 orbitalden meydana gelmişlerdir. Bir orbitale yerleşebilecek maksimum elektron sayısı ise 2'dir. Örneğin Şekil 2.9'da gösterildiği gibi ilk kabuk olan K, bir orbitalden oluşurken, ikinci kabuk olan L, üç orbitalden oluşmakta ve maksimum 6 elektron tutabilmektedir.



Şekil 2.9 Karakteristik x-ışınının enerjisini belirleyen alt kabuklar arası geçişler.

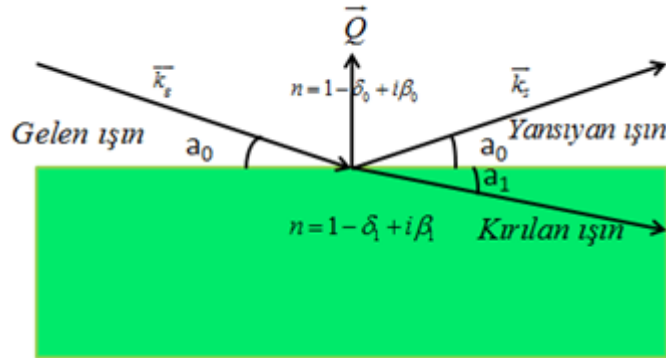
Atom tarafından oluşturulan karakteristik fotonun enerjisi şekil 2.9'deki hangi enerji seviyesindeki elektron tarafından boşluğun doldurulduğuna bağlıdır.

2.2.3 X-Işını Yansıması (XRR)

XRR, ince filmlerin, çok katmanlı malzemelerin, yarıiletkenlerin polimerlerin yüzey ya da yüzey yakınındaki yapıların incelemek için kullanılan güçlü bir tekniktir. Bu çalışmalarda yansıyan ışının yoğunluğu kritik açıya yakın bir açı aralığında bulunan geliş açısının fonksiyonu olarak ölçülür. Kritik açının üzerinde dik açı yansıması yoğunluğu aynı zamanda elektron yoğunluğu, tabaka kalınlığı, tabakalar arası yüzey pürüzlülüğü gibi değerleri de hesaplar. XRR ölçümlerinde örneğe temas olmadığından ve analiz öncesinde herhangi bir hazırlık aşaması gerektirmediğinden dolayı tahribatsız ve kolay uygulanabilir bir yöntemdir. Bu yöntemler 5-400 Å arası tabaka kalınlıkları ve 0-20Å arası pürüzlükler belirlenebilir. X-ışını aralığında malzemelerin kırılma indisi 2.5 'de ve bunlara bağlı olarak δ adsorpsiyon ve β dağılım terimi 2.6'de gösterilmektedir. Bu formülizasyon da r_e elektronun klasik yarıçapı, ρ_e malzemenin yüzeyindeki elektron yoğunluğu, μ_x soğurma mesafesidir [55,56].

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad (2.5)$$

$$\delta = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho_e \quad \beta = \frac{\lambda}{4\pi} \mu \quad (2.6)$$



Şekil 2.10 İki malzeme arasındaki yüzeye gelen x-ışınlarının kırınımı ve yansıması.

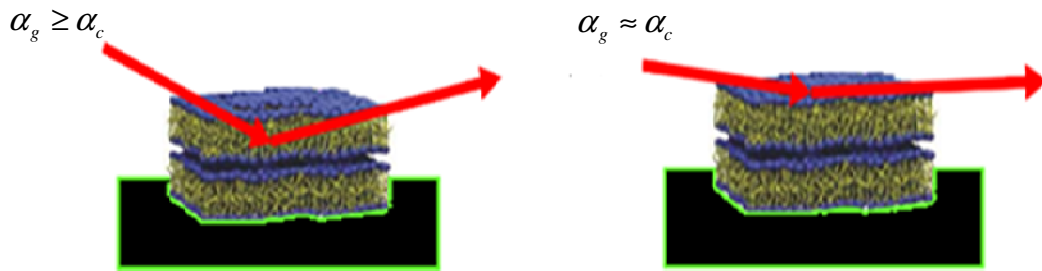
Şekil 2.10'da yüzeye gelen x ışınının iki malzemenin ara yüzeyi arasındaki yansıması ve kırınımı gösterilmiştir. Gelen ve yansıyan açı α_0 kırılan açı ise α_1 ile

gösterilmektedir. Gelen ve saçılan dalga vektörleri sırası ile k_g , k_s olmak üzere $Q=k_s - k_g$ dir.

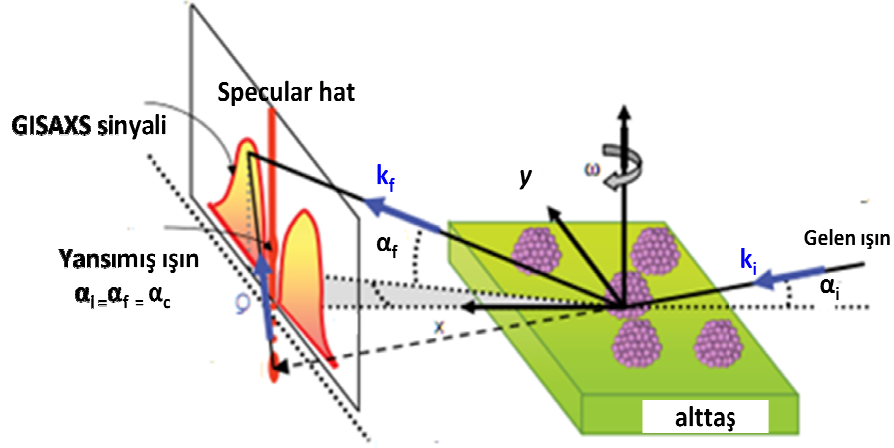
Yapılan yansıma deneyinin şekil 2.10'daki gösteriminde x ışınları yüzeye küçük açı a_0 ile gönderilir ve sırası ile a_0 ve a_1 açıları ile yansır ve kırılırlar. Saçılma açısı $2a_0$, yüzeye dik saçılma vektörü ise $Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$ 'dir [57]. Yaptığımız x-ışını yansıması deneylerinde amaç örneğin yüzeyi hakkında yapısal bilgi edinmek olduğu için ayna yansıması $a_0=a_1$ verileri analiz edilmiştir.

2.2.4 Küçük Sıyrma Açılı X-ışını Saçılması (GISAXS)

GISAXS, yüzeydeki ya da yüzeye yakın yapıların incelenmesi için yeni bir teknik olarak ilk defa 1989 yılında ortaya çıkmıştır [58]. GISAXS tekniğinde, gelen ışın örnek üzerinden tam dış yansımaya uğrar ve ince film üzerinden kırınımaya uğrayan ışının küçük açılarda saçılması ile devam eder. Bundan dolayı özellikle yüzeye yakın bölgelerden, film büyütme modu, nanometre boyutundaki pürüzlülük değişimleri, ada oluşumlarının şekli ve boyutlarındaki dağılımlar gibi biçimsel bilgileri gerçek zamanlı ve yerinde elde etmeye olanak sağladığından dolayı son zamanlarda geliştirilen ve yoğun olarak kullanılan bir tekniktir [59,60].



Şekil 2.11 q vektörü yüzeye dik geometri (a), yüzeye paralel geometri (b).



Şekil 2.12 Doğrusal dedektör film yüzeyine paralel olarak yerleştirilerek sabit $q_{//}$ (q_y) değerinin fonksiyonu olarak ölçüm alınmasını sağlayan GISAXS geometrisi

GISAXS tekniğinde, oluşan dağınık saçılmanın genel davranışı ile değil atomlar arası mesafeden en az birkaç kat büyük boyuta sahip olan cisimlerden saçılımın boyut ölçümünü almamızı sağlayacak küçük açı saçılması ile ilgilenilmektedir [61]. Bu durumda ise iki farklı yaklaşım göz önünde bulundurulmalıdır. İlki, gelen ışığın açısının kritik açıdan büyük olduğunda kalınlığı en az 100nm olan katmanlara uygulanan $|q_{\perp}| = q_z$. İkincisi ise gelen ışın açısının tam yansımaya uğradığı kritik açıya (α_c) eşit olduğunda düz yüzeylerde biriken adalarla ilgili bilgi veren $q_{//}$ 'dir. Açısal koordinatların dalga vektör koordinatlarına dönüşümü aşağıdaki bağıntılara göre yapılmaktadır.

$$q_x = k_0 [\cos(2\theta_s) \cos(\alpha_s) - \cos(\alpha_g)] \quad (2.7)$$

$$q_y = k_0 [\sin(2\theta_s) \cos(\alpha_s)] \quad (2.8)$$

$$q_z = k_0 [\sin(\alpha_s) + \sin(\alpha_g)] \quad (2.9)$$

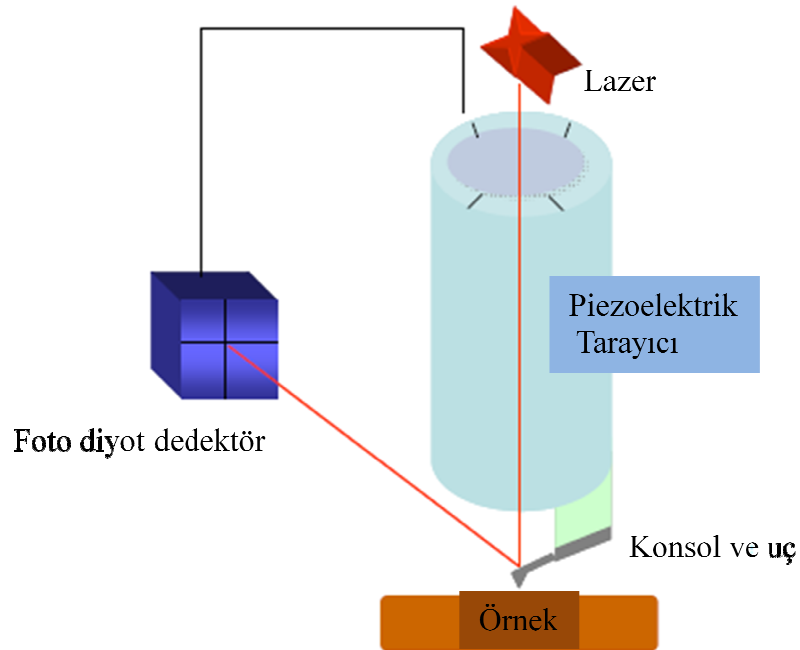
$$k_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \quad |k_g| = |k_s| = k_0 \quad (2.10)$$

Çalışmalarımızda alınan verilerde ikinci durum olan $q_{//}$ koşulları kullanılmıştır. Bu koşullar altında kullanılan geometri (tam dış yansıma) yüzey Bragg kırınımı uygulamalarında kullanılır ve genliği azalan kırılan dalga, katmanın nerdeyse en üstünde (30 \AA) sınırlanmış olur ki bu da oldukça fazla yüzey hassasiyeti anlamına gelmektedir.

2.3 Büyütme Sonrası Karakterizasyon Yöntemleri

2.3.1 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

AFM, temeli 1980 yılının ortalarında gerçekleştirilen taramalı prob mikroskobuna (SPM) dayanan daha geliştirilmiş bir sistemdir. AFM optik ve elektron mikroskoplarının alanlarını kapsayan, geniş bir dinamik aralığa sahip görüntüleme aracıdır ve benzeri görülmemiş 3D çözünürlük ile yüzey görüntüleyici olarak işlem yapar.

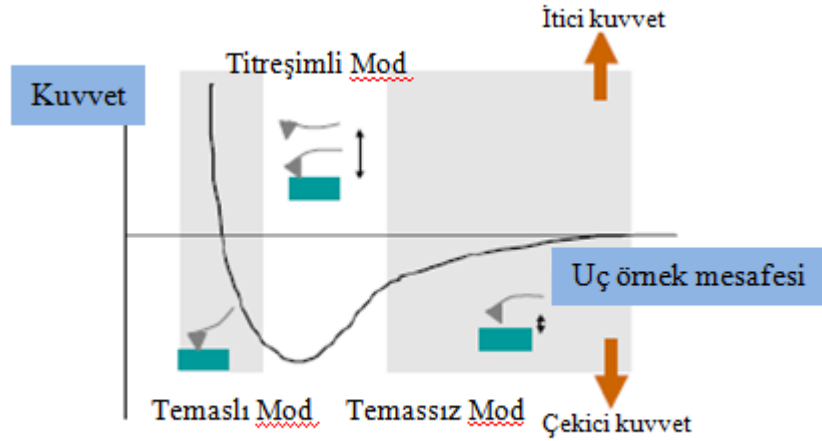


Şekil 2.13 AFM sisteminin şematik gösterimi.

2.3.1.1 AFM esasları

Atomik kuvvet mikroskopunda örnek yüzeyi, uzunluğu sadece birkaç mikrometre ve yarıçapı 10nm olan uzunluğu 100-200 μ m arasında olan konsolun sonuna yerleştirilmiş sivri bir uç ile taranır. Örnek ve uç arasındaki kuvvetler konsolun bükülmesine ve sapmasına sebep olur. Sivri uç yüzey boyunca tarama yaparken oluşan sapmalar detektör tarafından ölçülür ve bilgisayarın bu ölçümlerden topografik haritalar oluşturmasına olanak sağlar. Konsolun salınımına genellikle atomlar arası Van Der Waals kuvveti sebep olur. Van Der Waals kuvvetinin örnek yüzeyi ve uç arasındaki mesafeye bağımlılığı ve bu mesafelere dayalı çalışma modları Şekil 2.14’de gösterilmiştir.

Temaslı mod da uç örnek yüzeyinin sadece birkaç angstrom üzerinde tutulur ve uç ile örnek arasındaki Van Der Waals kuvveti iticidir. Temassız moda, uç örnek yüzeyinden onlarca ya da yüzlerce angstrom yukarıda tutulur bu yüzden kuvvet, uzun aralıklı Van Der Waals etkileşimlerinden dolayı çekicidir.



Şekil 2.14 Örnek ve uç arasındaki mesafenin potansiyel enerji diyagramı.

2.3.1.2 Taramam modları

2.3.1.2.1 Temaslı mod:

Bu itici mod da AFM ucu örnek ile çok yumuşak fiziksel bir temas yapar. Uç, konsola düşük bir yay sabiti ile tutturulmuştur bu yüzden temas kuvveti konsolun bükülmesine ve bu değişimlerin topografyaya yerleşmesine sebep olur. Konsolun pozisyonu genellikle optik teknikler ile tespit edilir. Lazer ışığı konsolun arkasına pozisyon-duyarlı foto detektörün üzerine yansıtılır. Konsolun bükülmesindeki değişimler detektörün üzerindeki lazer ışığının kayması ile sonuçlanır. Bu sistem konsoldaki ucun dikey hareketlerini angstrom altı çözünürlük ile çözmek için uygundur.

AFM sabit yükseklik ya da sabit güç modunda çalışabilir. Sabit yükseklik modunda, ucun yüksekliği değişmez ve mekândaki değişimlerle oluşan konsoldaki sapmalar topografik harita oluşturmak için kullanılır. Sabit kuvvet modunda ise bir geri besleme döngüsü ile yer yapısına uygun olarak tarayıcıyı z ekseninde yukarı ve aşağı hareket ettirir. Böylece kuvvet ile birlikte konsoldaki sarsıntılarda sabittir. Topografik harita tarayıcının z eksenindeki hareketi kullanarak yükseklik bilgisi olarak doğrudan çizilebilir. Bu tür sistemde Van der Waals ve Kepler kuvvetlerinin sonucu oluşan itici güçler baskın olsa da ölçüm sırasında ucun numune yüzeyine çok yakın olması nedeni ile çekici güçler baskın hale gelebilir. Bu durumda ise özellikle biyolojik numuneler, polimerler gibi yumuşak malzemelerde numune yüzeyinin zarar görmesi, görüntünün bozulması gibi durumlar söz konusu olabilmektedir.

2.3.1.2.2 Temassız mod:

Örnek yüzeyinin zarar görmemesi için geliştirilmiş bir yöntemdir. AFM atomik kuvvetlerinin (Van der Waals, elektrostatik, manyetik ve kepler) yardımı ile konsolun aşağı ve yukarı doğru hareketi ile yüzeye dokunmadan topografik görüntü oluşturulmaktadır. Van der Waals çekim kuvvetlerinin etkin olduğu temassız mod da uç ile yüzey arasındaki mesafe 50-150 Å'dur.

Bu modda sistem, büyüklüğü kendi rezonans frekansına yakın değerlerde konsolun altına monte edilmiş piezo kristal yardımı ile rezonans frekansta titreşir.

Konsolun rezonans frekansındaki değişimler AC saptama şeması ile ölçülür. Bu durumda rezonans frekansı kuvvetin gradyanının ölçüsüdür, yani uç ile örnek arasındaki boşluğu verir. Geri besleme mekanizması rezonans frekansını ve genliği sabit tutmak için tarayıcıyı aşağı ve yukarı hareket ettirmektedir ki bu da uç ve örnek arasındaki mesafeyi sabitlemek anlamına geldiği için temas sistemlerindeki sabit kuvvet modu ile karşılaştırılabilir.

Temaslı moda yüzeye fiziksel bir temas olduğundan dolayı yumuşak örneklerde kullanılması tahribata neden olabileceğinden dolayı bu tip örneklerde temassız modun kullanılması daha yerinde olurken atomik seviyede görüntülemeler ve yüksek çözünürlük temaslı mod ile elde edilir.

2.3.1.2.3 Titreşimli mod:

Bazen sistemde yukarıda belirtilen çekici ve itici modun birleşimi bir mod kullanılır. Konsoldaki ucun yüzeye periyodik olarak temas edip uzaklaştığı için bir nevi tıklama hareketi yaptığı bu modda konsol birkaç yüz kilohertzlik salınım yapmaktadır. Böylece çekici mod uygulamalarında oluşan yüzey hasar sorunu engellenmiş aynı zamanda yüksek çözünürlüklü görüntü elde edilmiş olur.

2.3.2 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

İcatlarından bu yana elektron mikroskopları, nanometre ve mikrometre mertebesinde malzemelerin karakterizasyonuna ve gözlemlenmesine olanak sağladıkları için yaygın bir kullanım alanları vardır.

Elektron mikroskopları yüksek enerjili elektron ışını kullanarak nesnelere milyon kat ve daha fazla büyütür ve yaklaşık olarak 1 nm boyutundaki cisimleri incelemek için kullanılan bir araçtır. Bu inceleme topografya (nesnenin yüzey özellikleri), morfoloji (nesneyi oluşturan parçacıkların şekil ve boyutları), yapısal nitelikler (nesneyi oluşturan element veya bileşikler) ve kristalografik bilgi (nesnedeki atomların nasıl dizildiği) hakkında bilgi edinmemizi sağlar.

Elektron mikroskopları, ışığın fiziksel özelliğinin sonucu olarak ışık mikroskoplarının büyütme ve çözünürlük değerlerindeki sınırlamalardan dolayı

geliştirilmişlerdir. 1930 yıllarının başında teorik limite ulaşılması ile yapıların daha ince detaylarını görme isteği oluşmuştur. Bu ise ışık mikroskopları ile ulaşılamayacak bir büyütme gerektirdiğinden dolayı 1931 yılında elektron mikroskoplarının ilk tipi olan geçmeli elektron mikroskobu (TEM) Max Knoll ve Ernst Ruska tarafından geliştirilmiştir. TEM sistemlerinin ışık mikroskoplarına nazaran, elektronların küçük de Broglie dalga boylarından dolayı çok önemli ölçüde yüksek çözünürlükte görüntüleme yetenekleri vardır. Bu yüzden TEM sistemleri örnek tek katlı atom kadar ince olsa bile detayları analiz etmede etkindirler.

TEM çalışmaları için öncelikle yüksek vakum ortamı ve yüksek voltaj (300Kv) gereklidir. Elektron tabancası tarafından, yüksek vakum ortamında elektron akımı oluşturulur, bu akım örneğe doğru hızlandırılır, örnek ışına maruz kalır ve ışına maruz kalmış örneğin içinde etkileşimler meydana gelir. Son basamakta ise etkileşimler saptanır görüntü oluşturulur daha sonra bir takım manyetik lensler vasıtası ile odaklanır, büyütülür ve son olarak saçılmamış elektronların floresan ekrana çarpması ile malzemenin yoğunluğuna bağlı olarak çeşitli karanlık ya da aydınlık olan 'gölge resim' görüntüsü fotoğraf filmi üzerine yazdırılır.

BÖLÜM 3

İndiyum Adsorpsiyonunun Gerçek Zamanlı X-ışını Çalışmaları

3.1 Deney Detayları

Deney ultra yüksek vakum (UHV) x-ışını çemberinde 5×10^{-9} Torr basınç altında gerçekleştirildi. İndiyum birikimi için çift filamentli Applied Epi SUMO efüzyon hücresi kullanıldı. In adsorpsiyonu için ticari olarak temin edilen epitaksiyel kalitede safir (Al_2O_3) (0001) ve Ga-kutuplu GaN (0001) kullanıldı.

In adsorpsiyon süresi boyunca sıcaklık payrometre ve örnek ısıtıcının arkasında bulunan termokuple ile kontrol edildi. İndiyum adsorpsiyonu gerçekleştirilmeden önce örnekler en az 30 dakika UHV ortamında 800 °C de tavlansak film yüzeyinde bulunan artık gazlardan arındırıldı.

Yapılan deney süresince gerçek zamanlı X-ışını flüoresans ölçümlerinde, gelen fotonun enerjisi 10.40 keV seçildi. Gelen ışının açısı 2° de tutulurken çıkış açısı 90° 'ye yakın bir açıda seçilerek, yüzeyden gelebilecek bütün sinyaller incelendi. In K_α flüoresans sinyali 7 mm çapındaki VORTEX Si-drift detektörü kullanılarak elde edildi. Detektör vakum odası dışında sabitlenip, $2^{3/4}$ inch'lik bir açıklık ve Berilyum pencere kullanılarak yüzeyden gelen sinyaller toplandı.

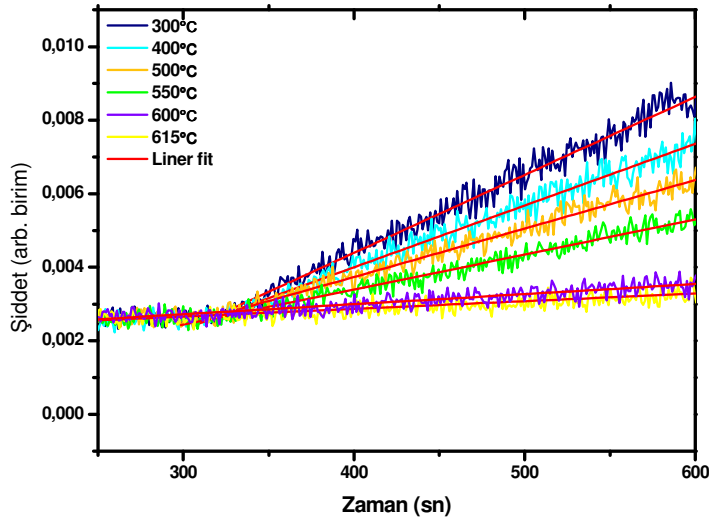
3.2 Alttaş Sıcaklığının Fonksiyonu Olarak Büyütme

Kinetiği Çalışmaları

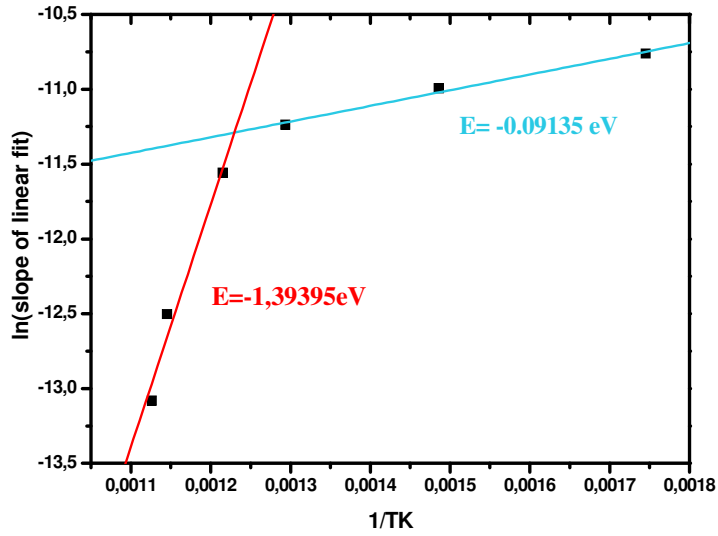
3.2.1 Al₂O₃ Alttaş Üzerine Yapılan İndiyum Biriktirme Çalışmaları

3.2.1.1 İndiyum absorpsiyon kinetiğinin XRF çalışmaları

Şekil 3.1, In absorpsiyonunun farklı alttaş sıcaklıklarına bağlılığını gösteren gerçek zamanlı In K_{α} floresans dadasıdır. Bu sürede alttaş sıcaklığı değişken, In akısı ise bütün örnekler için indiyum hücre sıcaklığı 800 °C 'de sabit tutulmuştur. İndiyum efüzyon hücre kapağı, yaklaşık olarak her bir görüntüleme başladıktan 321 saniye sonra açılmıştır. Şekil 3.1'de y eksenini yüzeydeki indiyum miktarı ile orantılı olan K_{α} flüoresans şiddetini, x eksenini adsorpsiyon zamanını göstermektedir. Elde edilen data linear olarak fit edilmiş ve çizgilerin eğimleri düşük alttaş sıcaklıklarında daha yüksek In adsorpsiyon oranı olduğunu göstermiştir.



Şekil 3.1 800 °C In hücre sıcaklığında, farklı alttaş sıcaklıklarının 300 s. In gönderimi boyunca gerçek zamanlı In K_{α} floresans grafiği.



Şekil 3.2 Alttaş sıcaklığının fonksiyonu olarak adsorpsiyon oranının doğrusal fit edilmiş gösterimi.

Alttaş üzerindeki malzeme adsorpsiyonunun,

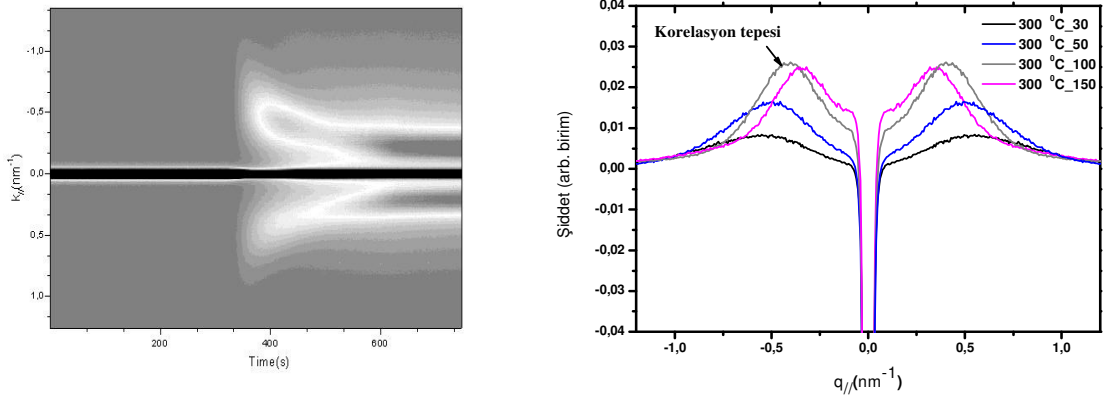
$$A(t) = F\alpha(t) - D(t) \quad (3.1)$$

eşitliğini kullanarak ifade edebiliriz. Burada, F In akısını (efüzyon hücresi içindeki indiyumun buhar basıncı ile orantılı), $\alpha(t)$ zamana bağlı yapışma katsayısını ve $D(t)$ zamana bağlı desorpsiyon oranını belirtmektedir. Yapışma katsayısı ve desorpsiyon oranı yüzey içeriğinde ve biçiminde değişiklikler olacağından dolayı zamanla değişebilir. Net adsorpsiyon sürecinin hem yapışma katsayısı hem de desorpsiyon oranına bağlı olduğundan dolayı denklem (3.1)'in kompleks bir davranış sergilemesini beklerken alttaş sıcaklığının adsorpsiyon oranına bağlı Arrhenius fiti bize etkin aktivasyon enerjisini vermektedir. Şekil 3.2' de ise adsorpsiyon oranı alttaş sıcaklıklarının fonksiyonu olarak verilmiştir. Bu grafikteki eğrilerin eğiminden farklı alttaş sıcaklıklarında gerçekleştirilen adsorpsiyonun aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Şekilde 3.2' de düşük ve yüksek olmak üzere iki ayrı sıcaklık bölgesi de gösterilmiştir. Sonuç olarak, alttaş sıcaklığına bağlı iki farklı rejim gözlemlenmiştir ve aktivasyon enerjileri buna bağlı olarak yüksek alttaş sıcaklığında 1,39 eV , düşük alttaş sıcaklığında ise 0.091 eV olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar

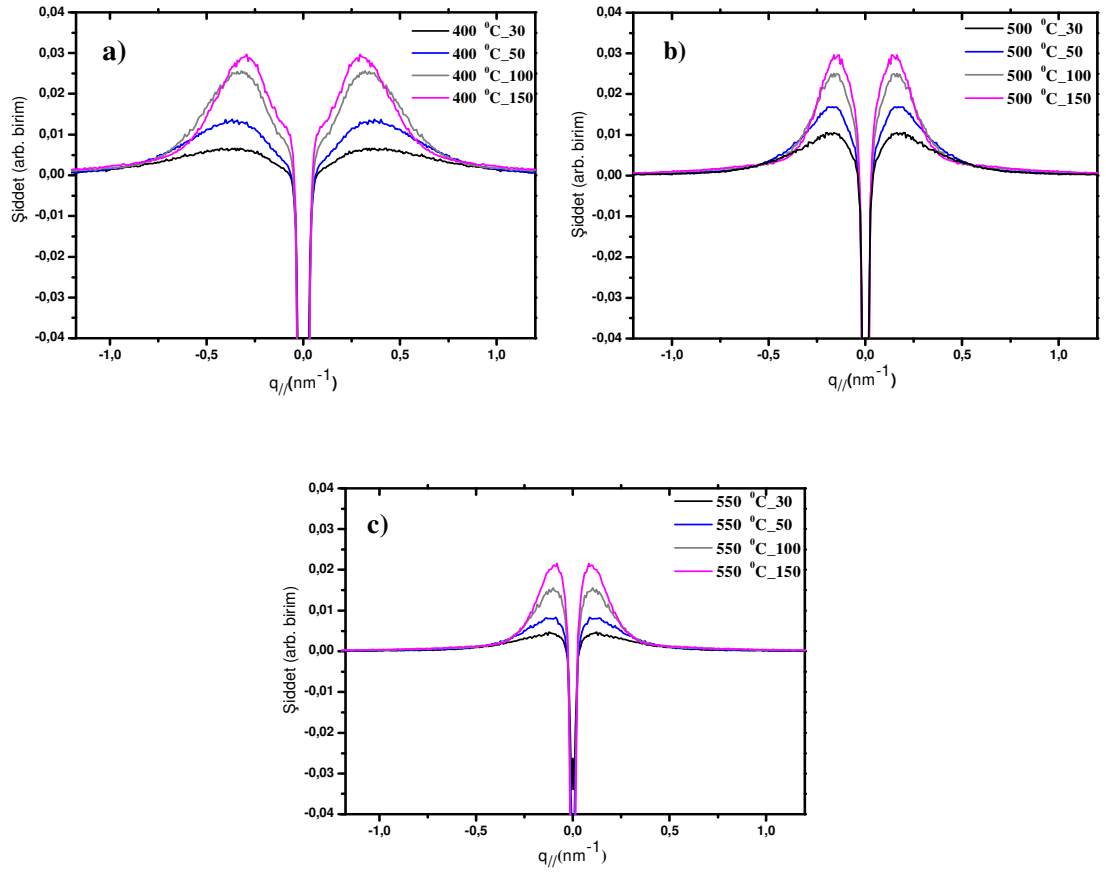
doğrultusunda desorpsiyonun yüksek sıcaklıklarda daha hızlı meydana geldiğini söyleyebiliriz. Kısaca büyüme yüzeyinde, yüzey difüzyonu ve indiyum atomlarının desorpsiyonu iki özel kinetik süreç tarafından kontrol edilmektedir. Düşük sıcaklıklarda, hemen hemen yüzeye çarpan bütün indiyum atomları, yüzeyde kalırken, yüksek alttaş sıcaklıklarında etkin bir desorpsiyondan dolayı yüzeyde biriken indiyum miktarı oldukça düşüktür.

3.2.1.2 Al₂O₃ alttaş üzerine indiyum adsorpsiyonu süresince yüzey morfolojisinin GISAXS çalışmaları

Şekil 3.3(a) indiyum adsorpsiyonu ve desorpsiyonu boyunca zamana bağlı olarak alınan bir GISAXS desenini göstermektedir. Şekildeki x- ekseni zamanı, y-ekseni ise örnek yüzeyine paralel momentum transferini temsil etmektedir. Alttaş olarak kullanılan safirin sıcaklığı işlem süresince 800 °C 'de sabit tutulmuştur. In efüzyon hücresinin sıcaklığı ise 300 °C 'dir. Şekil 3.3(a)'da gösterilen desen için In efüzyon hücresinin kapağı açıldıktan sonra alttaşın indiyuma yaklaşık 300 s. maruz bırakılmıştır. Başlangıçta saçılma profili $q_{//} \approx 0$ bölgesinde alttaş olarak kullandığımız safir yüzeyinden gelen yansılardan oluşmaktadır ve kullandığımız geometriden dolayı sadece direkt yansıma ışınının uç kısmı görülmektedir. Ancak indiyum efüzyon hücresinin kapağı açıldıktan sonra saçılma şiddeti artmakta ve merkezin her iki tarafında birbirine simetrik tepeler oluşmaktadır. GISAXS analizinden edindiğimiz bu tepelere, korelasyon tepesi diyoruz. Bunlar yüzeyde oluşan indiyum damlacıklarının yanal olarak birbirlerine olan uzaklıkları hakkında bilgi edinmemizi sağlamaktadır. Bu gözlemleri Şekil 3.3(a)'daki GISAXS deseninin 30, 50, 100, ve 150. saniyelerinde alınmış anlık durum görüntülerinden oluşan Şekil3.3(b)'den daha net anlayabiliriz. Bu gösterimde x-ekseni örnek yüzeyine paralel momentum transferini y-ekseni ise gelen ışık şiddetine göre normallenmiş x-ışını saçılmasını ifade etmektedir. 300 °C alttaş sıcaklığında indiyum birikimi devam ettiği sürece korelasyon tepesinin şiddeti artarken $q_{//}$ değerinin küçüldüğünü görmekteyiz.

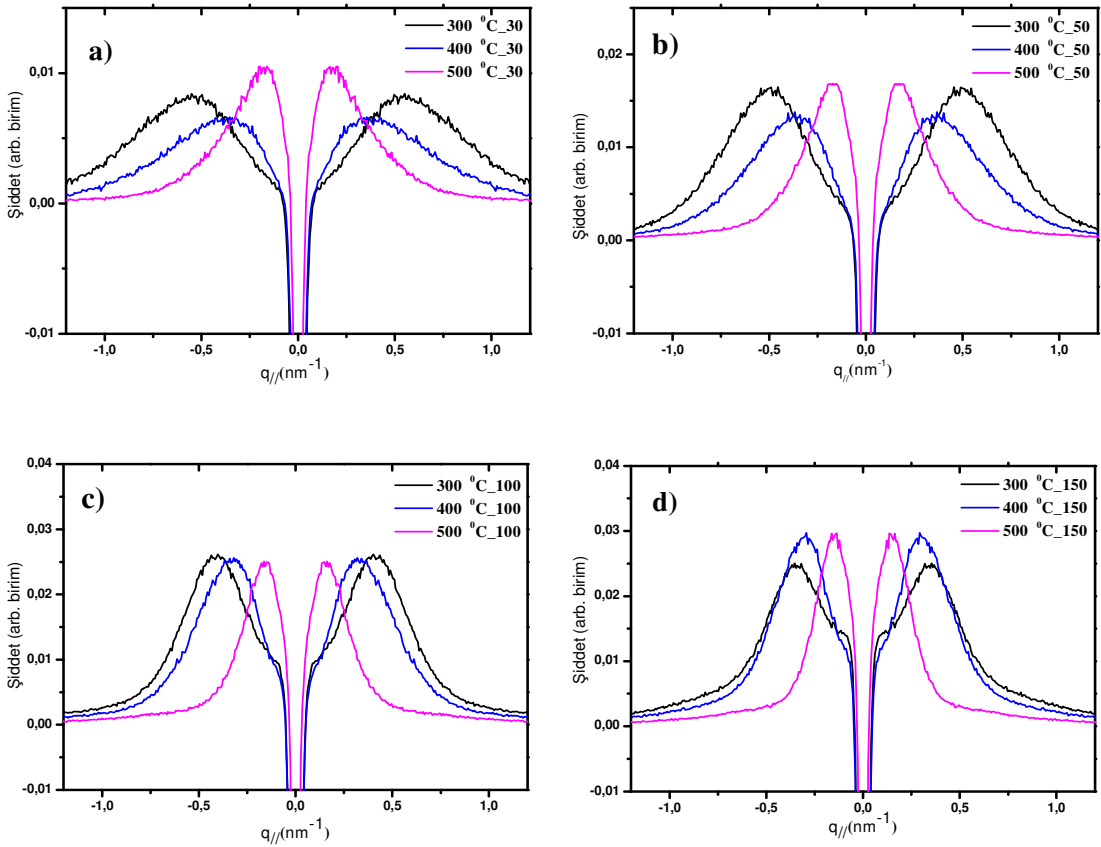


Şekil 3.3 (a) 300 °C 'de Al_2O_3 alttaş üzerine In adsorpsiyonu süresince gerçek zamanlı olarak alınan GISAXS deseni ve (b) anlık olarak alınmış profil görüntüleri.



Şekil 3.4 800 °C indiyum hücre sıcaklığından In damlacıkları oluşumu boyunca gerçek zamanlı GISAXS desenindeki değişimin seçilmiş anlarda alınmış profilleri (a) Al_2O_3 alttaş 400 °C ; (b) Al_2O_3 alttaş 500 °C ; (c) Al_2O_3 alttaş 550 °C .

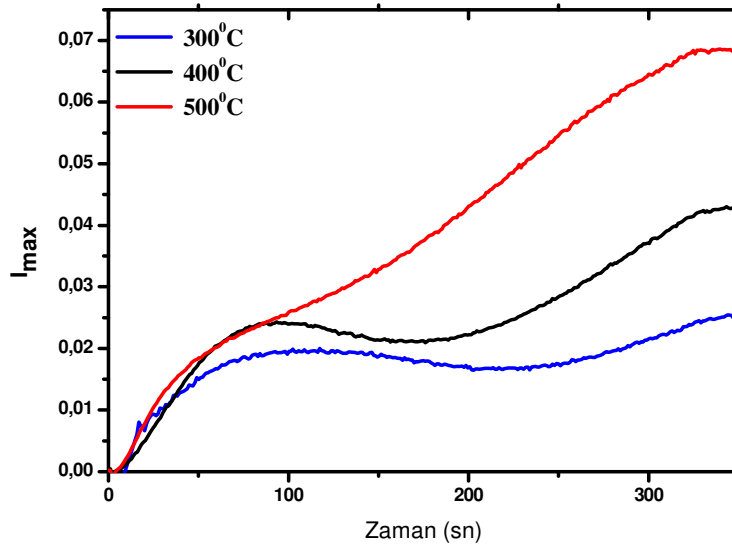
Şekil 3.4(a), 3.4(b) ve 3.4(c)'de farklı alttaş sıcaklıklarında elde ettiğimiz GISAXS deseninden alınmış anlık görüntüler bulunmaktadır. Bu görüntüler sırası ile 400 °C, 500 °C ve 550 °C alttaş sıcaklığı ve 800 °C 'de sabit efüzyon hücresi sıcaklığı (sabit indiyum akısı) kullanılarak oluşan film yüzeylerinin gelişim süreçlerini ifade etmektedirler. Görüldüğü gibi alttaş sıcaklığı yükseldikçe In nano damlacıklarının birbirlerine olan uzaklıklarını ifade eden $q_{//}$ değeri daha az değişirken, yüzeye indiyum gönderimi devam ettiğinden dolayı şiddet eksenindeki yükselişin ifade ettiği artış göze çarpmaktadır. Bu durumdan dolayı In atomlarının yüksek sıcaklıklarda daha kısa süre içinde birleşerek daha büyük damlacık oluşumunu gerçekleştirdiklerini, aynı zamanda oluşan büyük parçacıkların da aralarındaki mesafenin film yüzeyi boyunca uniform bir dağılım gösterdiğini söyleyebiliriz.



Şekil 3.5 800 °C indiyum hücre sıcaklığında ve 300 °C, 400 °C, 500 °C 'deki Al_2O_3 alttaş sıcaklığında GISAXS desenindeki değişimlerin (a) 30.sn; (b) 50.sn; (c) 100.sn; (d) 150.sn' de alınmış profillerinin birbirleri ile karşılaştırılması.

Alttaş sıcaklığına bağlı olarak indiyum atomlarının büyüme sürecinin ilk dakikalarında (150 s.) büyüme kinetiklerindeki değişimleri yorumlayabilmek ve örnek yüzeyindeki değişimini daha iyi analiz edebilmek için, aynı anlarda farklı alttaş sıcaklıklarına sahip üç örneğin profilinden alınan anlık görüntüler Şekil 3.5(a), 3.5(b), 3.5(c), 3.5(d) 'de birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Burada doğru karşılaştırma yapabilmek için örneklerdeki In adsorpsiyon miktarı göz önüne alınarak zamana bağlı düzeltme yapılmıştır.

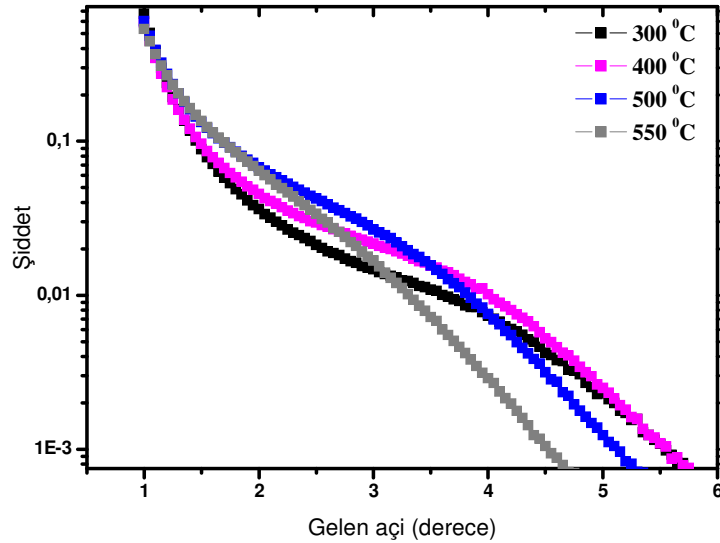
Şekillerde belirtilen ilk 150 saniye süresince korelasyon tepelerinin, 500 °C 'de minimum $q_{//}$ ve maksimum şiddette ancak düşük sıcaklıkta maksimum $q_{//}$ ve minimum şiddette gözlemlenmiştir. Buradan alttaş sıcaklığı arttıkça yüzeye gönderilen indiyum atomlarının birbirlerinde uzaklaştıklarını ve aralarındaki bağlantının arttığını yani yüksek sıcaklıkta atomların ayrı ayrı değil, yüzeyde birleşme eğiliminde olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca büyütme işleminin ilk saniyelerinde alttaş sıcaklığı arttıkça indiyum atomlarının yüzeyde birikip birleşme hızının daha yüksek olduğunu açıkça görülmektedir. Bu da yüksek alttaş sıcaklığında yüzeye çarpan atomların mobilitelerinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.6 300 °C, 400 °C, 500 °C 'deki Al₂O₃ alttaş ve 800 °C In hücre sıcaklığında gerçek zamanlı GISAXS desenindeki şiddet değişimlerinin zamana bağlı değişimi.

Şekil 3.6' da safir altaş üzerine yapılan indiyum depolama sırasında oluşan GISAXS dağılım tepeliklerin şiddetlerinin zamana göre değişimi farklı altaş sıcaklığında büyütülen örnekler için gösterilmiştir. Yüze indiyum gönderimi devam ettikçe şiddette linear bir artış gözlemlememiz gerekirken özellikle düşük sıcaklıklarda şiddet eğrisinde azalıp çoğalmaları ifade eden dalgalanmalar görmekteyiz. Bu veriye dayanarak büyüme esnasında örneğimizin yüzeyinde sabit olmayan hareketli bir tabakanın varlığından söz edebiliriz. Islak katman (wetting layer) denilen bu tabakanın oluşması ise safir üzerine indiyum büyütme işleminde Stranski-Krastanov modunda bir büyüme meydana geldiğini ifade etmektedir.

Şekil 3.6'da ki verilerimizde düşük sıcaklıklarda açıkça gördüğümüz dalgalanmaların aynısını Şekil 3.7'de ana tepenin çevresinden aldığımız özellikle düşük altaş sıcaklığındaki reflektivite verilerinde de görmekteyiz. Bu sonuç bize belirli bir sıcaklığa kadar yüzeyde ince bir film ya da sabit bir yapı değil uniform olmayan pürüzlülüklerin varlığını kanıtlar.



Şekil 3.7 300 °C , 400 °C ,500 °C 'deki Al₂O₃ altaş ve 800 °C In hücre sıcaklığında, gerçek zamanlı GISAXS desenindeki ana tepenin ayna yansımaları şiddet değişimleri.

Epitaksiyel büyütmelerde alttaş ve ara yüzeyler arasındaki enerjilerin termodinamik parametrelerine bağlı olarak 3 ana model geliştirilmiştir. Bunlar ;

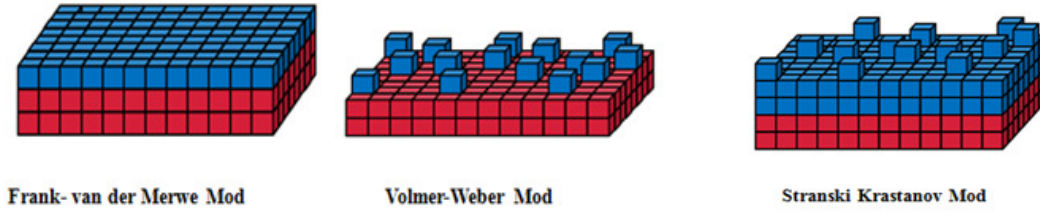
- Frank-van der Merwe mod
- Vollmer-Weber mod
- Stransk-Krastanov mod

Sistemimizde oluşan, katman-artı-ada büyümesi olarak da bilinen Stranski-Krastanov tipi büyüme iki basamakta gerçekleşen bir süreçtir. Başlangıçta yüzeye tutunan malzemelerin oluşturduğu birkaç katman kalınlığında tamamlanmış filmler kristal alttaş üzerinde katman – katman büyürler. Yüzeyde biriken filmin gerilimine ve kimyasal potansiyeline bağlı olarak kritik bir katman kalınlığından sonra büyüme, absorbe edilen adaların çekirdeklenmesi ve birleşmesi şeklinde devam eder.

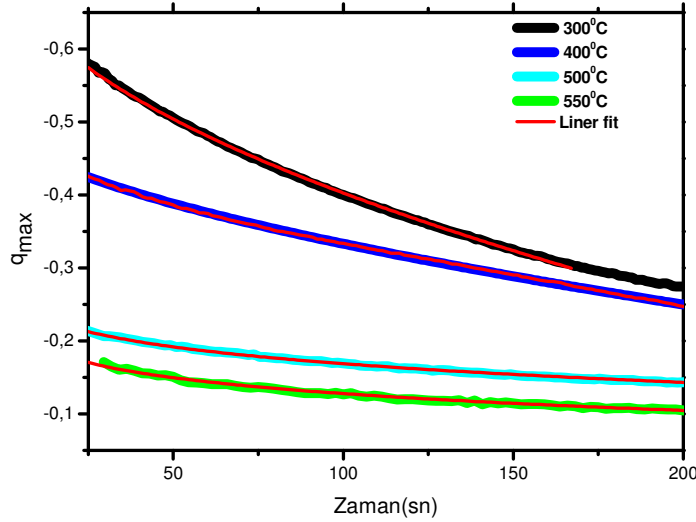
$$\begin{aligned}
 1) \gamma_{alttaş} &\geq \gamma_{film} + \gamma_{arayüzey} \\
 2) \gamma_{alttaş} &< \gamma_{film} + \gamma_{arayüzey} \\
 3) \gamma_{alttaş} &\geq \gamma_{film} + \gamma_{arayüzey} \\
 \gamma_{alttaş} &< \gamma_{film} + \gamma_{arayüzey}
 \end{aligned}
 \tag{3.2}$$

Tek kristal üzerine yapılan homo ve hetero epitaksiyel büyüme özellikle adatomlar ve yüzey arasındaki kuvvete bağlıdır. Sistemimizde 3.2'deki formülden ifade edildiği gibi birinci adım olarak alttaşın yüzey enerjisi, filmin yüzey enerjisi ve film ile alttaş arasındaki ara yüzey enerjisi toplamından büyük olduğu yani adatomlar birbirlerinden alttaş ile daha kuvvetli bağ yaptıkları için Frank-van der Merwe tipi büyüme oluşur. İkinci adım olarak ise alttaşın yüzey enerjisi filmin yüzey enerjisi ve film ile alttaş arasındaki ara yüzey enerjisi toplamından küçük olduğu için Vollmer-Weber tipi büyüme oluşur. Bu durumda absorbe edilen indiyum atomları alttaş ile birbirleriyle yaptıkları bağdan daha zayıf bağ yaparlar. Buda yüzeyden hızlı buharlaşmalarına dolayısı ile yüzeydeki konsantrasyonlarının genellikle düşük olmasına sebep olur. Genellikle biriktirilen katman ile alttaş arasındaki uyumsuzluktan kaynaklanan gerilim sonucu meydana gelen kuvvetlerin dengesindeki

bu değişim, yüzeydeki düşük konsantrasyonlu indiyum atomlarının bir araya gelerek üçüncü adlı olan Stranski-Krastanov tipi büyümesine sebep olmaktadır [62-64].



Şekil 3.8 Yüzey ve ara yüzeyler arasındaki enerjilere bağlı olarak epitaksiyal büyüme modelleri.



Şekil 3.9 Damlacıklar arası mesafenin In birikim süresinin fonksiyonu olarak çizimi. Kırmızı çizgiler power kanunu fiti temsil etmektedir.

Şekil 3.9'da 300 °C 'de sabitlenmiş safir alttaşın üzerine 800 °C 'deki In efüzyon hücresinden yapılan indiyum birikimi boyunca alınan GISAXS datasının her iki tarafında birbirine simetrik olarak beliren, birikme boyunca iç taraflara, daha düşük q_{\parallel} değerlerine doğru hareket eden tepeler görüldü. Tepelerin bu davranışı yüzeydeki indiyum atomları arasındaki mesafenin arttığını yani damlacıkların yüzeyde birbirlerinden ayrı durmadıklarını yakınlarındaki atomlarla birleştiklerini ifade eder. Damlacıkların oluşum sistemi ile ilgili Family Meakin (FM) tarafından

önerilen teori damlacıkların boyutlarındaki büyümenin ölçekli bir davranış sergilediğini öngörür [65].

Family –Meakin modelin ana hipotezi,

- Buhar fazındaki atomların yüzeyden doğrudan absorbe olması
- Kümelerin kütle ve şekil korunumu altında statik birleşmeleri yani, küme fazındaki malzemenin sürekli artışı neticesinde oluşan boyut artışından dolayı, temas halinde küme – küme toplanma.

Damlacıklar arası mesafedeki değişimleri ölçmek datalardan damlacıkların büyüklüklerini ölçmekten daha kolaydır. Bu yüzden damlacık büyüklüğünün damlacıklar arası mesafe ile orantılı olduğunu farz ederek, damlacıklar arası mesafe birikim zamanının fonksiyonu olarak çizildi (Şekil 3.9).

$$R(t) \sim t^{z/D} \quad (3.3)$$

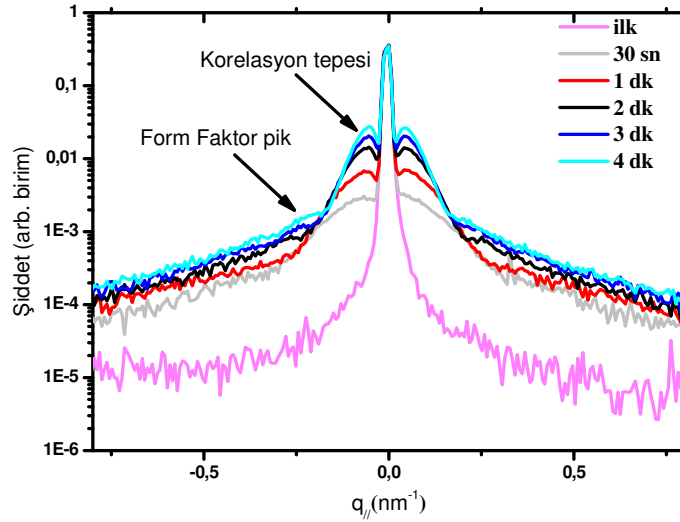
$$z = D / (D - d) \quad (3.4)$$

FM modeline göre, 3.3’de $R(t)$, ortalama damlacık büyüklüğü, D damlacık boyutu ve d , alttaş boyutunu ifade ederken 3.4’de 2 boyutlu alttaş üzerinde yapılan büyütme için z ve D arasındaki bağıntı verilmiştir. Family Meakin önerisine göre ölçekli bir oluşum gerçekleştiren damlacıkların boyutları hakkında bilgi edinmek amacı ile Şekil 3.9 power katsayısı z/D ’yi verecek şekilde power kanununa göre fit edildi. 3D ada oluşumu için $z/D > 1$ olması beklenirken çalışmamızda sabit tutulan indiyum efüzyon hücresi sıcaklığı ve 300 °C, 400 °C, 500 °C ve 550 °C alttaş sıcaklıklarının tamamı için $z/D \approx 0,68$ değeri hesaplandı. FM modeline göre damlacıklar küresel olarak nitelendirildiği için sonucumuzun modelle uyum sağlamayışının, büyütme işleminden sonra yaptığımız 3D görüntüleme yöntemlerinden elde ettiğimiz analizler sonucunda disk şeklinde büyümüş damlacıklardan kaynaklanmış olabileceğini söyleyebiliriz.

3.2.2 GaN Alttaş Üzerine Yapılan İndiyum Birikim Çalışmaları

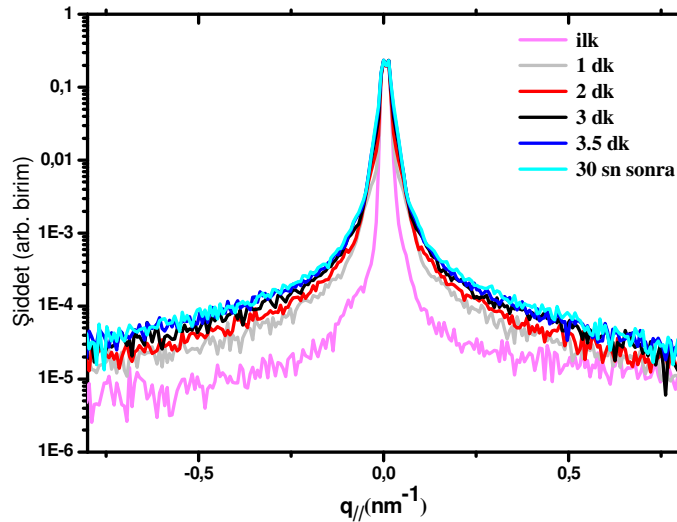
3.2.2.1 İndiyum adsorpsiyonu süresince yüzey morfolojisinin GISAXS çalışmaları

GaN alttaş üzerinde indiyum birikimi süresince, indiyumun büyüme kinetiğini ve bu kinetiğin büyütme koşullarına bağlılığı gerçek zamanlı olarak GISAXS tekniği ile incelendi. İki aşamada gerçekleştirilen çalışmada ilk olarak 800 °C indiyum efüzyon hücresi sıcaklığı ve 300 °C alttaş sıcaklığında yaklaşık 10 dk. indiyum birikimi yapıldı. Sonrasında aynı örnek üzerinde ısıtma yapılarak yüzey indiyum atomlarından arındırıldı ve aynı koşullarda büyütme işlemi tekrarlandı. Bu işlemler neticesinde elde edilen GISAXS desenlerinden elde edilen anlık görüntüler Şekil 3.10 ve 3.11’ de gösterilmiştir.



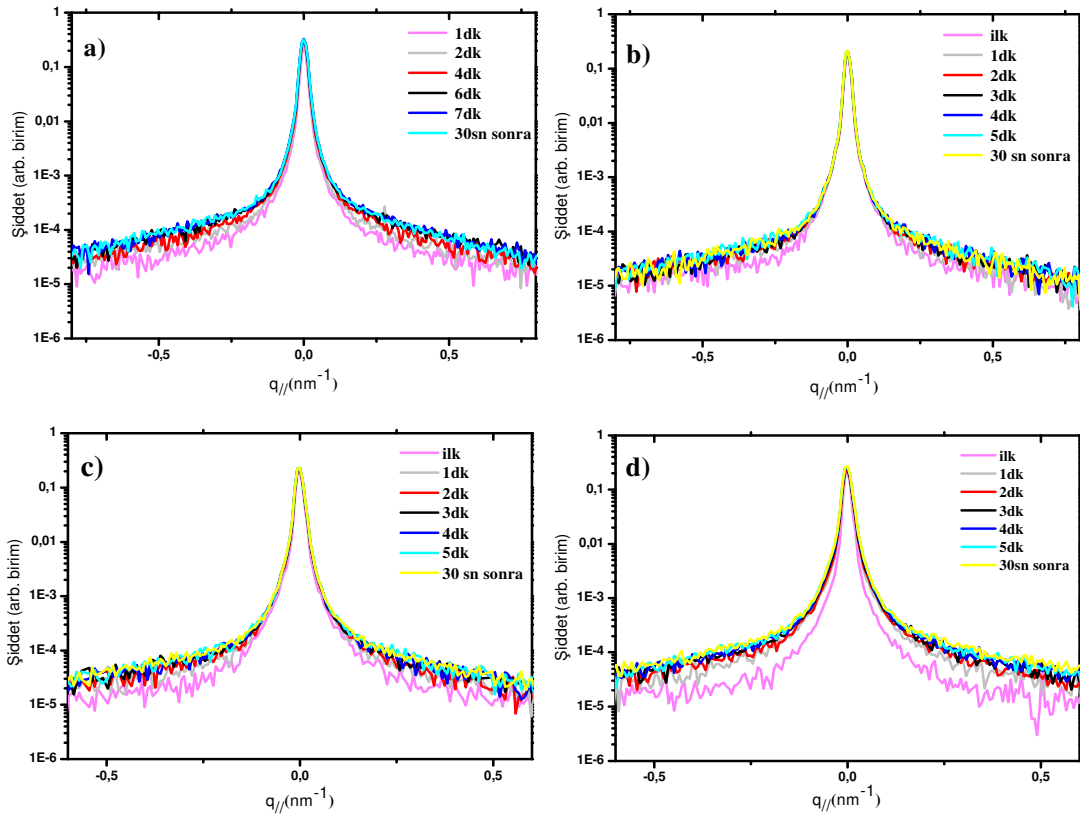
Şekil 3.10 800 °C indiyum hücre sıcaklığı ve 300 °C GaN alttaş sıcaklığında In damlacıkları oluşumu boyunca gerçek zamanlı GISAXS desenindeki değişimin seçilmiş anlarda alınmış profil görüntüleri.

GaN üzerine yapılan ilk indiyum birikimi GISAXS profilini incelediğimizde başlangıçta sadece GaN alttaş yüzeyinden gelen yansımayı görmekteyiz. Ancak yüzeye indiyum birikiminin başlamasıyla GISAXS deseninin her iki tarafında simetrik olarak beliren yüksek ve düşük şiddetli iki tepe şekil 3.10' de görülmektedir. Bu tepeler büyüttüğümüz sistemin içyapısı ve oluşan damlacıkların şekilleri ile ilişkilidirler. Yüksek şiddet değerinde ve düşük $q_{//}$ değerindeki tepeye korelasyon tepesi, düşük şiddetli ancak yüksek $q_{//}$ değerinde bulunan tepe form faktör tepesi olarak adlandırılır. Korelasyon tepesi indiyum damlacıkları arasındaki mesafe hakkında bilgi verirken form faktör tepesi, indiyum damlacıklarının boyutları hakkında bilgi edinmemizi sağlamaktadır. Şekil 3.10'da zamanla birlikte korelasyon ve form faktör tepelerinin şiddetlerindeki artış ve y-ekseni boyunca küçük $q_{//}$ değerlerine doğru kayma açıkça gözlemlenmektedir. Öncelikle korelasyon tepesindeki bu durum, damlacıkların yanal olarak birleşimlerinin arttığı ve birbirlerine olan mesafelerinin genişlediğini belirtir. Al_2O_3 üzerine gerçekleştirdiğimiz büyütme işlemlerinin tamamında gözlemleyemediğimiz form faktör tepesinin oluşması ise yüzeydeki damlacıkların boyutlarının uniform bir dağılım gösterdiği anlamına gelirken şiddet değerindeki artış ve küçük $q_{//}$ değerlerine doğru değişim, uniform olarak dağılan damlacıkların zamanla boyutlarındaki artışın sebebi olmaktadır.



Şekil 3.11 In kaplanmış örneğin ısıtıldıktan sonra aynı deney koşullarında yüzeyine tekrar In gönderimi süresince gerçek zamanlı GISAXS deseninden seçilmiş anlarda alınmış alınmış profil görüntüleri.

Şekil 3.10’da gözlemlediğimiz yüzeydeki oluşumların aksine, aynı örnek ısıtılarak üzerinde biriken indiyum buharlaştırıldıktan sonra ikinci defa indiyum birikimi yapıldığında alınan GISAXS deseninde (şekil 3.11) biriktirme süresi boyunca hiçbir tepe oluşmamış sadece saçılmaların arttığını ifade eden bir şiddet artışı meydana gelmiştir. Bu bize yüzeye gönderilen In atomlarının ince film oluşturacak şekilde yayıldığını ama oluşan ince filmin pürüzlülüğünün oldukça yüksek olduğunu ifade etmektedir. Böyle bir durum ise ancak yüzeyde hiçbir stres olmadığında yani alttaş ile üzerine biriken sistemin kristal yapı olarak birbirlerine yüksek oranda uyum sağladıklarında meydana gelmektedir. Ancak aynı örnek üzerine aynı büyütme koşulları uygulanarak yapılan ve GISAXS deseni şekil 3.10’da verilen çalışmamızın sonuçlardan biliyoruz ki böyle yüksek derecede bir uyum GaN alttaş ile indiyum arasında bulunmamaktadır.



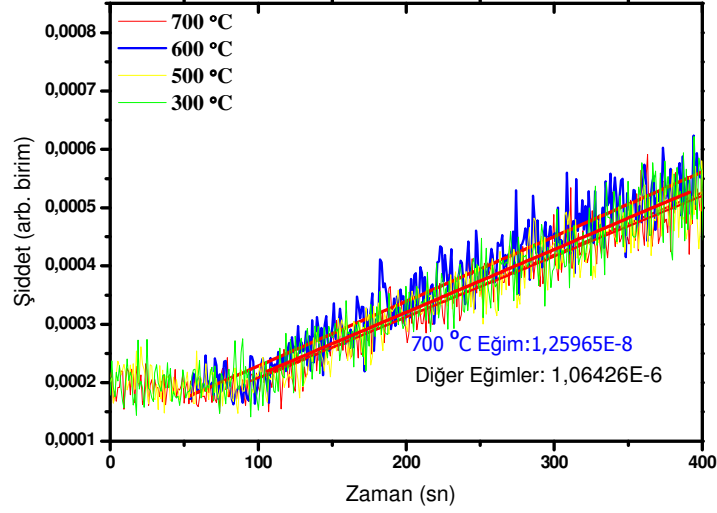
Şekil 3.12 In damlacıkları oluşumu boyunca aynı örnek üzerindeki gerçek zamanlı GISAXS deseni değişiminin seçilmiş anlarda alınmış profilleri (a) GaN alttaş 600 °C ; (b) GaN alttaş 500 °C (c) GaN alttaş 300 °C .

Sistemimizde GaN ve In'dan başka madde bulunmadığından dolayı örneğe ilk deneyden sonra uygulanan ısıtmada yüzeyde biriken indiyumun tamamen yok olmadığı yorumunu yapabiliriz, Yani Ga-polar olan alttaştaki Ga atomları ile biriken In'un yüzeyde sıkı bir bağ yaptığı ve bu bağın ısıtma işleminde bozulmadığını bundan dolayı da yüzeyde ince bir indiyum tabakası kaldığı için ikinci defa yapılan indiyum depolamanın In üzerine-In şeklinde gerçekleştiği bu yüzden de büyüdüğü yapı ile yüksek uyumlu şekilde ince film olarak büyüdüğünü söylenilebilir.

GaN alttaş üzerine yapılan diğer çalışmada farklı alttaş sıcaklıklarının indiyum atomlarının büyüme kinetiğine etkisi araştırılmıştır. Şekil 3.12'de örnek, sırası ile 700 °C, 600 °C, 500 °C ve 300 °C alttaş sıcaklıklarında ve 800 °C olan aynı indiyum efüzyon hücresi sıcaklığında alınan GISAXS desenlerinin anlık profilleri gösterilmiştir. Uygulanan büyütme işleminde sadece 3.12(a) 'da 700 °C' de alınan GISAXS deseninin farklı olduğu ancak Şekil 3.12(b),(c),(d)'ün alttaş sıcaklıkları değiştirilmesine rağmen birbirleriyle aynı deseni sergiledikleri gözlemlenmiştir.

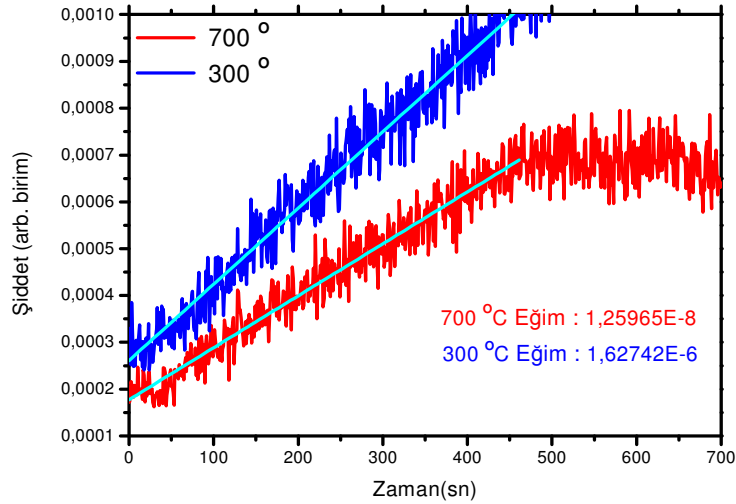
3.2.2.2 İndiyum adsorpsiyon kinetiğinin XRF çalışmaları

Şekil 3.13'de farklı alttaş sıcaklıkları altında büyütülmüş örneğin flüorosans verileri incelendiğinde GISAXS desenlerinden alınan bilgileri doğrular nitelikte bir sonuç ile karşılaşılmaktadır. Yüzeyde biriken indiyum hakkında bilgi veren flüoresans verilerinden linear fit işlemi yapılarak bulunan eğimin sadece 700 °C alttaş sıcaklığında yapılan işlemde çok küçük bir farkla daha büyük olduğu, deneyin tekrarlandığı diğer bütün alttaş sıcaklıklarında aynı eğimi verdiği açıkça gözükmemektedir.



Şekil 3.13 Aynı örnek üzerine farklı GaN alttaş sıcaklıklarında yapılan In gönderimi boyunca alınan In K α floresans verisi. Kırmızı çizgi doğrusal fit eğrisini temsil etmektedir.

Bu sonuçlar ışığında yapılan birinci büyütme işleminden sonra yüzeyden sıcaklık ile kaldırılamayan Ga atomları ile bağ yapmış In atomları bulunduğu için Ga-polar GaN alttaşımızın üzerine yapılan ikinci indiyum gönderiminde, alttaş sıcaklığından bağımsız olarak yüzeydeki indiyum adsorpsiyonunun neredeyse bütün sıcaklıklar için aynı olduğu sonucuna varılmaktadır.



Şekil 3.14 Farklı GaN alttaş sıcaklıklarındaki örnekler üzerine önceden In gönderimi yapılmaksızın yapılan ilk In gönderimi boyunca şiddetin zamana göre değişimi. Kırmızı çizgi doğrusal fit eğrisini temsil etmektedir.

Şekil 3.14’de ise deneyin birinci kısmında 300 °C alttaş ve 800 °C indiyum efüzyon hücresinde gerçekleştirilen büyüme ile büyümeyi gerçekleştirdiğimiz ilk koşul olan 700 °C ’lik alttaş sıcaklığına ait flüoresans verileri karşılaştırılmıştır. Bu durumda yüzeydeki indiyum K_{α} saçılma şiddetinin 300 °C deki örnekte daha yüksek olduğu görülmektedir. Yani absorpsiyon sürecini liner fit edilerek bulunan eğim, büyütmede örneğe herhangi bir ön-adsorpsiyon/desorpsiyon işlemi uygulanmadığı durumda yüksek net absorpsiyon oranının düşük alttaş sıcaklığında olduğunu göstermektedir. Şekil 3.13’de ise 600 °C , 500 °C ve 300 °C alttaş sıcaklığındaki fit çizgileri eğimlerinin birbirine eşit olduğu ve 700 °C alttaş sıcaklığında daha yüksek bir absorpsiyon oranı olduğunu gözlemlenmişti. Bu Şekil 3.14 ile uyuşmayarak büyütme işleminden önce yapılan yüksek sıcaklıktaki absorpsiyon/desorpsiyonun daha sonraki aşamalarda büyüme sürecine etkisini ortaya koymaktadır.

3.3 Sonuç

Yapılan bu çalışmalarla, gerçek zamanlı GISAXS tekniğinin, indiyumun yüksek ve düşük sıcaklıklarda UHV ortamında adsorpsiyon kinetiğinin, süreçle eş zamanlı olarak incelenmesini sağlayan bir teknik olduğu gösterilmiştir. 300 °C ’nin üzerindeki alttaş sıcaklıklarında elde edilen XRF verilerinden, yüzeydeki In miktarının, desorpsiyonun rol almaya başlamasından dolayı azalmaya başladığını söyleyebiliriz. XRF analizi ile elde edilen, farklı alttaş sıcaklıklarında yüzeyde biriken In atomları oranı ile In atomlarının yüzeyde sergiledikleri davranışları, damlacıkların bir araya geliş sürecini büyütme süresince incelediğimiz GISAXS tekniği ile elde edilen veriler birbirini doğrular nitelikte çıkmıştır. GISAXS profil görüntülerinde özellikle 500 °C , 550 °C sıcaklıklarında In atomlarının sahip oldukları yüksek hareketlilikten dolayı, büyümenin ilk saniyelerinde hızlı bir bir araya gelme eğiliminde oldukları yani yüzeydeki değişimin büyütmenin ilk saniyelerinde tamamlandığını söyleyebiliriz. Ayrıca alttaş sıcaklığı yükseldikçe yüzeydeki In nano damlacıklarının daha büyük yapılar sergilediklerini ve bundan dolayı da damlacıklar arasındaki mesafenin daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. İkinci olarak gerçekleştirilen çalışmalarda indiyum atomlarının GaN alttaş ile Al_2O_3 üzerinde yapılan çalışmalara nazaran daha uyumlu olduğu bunun neticesinde oluşan nano damlacıkların boyutlarının yüzeyde uniform bir yapı sergiledikleri ancak In

atomları ile Ga atomları arasındaki bağı ısıtılarak koparılamadığı bu yüzden örnek yüzeyi In atomlarından arındırılmadığı için aynı örnek üzerine farklı alttaş sıcaklıklarında yapılan büyütmenin In-In şeklinde gerçekleşerek bütün sıcaklıklar için aynı, neredeyse ince filme yakın GISAXS deseni sergiledikleri söylenebilir.

Sonuç olarak farklı sıcaklık ve alttaşlara göre In atomlarının sergiledikleri büyüme kinetiğinin incelenmesi sonucunda, düşük ve yüksek sıcaklıklarda yapılan büyütmenin iki farklı kinetik süreç tarafından kontrol edildiği anlaşılmıştır. Bu veriler ışığında bir sonraki basamakta InN nano parçacıklar oluşturmak için kullanılacak en kontrollü sıcaklık değerinin 300 °C olduğu anlaşılmıştır.

BÖLÜM 4

Damlacık Heteroepitaksi Yöntemi ile İndiyum Nitrür Nano Parçacık Oluşumu Çalışmaları

4.1 Giriş

III-V grubu nitürler özellikle direk bant aralığına sahip yarıiletkenler içinde en çok dikkat çeken ve optielektronik endüstride çok büyük potansiyele sahip olan malzemelerdir. Son yıllarda InN'ün bant aralığının 0.7 civarında olduğunun bulunması ile InN tabanlı III-nitrür hetero yapılar yüksek performanslı optik cihazlar elde etmek için uygun hale geldiler. Bu bileşiklerden olan InN, AlN, GaN arasındaki örgü uyumsuzluğunun %10'dan fazla olmasından dolayı InN, GaN, AlN ya da bunların üçlü bileşikleri arasındaki uyumsuz dislokasyonların yoğunluğu oldukça yüksek olabilmektedir. Oluşan bu kusurlar da cihazın performansını etkin bir şekilde düşürmektedir. Bu problemden kurtulmak için kullanılan yöntemlerden biri optik cihazın aktif bölgesinde kuantum parçacıklardan yararlanmaktır. Çünkü kuantum parçacıklarda kusurların yoğunluğu fark edilir derecede azaltılabilmekte ve kuantum parçacıklar içindeki elektronların maruz kaldığı kuantum sınırlama etkisi cihaz performansını arttırmada etkili olmaktadır.

InN'in ayrışma sıcaklığı çok düşüktür. Bundan dolayı InN oluşumu sırasında yapıların bozulmaması için, büyütme sıcaklığının yapıların ayrışma sıcaklığından büyük olmaması gerekmektedir. Yapılan çalışmalarda sistemler yaklaşık olarak 500 °C'nin üzerinde aşırı bir termal bozunma oluşmasına sebep olmaktadır. Özellikle bu kritik büyütme sıcaklığından dolayı bugüne kadar MBE ve MOVPE tekniği ile InN parçacıkları oluşumu hakkında sadece birkaç makale bulunmaktadır. Bu araştırmalarda ise Ga-polar veya N-polar GaN ya da Al₂O₃ alttaş üzerine yapılan büyütmelerde 400 °C'nin biraz altındaki sıcaklıklarda Stranski-Krastanov (S-K) tipi büyüme gösteren InN nano parçacıklar gözlemlenmiştir.

Bu bölümde InN nano parçacıkların damlacıkların plazma destekli MBE sistemi ile heteroepitaksi büyüme kinetiği incelenecektir. Bu yöntem öncelikle efüzyon hücrelerinden örneğe In gönderilmesi ile kendiliğinden oluşmuş In nano

damlacıkların daha sonra plazma kaynağı ile nitridasyonu sonucu InN nano parçacıklara dönüştürülmesine dayanır. Büyütme sürecinin tamamı sinkrotron kaynağından elde edilen yüksek şiddetli x-ışını kullanılarak gerçek zamanlı GISAXS ile görüntülenmiştir. Büyütme işleminden sonra ise örnekler AFM, SEM ve TEM ile analiz edilmiştir.

4.2 Deneysel Detaylar

InN nano parçacık büyütme deneyleri ana basıncın 10^{-9} Torr olduğu UHV x-ışını kırınım odasında gerçekleştirildi. In'un buharlaştırılıp yüzeye gönderilmesi için çift filamente sahip SUMO efüzyon hücresi ve nitridasyon için Veeco UNI-Bulb RF plazma kaynağı kullanıldı. Nitridasyon boyunca azotun debisi 0.8 sccm ve vakum odasının basıncı 10^{-5} Torr'da tutuldu. Deney sırasında In ışınının ve nitrojen plazma kaynağının kullanımları uzaktan kontrol edilebilen kapaklarla (shutter) ayarlandı.

4.3 Sonuçlar

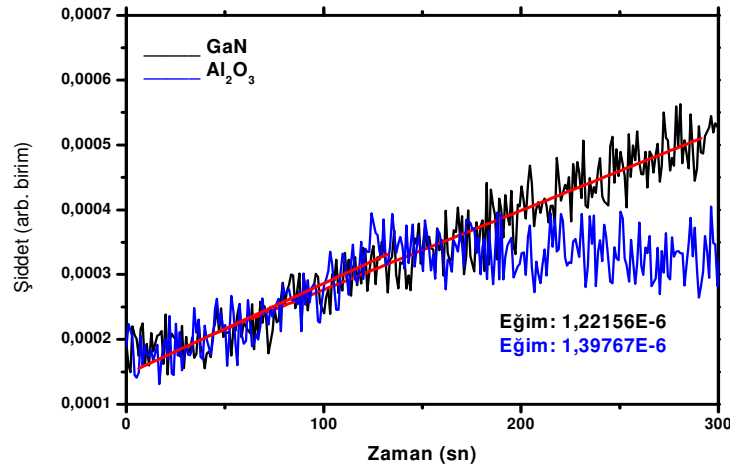
4.3.1 Al₂O₃ ve GaN Üzerine InN Nano Parçacık Oluşumu

4.3.1.1 Gerçek zamanlı XRF çalışmaları

Büyütme işlemlerinde, yüzeyin büyütme işlemi ile eş zamanlı olarak x-ışını saçılması yöntemi ile incelenmesi sürecin anlaşılması bakımından kritik önem taşımaktadır. Özellikle yüzeye indiyum gönderimi boyunca alttaş ile aralarındaki uyuma bağlı olarak oluşan kuvvetler neticesinde In atomlarının sergiledikleri büyüme modeli ve oluşan In damlacıklarının nitridasyonu ile nano parçacıklara dönüşüm süreci hakkında bilgi edinmek gibi, çalışmaların asıl amacına hizmet eden verilerin elde edilmesini sağlamaktadır. Bu gibi avantajlarından dolayı sistemimiz büyütme süreci boyunca, x-ışını floresans (XRF) ve küçük sıyırma açılı x-ışını saçılması (GISAXS) yöntemleri ile incelenmiştir.

Şekil 4.1'de 300 °C safir ve GaN alttaş yüzeyine 800 °C 'de bulunan In efüzyon hücrelerinden In atomlarının gönderimi süresince alınan x-ekseninin

adsorpsiyon zamanını, y-ekseninin yüzeydeki İndiyum miktarı ile orantılı olan K_{α} flüoresans şiddetini temsil ettiği XRF grafiği bulunmaktadır. XRF deneyi sırasında iki alttaş içinde görüntüleme indiyum efüzyon hücresi kapağı açılmadan 30 saniye önce başlatılmış ve büyütme devam ettiği süre boyunca sürdürülmüştür. Elde edilen datalar doğrusal olarak fit edilmiş ve efüzyon hücresinden gönderilen In atomlarının yüzeyde tutunma oranı hakkında bilgi edindiğimiz eğim 100 s'lik büyütme sırasında şekilde belirtildiği gibi safir alttaş için $1,3976 \times 10^{-6}$ 270 s. GaN üzerine yapılan büyütme işlemi için $1,2216 \times 10^{-6}$ bulunmuştur. Bu değerlerden yola çıkarak Şekil 4.1'den açık olarak anlaşılacağı gibi In atomlarının kullanılan alttaşa göre adsorpsiyon oranlarında çok küçük bir fark olduğu bunun yüzeyde bulunan In miktarında etkin bir değişikliğe yol açmayacağı ve bu yüzden iki sistemin büyüme kinetiğinde bir farklılık oluşmayacağını söyleyebiliriz.

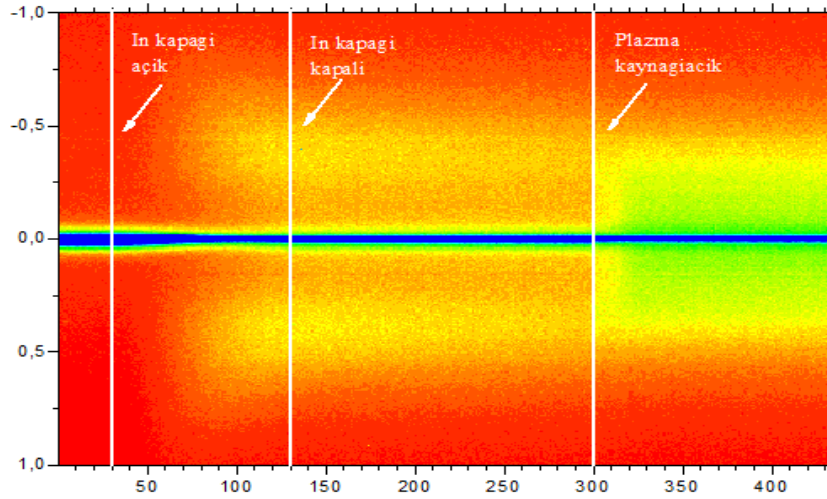


Şekil 4.1 GaN ve Al₂O₃ alttaş üzerine 800 °C hücre sıcaklığında In gönderimi boyunca alınan gerçek zamanlı In K_α floresans datası.

4.3.1.2 Gerçek zamanlı GISAXS çalışmaları

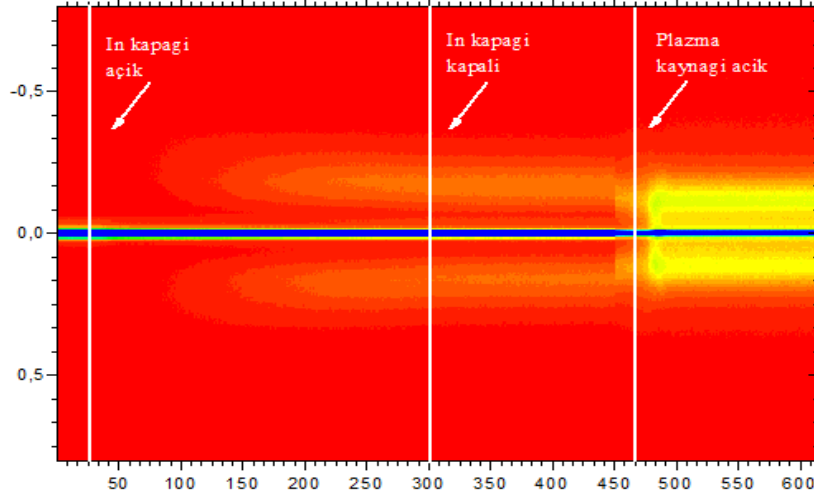
Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de sırası ile Al₂O₃ ve GaN alttaş üzerine In adsorpsiyonu boyunca alınmış GISAXS desenleri bulunmaktadır. Burada x-ekseni zamanı, y-ekseni yüzeye paralel olan momentum transferini, temsil etmektedir. İşlem sırasında safir alttaşın sıcaklığı 300 °C 'de ve hücre sıcaklığı 800 °C de sabitlenerek indiyuma maruz bırakılmıştır.

Görüldüğü gibi her iki desende de ilk saniyelerde saçılma deseni sadece kullandığımız alttaş yüzeylerinden neredeyse ayna yansımali olarak gelen ($q_{//} \sim 0$) şiddeti göstermesine rağmen In kapağı açıldıktan sonra alttaştan gelen ana tepenin her iki yanında simetrik olarak diğer tepeler belirlemeye başlamıştır. Oluşan yüksek şiddetli ve düşük $q_{//}$ değerinde bulunan tepe (daire başlı ok ile gösterilen) yanal olarak bir araya gelmiş In damlacıkları arasındaki mesafe ile ilgili bilgi edinmemizi sağlayan korelasyon tepesidir. Aynı zamanda GISAXS deseninde düşük şiddetli ve yüksek $q_{//}$ değerinde, In damlacıklarının boyutlarının dağılımlarının uniform olup olmadığı hakkında bilgi veren form faktör tepesi ise Al_2O_3 alttaş üzerinde yapılan büyütmeden elde edilen GISAXS deseninde bulunmamaktadır. Form faktör tepesinin gözlemlenmemiş olması, yüzeyde bir araya gelen In atomlarının boyutlarının büyütme süresinde örneğimizin her bölgesinde aynı olmadığı yani düzenli bir dağılım göstermediği anlamına gelmektedir. Bu durumun oluşmasına kullanılan alttaş üzerinde bir araya gelen In atomlarının örgü parametrelerinin uyumsuzluğunu sebep gösterebiliriz. Çünkü Al_2O_3 hem kristal yapısı hemde III-V grubu bileşiklere göre yüksek genleşme oranından dolayı, üzerine büyüyen InN ile pek uyum gösterememiş bunun sonucunda da oluşan InN nano parçacıklar yüzeyde tek boyutta bir dağılım sergileyememişlerdir.



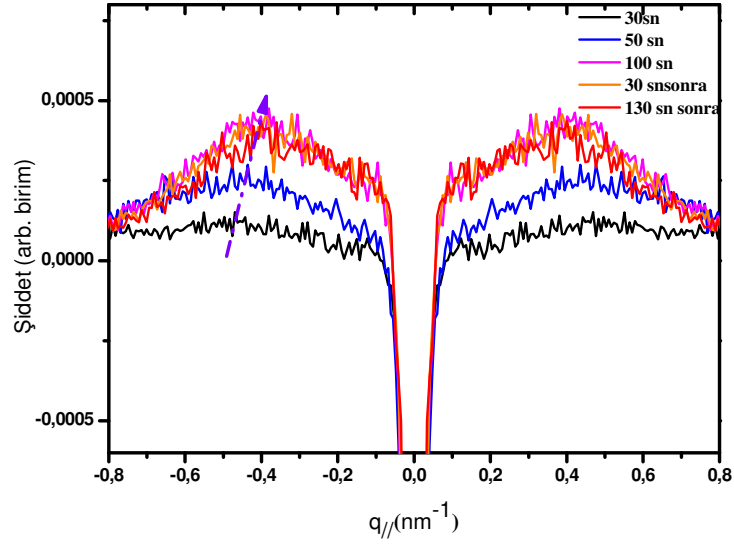
Şekil 4.2 300 °C 'de Al_2O_3 alttaş üzerine In adsorpsiyonu ve nitridasyonu süresince gerçek zamanlı olarak alınan GISAXS deseni.

Aynı şartlar altında GaN üzerine yapılan büyütme işlemi sırasında alınan GISAXS deseninde korelasyon ve form faktör tepelerinin ikisi birden, Şekil 4.3’de görüldüğü gibi oluşmaktadır.

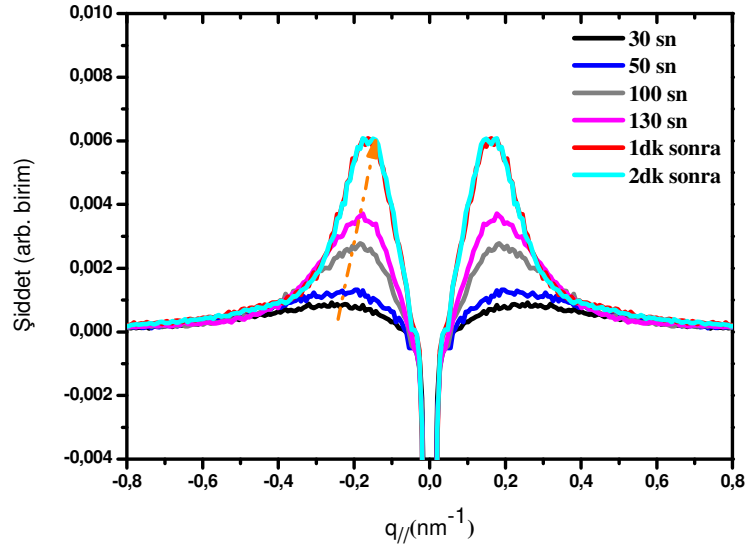


Şekil 4.3 300 °C’de Al₂O₃ alttaş üzerine In adsorpsiyonu ve nitridasyonu süresince gerçek zamanlı olarak alınan GISAXS deseni.

GISAXS deseninden yaptığımız bu yorumlarla birlikte deney süresince yüzey üzerindeki oluşumlar ve tepeler hakkında daha net bilgi edinebilmek için belirli zaman aralıklarında alınmış, y-ekseninin şiddeti, x-ekseninin yüzeye paralel olan momentum transferini ($q_{//}$) belirttiği Al₂O₃ ve GaN alttaş kullanılarak yapılan çalışmaların anlık profil görüntüleri sırası ile Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’de gösterilmiştir. Profil görüntüleri üzerine eklenen oklar yardımı ile oluşan korelasyon tepelerinin zamana bağlı olarak şiddet ve konumlarındaki değişim yönleri ifade edilmiştir. Şekil 4.4’de yüzeye indiyum gönderiminin 30. saniyesinden itibaren şiddet ekseninde artış meydana gelmeye başladığını ve oluşan korelasyon tepelerinin maksimumlarının x-ekseninde daha küçük $q_{//}$ değerlerine doğru kaydığını yani atomların birleşerek oluşturdukları damlacıklar arasındaki mesafenin yüzeye In atomları eklendiği sürece artmaya devam ettiğini söyleyebiliriz. Aynı şekilde GaN üzerine yapılan büyütme işleminde Şekil 4.5’de ok yardımı ile belirtildiği gibi şiddet eksenindeki artışla beraber oluşan tepelerin maksimum noktaları daha küçük $q_{//}$ değerlerine doğru kaymakta, oluşan parçacıklar arası mesafeler artmaktadır.



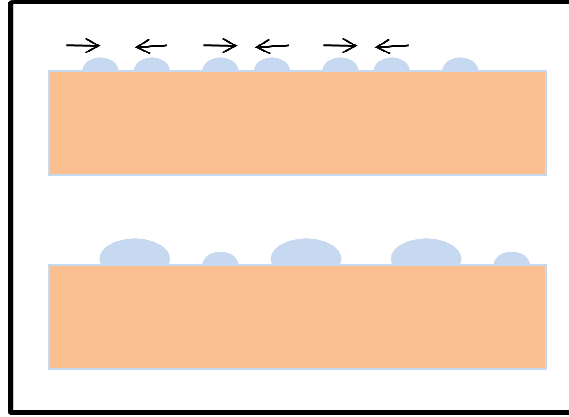
Şekil 4.4 300 °C Al_2O_3 alttaş, 800 °C In hücre sıcaklığında, In damlacıklarının oluşumu ve nitridasyonu süresince gerçek zamanlı GISAXS desenindeki değişimin seçilmiş anlarda alınmış profilleri.



Şekil 4.5 300 °C GaN alttaş, 800 °C In hücre sıcaklığında, In damlacıklarının oluşumu ve nitridasyonu süresince gerçek zamanlı GISAXS desenindeki değişimin seçilmiş anlarda alınmış profilleri.

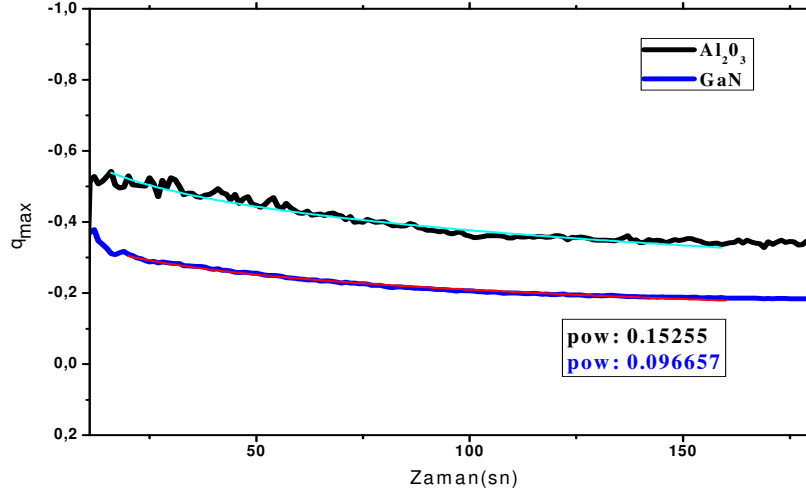
Bu iki analiz sonucunda, tepelerin maksimumlarının bulunduğu $q_{//}$ değerini ve şiddet değerlerini karşılaştırdığımızda Şekil 4.5’de kinetik sürecin daha hızlı gerçekleştiği yani, In atomlarının çevresindeki atom ve damlacıklarla daha hızlı bir araya gelme eğiliminde olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca Al_2O_3 üzerine büyüyen parçacıklara göre GaN alttaş üzerine büyüyen parçacıklar arasındaki mesafenin daha fazla olduğu ve şiddet eksenindeki artıştan anlayabileceğimiz gibi boyutlarının da daha uniform bir yapı gösterdiğini söyleyebiliriz.

Bu ise Şekil 4.6’da figüre edildiği gibi sistemin kinetik sürecinin, birbirlerine yakın olan komşu damlacıkların birleşme eğilimi göstererek boyutlarındaki ve uzaklıklarındaki artışa sebep olacak şekilde devam ettiğini göstermektedir



Şekil 4.6 In damlacıklarının muhtemel birleşme modelinin gösterimi.

Farklı alttaş kullanılarak aynı koşullarda yapılan bu çalışmada sistemler benzer kinetik süreçler sergilemelerine rağmen oluşum süreçleri adım adım profil görüntülerinden analiz edildiğinde büyütme işlemi sırasında yüzeye gönderilmiş olan In atomlarının Al_2O_3 ’ alttaş kullanılan sistemde, GaN alttaşla büyümenin her evresinde oluşturdukları damlacıkların birbirlerine daha yakın olduğu gözlemlenmiştir. Bununla beraber GaN alttaş kullanılan sistemde oluşan korelasyon tepelerinin maksimumlarının da daha yüksek şiddet değerlerinde olduğu fark edilmektedir.



Şekil 4.7 GaN ve Al_2O_3 alttaş üzerine yapılan büyütme için damlacıklar arası mesafenin zamanın fonksiyonu olarak çizimi. Kırmızıçizgiler power kanununa göre yapılmış fiti temsil etmektedir.

Maksimum $q_{//}$ değerlerinin zamana göre grafiğinin çizildiği Şekil 4.7 power kanununa göre fit edilmiştir. Büyütme parametrelerine göre oluşan damlacıkların dağılımlarının ve boyutlarının ölçekli bir oluşum gerçekleştirdiğini ifade eden Family Meakin (FM) modelinde, $R(t)$ 'nin, ortalama damlacık büyüklüğünü, D 'nin damlacık boyutunu temsil ettiği 4.1'deki formüle göre 3D ada oluşumu için $z/D > 1$ olması beklenmektedir.

$$R(t) \sim t^{z/D} \quad (4.1)$$

Çalışmamızda z/D oranı Al_2O_3 ve GaN alttaş kullanımında sırasıyla 0,1525 ve 0,096 bulunmuştur. Bu sonuçlar doğrultusunda q_{max} değerlerindeki değişimin özellikle nitridasyonla birlikte çok daha az olduğu, sistemin daha kararlı bir yapı haline geldiği söylenilebilir.

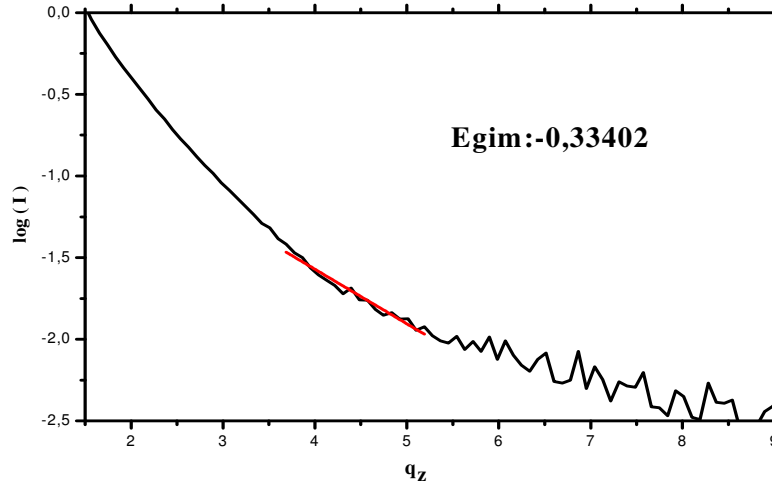
GISAXS grafiklerinden yaptığımız analizlerde her iki sistem içinde 3 boyutlu bir oluşum gözlemlememize karşın, FM'ın sunduğu öneri doğrultusunda yapılan hesaplama bu sonucu destekler nitelikte çıkmamaktadır. Bunun sebebini ise ilerleyen

sayfalarda büyütme sonrası yapılan TEM ve AFM görüntülerinin incelenmesinde anlaşılacaktır.

Oluşan InN nano parçacıkların yükseklikleri hakkında bilgi edinmek için ise, Guinier yaklaşımı kullanılarak elde edilen GISAXS ölçümleri analiz edilmiştir. Guinier yaklaşımına göre denklem 4.2’de belirtildiği gibi, saçılım şiddeti ve q_z dalga vektörü

$$I(q) \sim \exp(-R^2 q^2) \quad 4.2$$

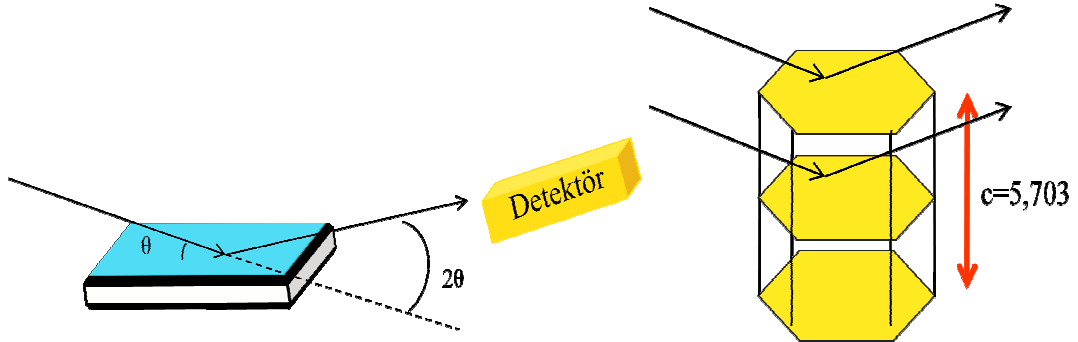
denklemleri ile birbirleriyle ilişkilidir [66]. Burada R, oluşan yapıların yaklaşık olarak boyutunu veren atalet yarıçapıdır. Bundan dolayı Şekil 4.8’de çizilen $\log(I)$ ’nın q_z ’ye göre grafiğinin eğiminden nano parçacıkların yaklaşık yükseklikleri tahmin edilebilir. Yapılan hesaplamalar sonucu sistemimizdeki nano parçacıkların yükseklikleri 2nm civarında bulunmuştur.



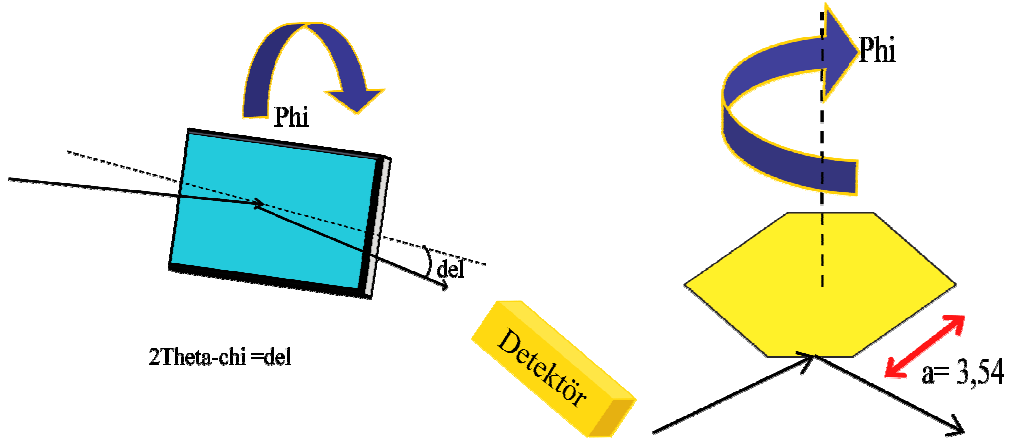
Şekil 4.8 GISAXS ölçümlerinden elde edilen Guinier grafiği.

4.3.1.3 Büyütme sonrası XRD çalışmaları

InN nano parçacık büyütme çalışması esnasında yapılan gerçek zamanlı analizlerin haricinde büyütme sonrası yapısal karakterizasyonun incelenmesi için kullanılan x-ışını kırınımı (XRD) “out of plane” ve “in plane” tarama geometrileri sırasıyla Al_2O_3 ve GaN alttaş için Şekil 4.9 ve Şekil 4.10’daki gibidir.



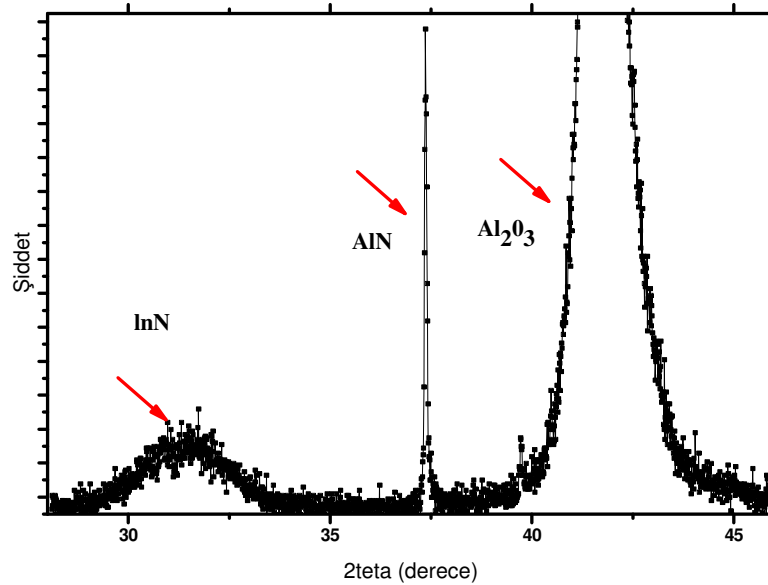
Şekil.4.9 “Out of plane” XRD analiz geometrisi (θ - 2θ taraması)



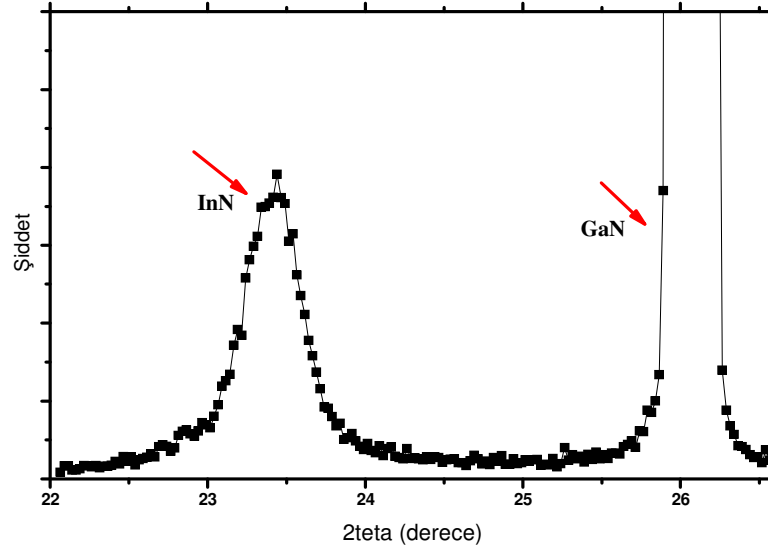
Şekil.4.10 “In plane” XRD analiz geometrisi (Phi-del taraması)

Grafikler üzerine eklenen oklarla elde ettiğimiz tepelerin hangi yapılara ait olduğu işaretlenmiştir. Şekil 4.11’de belirtildiği gibi Al_2O_3 üzerine yapılan büyütmede “out of plane” incelemesi yapılan örnekte, en sağda tek kristal olan safir alttaştan gelen keskin bir tepe ve doğrusal olmayan fit (voigt) işlemi ile maksimumum noktalarını bularak konumuna göre yüzeyde oluşmasını beklediğimiz InN ve AlN tepeleri bulunmaktadır. Şekil 4.12’de “in plane” incelenmesinde ise aynı şekilde alttaştan gelen yüksek şiddet maksimumuna sahip bir GaN tepesi ve yanında safir alttaş kullanılan sistemden daha dar bir FWHM değerine sahip olan InN tepesi bulunmaktadır.

Al_2O_3 alttaş kullanılarak yapılan InN nano parçacık oluşturma işlemlerinde yapılan büyütme çalışmaları genelde, öncelikle safirin nitridasyonu ve daha sonra In ve nitrojen plazma kaynağının birlikte gönderimi şeklinde yapılmaktadır. Bu şekilde sıralamaya sahip büyütme işlemlerinde yüzeyde AlN nano parçacıkları görmek için gerekli nitridasyon süresi yaklaşık olarak 1 saat olarak belirtilmiştir. Ancak sistemimizde Al_2O_3 üzerine yapılan büyütme işleminde, daha önce yapılan çalışmalardan farklı olarak, örneğe indiyum gönderimi işleminden sonra yapılan 140 saniyelik nitridasyon AlN nano parçacıkları XRD sisteminde görmek için yeterli olmuştur. Yani yüzeyde N^+ gönderiminden önce oluşturulan indiyum damlacıkları ve indiyum atomlarının, nitridasyon sırasında yüzey aktif madde gibi davranmış ve süreci hızlandırmıştır.

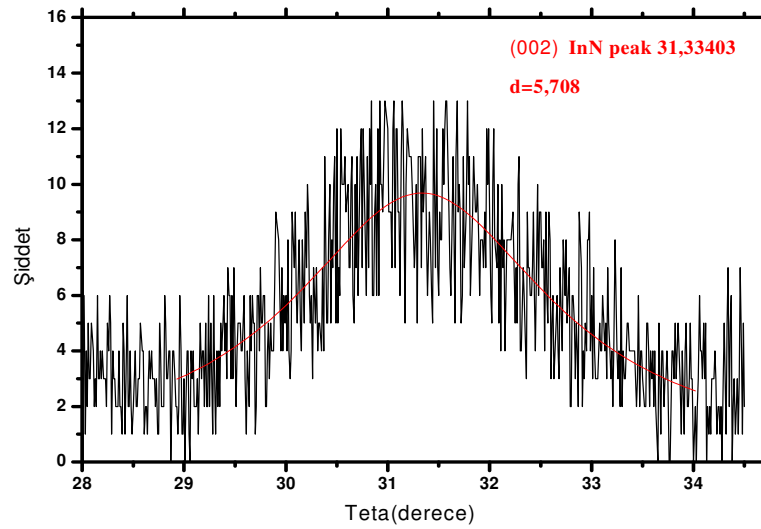


Şekil 4.11 Al_2O_3 alttaş üzerine yapılan büyütme işlemini takiben alınan, wurtzite InN nano parçacığın (002) dış düzlem tepesinin oluşumunu gösteren XRD verisi.

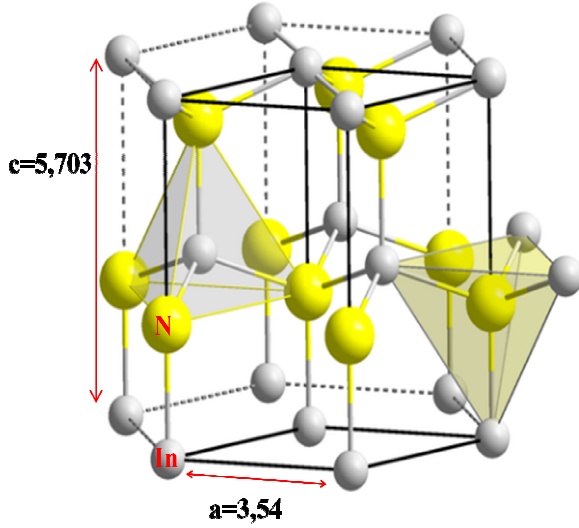


Şekil 4.12 GaN alttaş üzerine yapılan büyütme işlemi takiben alınan, wurtzite InN nano parçacığın (100) iç düzlem tepesinin oluşumunu gösteren XRD verisi.

Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de yapılan $\theta-2\theta$ taramasında gözlemlenen InN tepelerinin bulunduğu aralığa odaklanarak yüzeyde oluşan InN parçacıklarının kristal yapıları ile daha detaylı bilgi edinmek amacı ile sırası ile Şekil 4.13 ve Şekil 4.15’de daha dar açıda tarama gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.13, Al_2O_3 üzerine büyütülen sistemde analiz edilen InN tepesinin, kırmızı çizgi ile belirtilmiş doğrusal olmayan Voigt fiti ile elde edilen şiddet maksimumu 31,33 dereceye denk gelmekte ve tepe yüksekliğinin yarı genişliği (FWHM), 3,09309 olmaktadır.



Şekil 4.13 (0002) InN tepesini incelemek için alınan dar açı XRD verisi.



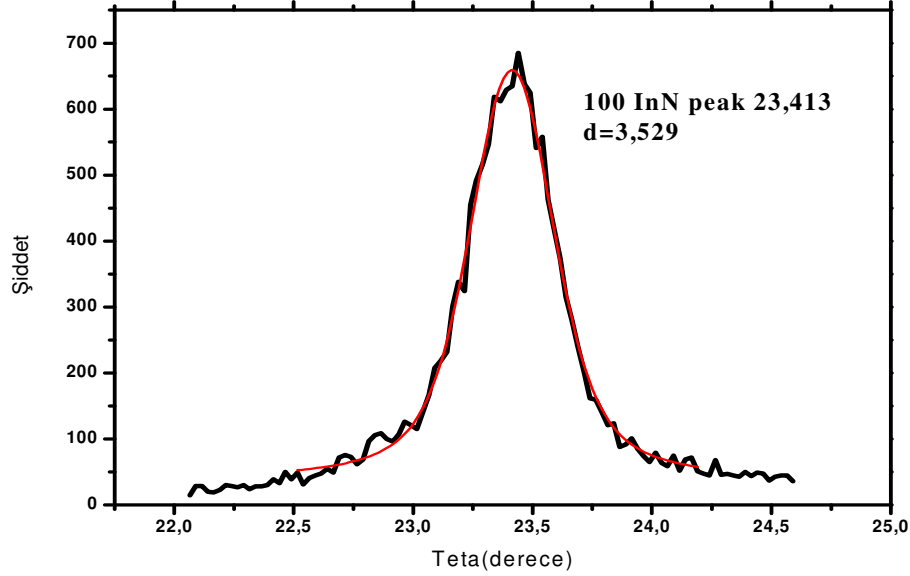
$$2d \sin \theta = n\lambda \quad 4.2$$

$$d = \left[\frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \right]^{-1/2} \quad 4.3$$

Şekil 4.14 InN yarıiletken maddenin kristal yapısı.

Bu bilgiler ışığında, θ gelen ve saçılan dalga arasındaki açı, d düzlemler arasındaki mesafe, λ gelen ışığın dalga boyu, a ve c örgü sabitleri h , k , l Miller indisleri olmak üzere 4.2 ve 4.3'deki denklemler yardımı ile dış düzlemde c parametresi $5,708 \text{ \AA}$ olan InN (0002) tepesinin oluştuğunu söyleyebiliriz. Bulduğumuz bu değer wurtzite kristal yapıda InN'in c uzunluğu olan $5,7034 \text{ \AA}$ ile arasındaki küçük fark, büyütme esnasında sistemde çok az stres olduğu gerçeğini ortaya koymaktadır.

GaN alltaş kullanılan sistemin in plane $\theta-2\theta$ taramasında gözlemlediğimiz InN tepesinin bulunduğu çevrede dar açı taraması yaparak elde ettiğimiz tepenin Voigt fit ederek bulduğumuz maksimum noktası $23,413^\circ$ ve FWHM değeri $0,3$ bulunmuştur. Elde edilen bu bilgiler 4.2 ve 4.3 bağıntılarında kullanılarak Şekil 4.15'de gözlemlediğimiz tepenin wurtzite InN yapısının (100) düzleminden geldiği ve düzlemler arası mesafenin $3,529 \text{ \AA}$ olduğu hesaplanmıştır. Bu değer ise gerçek InN yapının iç düzlem mesafesi olan 3.54 \AA 'a oldukça yakın bir değerdir.

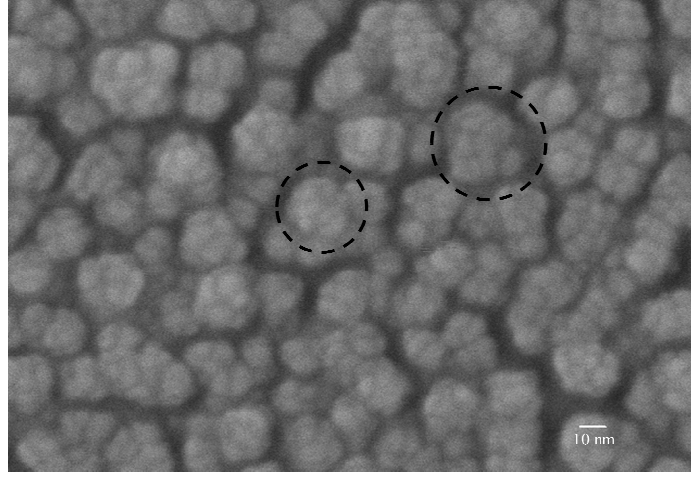


Şekil 4.15 GaN alttaş üzerine yapılan büyütme işlemini takiben sadece (100) InN tepesini incelemek için alınan dar açı XRD verisi.

4.3.1.4 Büyütme sonrası mikroskopi çalışmaları

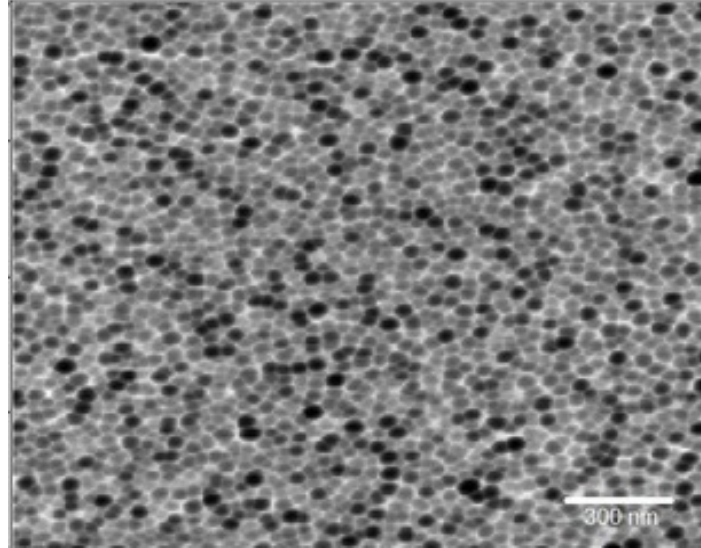
Gerçek zamanlı olarak analizler ve sonrasında yapılan yapısal karakterizasyon çalışmalarının sonucunda ispat ettiğimiz InN nano parçacıklar, görüntüleme yöntemleri olan atomik kuvvet mikroskobu (AFM), tarayıcı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile incelenmeye devam edilmiştir.

Altaş olarak Al_2O_3 kullandığımız ve XRD analizlerinde InN nano parçacıklar ile birlikte AlN oluşumuyla karşılaştığımız sistemimizin SEM görüntüsüne Şekil 4.16'de yer verilmiştir. SEM görüntüsü üzerinde işaretlendiği gibi büyük ve küçük InN nano parçacık oluşumları açıkça gözükmektedir. Bu büyüklü küçüklü yapıların boyutları x ve y eksenleri için farklı değerlere sahip yani tam bir küre şeklinde değil disk şeklindedir. Analiz sonucu yapılan ölçümlerde büyük parçacıkların x-ekseni boyunca yaklaşık 20 nm genişliğe sahip olurken, y-ekseni değerleri 27 nm'dir. Küçük nano parçacıkların ise x ve y-ekseni boyunca genişlikleri sırası ile yaklaşık olarak 16 ve 20 nm'dir. Şekil 2.16'de daha koyu renk olarak gördüğümüz damlacıklar arası mesafeler ise 6 ile 12 nm arasında değişmektedir.



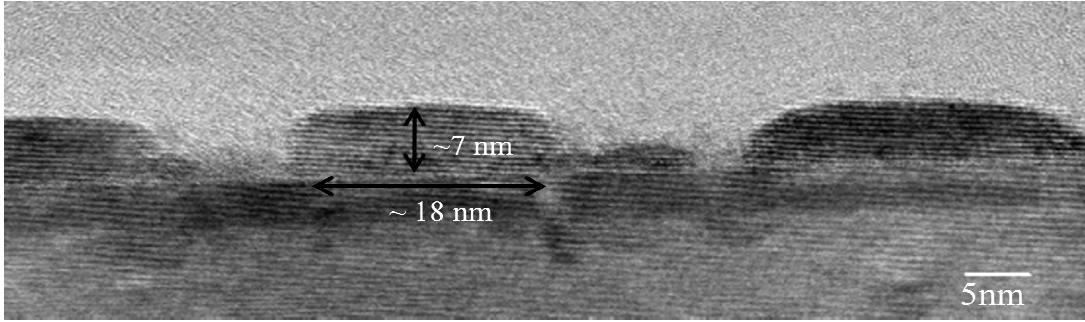
Şekil 4.16 Al_2O_3 alttaş kullanılarak oluşturulan InN nano parçacıkların SEM görüntüleri.

GaN alttaş üzerine büyütülen InN nano parçacıkları görüntülemek amacı ile öncelikle AFM analizi yapılmıştır. Şekil 4.17'den anlaşılacağı gibi sistem belirtmiş olduğumuz gibi damlacıkların birleşerek oluşturdukları tamamen küresel yapıda olmayan InN parçacıklar ve birleşmeye katılmamış aralarda bulunan daha küçük parçacıklar olmak üzere iki modelli bir büyüme göstermektedir.



Şekil 4.17 GaN örnek üzerine oluşan InN nano parçacıkların büyüklük dağılımlarını görebildiğimiz 2x2 mikron AFM görüntüleri.

Şekil 4.18’de ise InN parçacıkların boyutları ve şekilleri hakkında daha detaylı bilgi edinmemizi sağlayan TEM görüntüleri bulunmaktadır. Dikey kesit alınan TEM görüntüleri de AFM sonuçlarını ve çalışmamız sırasında nano parçacıkların büyüme kinetiği hakkındaki yorumlarımızı destekler niteliktedir. Çünkü yüksek çözünürlüklü ara kesit TEM görüntülerinde GaN alttaş üzerindeki büyük ve küçük InN nano parçacıkların varlığı açıkça görülmektedir. Bununla beraber alttaşın üzerinde disk yapılı InN nano parçacıklar oluşmadan büyümenin ilk evresinde oluşan ıslak (wetting) tabaka sistemimizde Stranski-Krastanov büyüme modunun hüküm sürdüğünün kanıtı olarak gösterilebilir. Ayrıca Şekil 4.18’de oluşan büyük InN nano parçacığın yüksekliğinin yaklaşık olarak 7 nm genişliğinin ise 18 nm olduğunu söyleyebilir.



Şekil 4.18 GaN örnek üzerine oluşan ıslak tabaka ve wurtzite InN nano parçacıkların yüksek çözünürlüklü dikey kesit TEM görüntüsü.

GISAXS verilerinden 15-20 nm olarak belirlediğimiz InN nano parçacıklar aralarındaki mesafe, TEM görüntüsünde yaklaşık olarak 16 nm olarak hesaplanmıştır. Yani farklı yöntemlerle yaptığımız analizlerin sonuçları birbirlerini doğrular nitelikte çıkmıştır.

FM modelinde öne sürülen 2 boyutlu düzlem üzerine büyüyen 3 boyutlu yapıların sağlaması gereken $z/D > 1$ oranına uyum beklediğimiz sistemde power fit ile $z/D \approx 0,09$ oranını bulduğumuzu daha önce belirtmiştik. Sadece 3 boyutlu küresel oluşumlar ile uyum sağlayan FM modelinin sistemimize uyum sağlamayışının sebebi, net bir şekilde TEM, SEM ve AFM görüntülerinden anlaşıldığı üzere yapılarımızın disk şeklinde büyümüş olmasıdır.

4.4 Sonuç

Özellikle 500 °C 'yi aşınca termal bozunuma uğrayan ve büyütülmesi için düşük sıcaklıkların gerekli olduğu kaliteli InN oluşumları için, düşük sıcaklıkla yapılan büyütmenin sadece yüksek vakum ortamı (UHV) ile birleştirildiğinde uygulanabilir olduğu bilinmektedir. InN parçacıkların büyütülmesi için uygun olan böyle bir sistemin ise MBE tekniği kullanılarak oluşturulabileceği anlaşılmıştır.

Bu çalışmamızda, plazma destekli MBE yöntemi ile Al₂O₃ ve GaN alttaş üzerine InN nano parçacıkları büyütülebileceğini gösterdik. 300 °C 'deki Al₂O₃ ve GaN alttaş üzerinde 800 °C 'deki efüzyon hücrelerinden gönderilen indiyum, kendiliğinden meydana gelmiş nano boyuttaki In damlacıklar halini almıştır. Deney boyunca büyütme ile eş (gerçek) zamanlı olarak alınan GISAXS desenlerinden elde edilen veriler FM modeline göre,3D küresel oluşumların sağlaması gereken $z/D > 1$ koşulu ile uyuşmamasına rağmen, büyütme sonrası TEM,AFM görüntüleri, FM tarafından homojen olarak bir araya gelen yapıların kinetiği için önerilen teorik çalışmalarla uyum içindedir. Yani sistem çoklu dağılım gösteren küçük damlacıkların oluşturduğu arka plan üzerinde, damlacıkların bir araya gelmesi ve büyümesi ile tek modlu dağılım gösteren büyük damlalardan oluşan yapı sergilemektedir. Aynı zamanda yapılan XRD çalışmaları ile elde edilen InN nano parçacıkların kristalitesinin GaN üzerine yapılan büyütmede, yapıların örgü parametrelerinin birbirlerine daha uyumlu olmasından dolayı, daha yüksek olduğu anlaşılmıştır.

Sonuç olarak karmaşık ve zor bir süreç içeren çeşitli litografi yöntemleri ile oluşturulan ve düşük sıcaklıklarda bozunmaya başladığı için özel koşullara ihtiyaç duyan InN nano parçacıkların, MBE tekniği ile kendiliğinden oluşan In nano damlacıkların son basamakta kullanılan plazma kaynağı ile oluşumu sağlanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] L. P. Williams, Biography in Dictionary of Scientific Biography (New York 1970-1990).
- [2] Encyclopædia Britannica. 2008. Encyclopædia Britannica Online. 2008Nobel Organization citation, (1956).
- [3] G. E. Moore, "Cramming more components onto integrated circuits," Electronics magazine, **38**, 114, (1965).
- [4] A.G. Bhuiyan, A. Hashimoto, A. Yamamoto, J. Appl. Phys. **94**, 2779, (2003).
- [5] R. Fremunt, V. Malina, O. Prochazkova, K. Starosta, Slabop. Obz. **38**, 309, (1977).
- [6] J. Misek, F. Srobar, Electrotech. Casopis **30**, 690, (1979).
- [7] R.F. Davis, The Physics and Chemistry of Carbides, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, **653**, (1990).
- [8] S. Strite, H. Morkoc, J. Vac. Sci. Technol. B **10**, 1237, (1992).
- [9] T.L. Tansley, R.J. Egan, Phys. Rev. B **45**, 10942, (1992).
- [10] T.L. Tansley, R.J. Egan, Physica B **185**, 190, (1993).
- [11] T.L. Tansley, EMIS Data Reviews, Publ. Inspec., London, **35**, (1994)
- [12] S. Porowski, I. Grzegory, EMIS Data Reviews, Publ. Inspec., London, **82**, 1994.
- [13] W.A. Bryden, T.J. Kistenmacher, EMIS Data Reviews, Publ. Inspec., London, **117**, 1994.
- [14] W.R.L. Lambrecht, B. Segall, EMIS Data Reviews, Publ. Inspec., London, **151**, 1994.
- [15] D. Jenkins, EMIS Data Reviews, Publ. Inspec., London, **159**, 1994.
- [16] J.A. Miragliotta, EMIS Data Reviews, Publ. Inspec., London, **195**, 1994.
- [17] M. Leroux, B. Gil, Gallium Nitride and Related Semiconductors, Publ. INSPEC, London, **117**, 1999 .
- [18] C. Wetzel, I. Akasaki, Raman Gallium Nitride and Related Semiconductors, Publ. INSPEC, London, **121**, 1999.
- [19] T.L. Tansley, E.M. Goldys, Gallium Nitride and Related Semiconductors, Publ. INSPEC, London, **123**, 1999.
- [20] T.L. Tansley, E.M. Goldys, Gallium Nitride and Related Semiconductors, Publ. INSPEC, London, **129**, 1999.
- [21] I. Grzegory, S. Porowski Gallium Nitride and Related Semiconductors, Publ.INSPEC, London, **359**, 1999.

- [22] A.T. Ping, I. Adesida, Gallium Nitride and Related Semiconductors, Publ. INSPEC, London, **475**, 1999.
- [23] R. Juza and H. Hahn, Anorg. Allgem. Chem., **234**, 282, (1938).
- [24] H. P. Maruska and J. J. Tietjen, Appl. Phys. Lett., **15**, 327, 1969.
- [25] T.L. Tansley, C.P. Foley, J. Appl. Phys. **59**,3241, (1986).
- [26] K. L. Westra, R. P. W. Lawson, and M. J. Brett, J. Vac. Sci. Technol. A, **6**, 1730, (1988).
- [27] J. K. Kubota, Y. Kobayashi, and K. Fujimoto, J. Appl. Phys., **66**, 2984, 1989.
- [28] T. Inushima, V.V.Mamutin, V.A. Vekshin, S.V. Ivanov, T. Sakon, M. Motokawa, S. Ohoya, J. Cryst. Growth, **481**, 227–228, (2001).
- [29] V.Yu Davydov, A.A. Klochikhin, R.P. Seisyan, V.V. Emtsev, S.V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmuller, H. Harima, A.V. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova, J. Graul, Phys. Status Solidi R1, 229, (2002).
- [30] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, Y. Saito, and Y. Nanishi, Appl. Phys. Lett., **80**, 3967, 2002.
- [31] T. Matsuoka, H. Okamoto, M. Nakao, H. Harima, and E. Kurimoto, “Appl. Phys. Lett., **81**, 1246, 2002.
- [32] X. Wang, A. Yoshikawa, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. **42**, 48/49 (2004).
- [33] H. Lu, W.J. Schaff, J. Hwang, H. Wu, G. Koley, L.F. Eastman LF, Appl. Phys. Lett. **79**, 1489, (2001).
- [34] Y. Nanishi, Y. Saito, T. Yamaguchi, Jap. J. Appl. Phys. **42**, 2549, (2003).
- [35] Y.F. Ng, Y.G. Cao, M.H. Xie, X.L. Wang, S.Y. Tong, Appl. Phys. Lett. **81**, 3960, (2002).
- [36] C. Nörenberg, R.A. Oliver, M.G. Martin, L. Allers, M.R. Castell, G.A.D. Briggs, Phys. Stat. Sol. (A) **536**, 194, (2002).
- [37] Y.G. Cao, M.H. Xie, Y. Liu, Y.F. Ng, H.S. Wu, S.Y. Tong, Appl.Phys. Lett. **83**, 5157, (2003).
- [38] O. Briot, B. Maleyre, S. Ruffenach, Appl. Phys. Lett. **83**, 2919, (2003).
- [39] A. Yoshikawa, N. Hashimoto, N. Kikukawa, S.B. Che, Y. Ishitani, Appl. Phys. Lett. **86**, 153115, (2005)
- [40] E. Dimakis, E. Illiopoulos, K. Tsagarki, A. Georgakilas, Appl. Phys. Lett. **86**, 133104, (2005).

- [41] B. Liu, T. Kitajima, D. Chen, S.R. Leone, J. Vac. Sci. Technol. A **23**, 304, (2005).
- [42] S. Ruffenach, B. Maleyre, O. Briot, B. Gil, Phys. Stat. Sol. (C) **2**, 826, (2005).
- [43] C.-H. Shen, H.-W. Lin, H.-M. Lee, C.-L. Wu, J.-T. Hsu, S. Gwo, Thin Solid Films **79**, 494, (2006).
- [44] C. Nörenberg, M.G. Martin, R.A. Oliver, M.R. Castell, G.A.D. Briggs, J. Phys. D **35**, 615, (2002).
- [45] J.G. Lozano, A.M. Sanchez, R. Garcia, D. Gonzalez, D. Araujo, S. Ruffenach, O. Briot, Appl. Phys. Lett. **87**, 263104, (2005).
- [46] R. Fornari, L. Sorba Crystal growth of materials for energy production and energy-saving applications, (2001).
- [47] B A Joyce, Phys Educ, 16, (1981)
- [48] G. Biasiol and L. Sorba, Edizioni ETS, Pisa, (2001)
- [49] Bruce A. Joyce, Tim B. Joyce, Journal of Crystal Growth, **264**, 605–619, (2004)
- [50] Fernando Rinaldi, Optoelectronics Department, University of Ulm, (Annual Report 2002)
- [51] “The working principles and the instrumentation of the BESSY synchrotron radiation facility” Brochure, Berliner Electronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotron Strahlung m.b. H (BESSY), Berlin, (2004).
- [52] W.L. Bragg, "The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal", Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, **17**, 43–57, (1913).
- [53] N. Bohr, Philos. Mag. **26**, 1, (1913).
- [54] N. Bohr, Philos. Mag. **26**, 476, (1913).
- [55] J. Daillant, , A. Gibaud, (Eds.), X-ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications, Lect. Notes Phys. **770**, DOI 10.1007/978-3-540-88588-7, (2009).
- [56] R.W. James, The optical of the diffraction of X-rays. London: Bell, (1965).
- [57] P. Müller-Buschbaum Technical University München, Physik Department LS E13, James-Franck-Str.1, 85747 Garching, Germany.
- [58] Joanne R. Levine, J. B Cohen, Y. W. Chung and P. Georgopoulos, J. Appl. Cryst. **22**, 528-532, (1989)
- [59] G. Renaud et al. , Science **300**, 1416, (2003).

- [60] G.Renaund, R.Lazzari, F. Leroy, Surface Science Reports **64**, (2009).
- [61] D. W. Kisker, G. B. Sephenson, J. Tersoff, P.H. Fuoss and S. Brennan, Journal of Crystal Growth **163**, 54, (1996)
- [62] F. C. Frank and J. H. van der Merve, Proc. Rec. Soc. London, Ser. A **198**, 205 (1949)
- [63] M. Wolmer and A. Weber, Z. Phys. Chem. **119**, 277 (1926)
- [64] I. N. Stranski and L. von Krastanov, Akad. Wiss. Let. Mainz. Math.-Natur. Kl. Iib, **146**, (1939)
- [65] F. Family and P. Meakin, Physics Review A **40**, 3836 (1989)
- [66] Peter Hammer, Miriam S. Tokumoto, Celso V. Santilli, Sandra H. Pulcinelli, Aldo F. Craievich, and A. Smith, Journal of Applied Crystallography **36**, 435 (2003)

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında İstanbul'un Göztepe ilçesinde doğdu. Küçükyalı Merkez İlköğretim Okulu'nda ilköğretim, Muhsine Zeynep İlköğretim Okulu'nda ortaöğretim ve Habire Yahşi Süper Lisesi'nde lise eğitimini tamamladı. Lisans eğitimini 2008 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde tamamladıktan sonra 2009 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü (GYTE) Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nde yüksek lisansa başladı.