

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ

MOS (METAL-OKSİT-YARIİLETKEN) KAPASİTÖRLERDE KAPASİTANS  
ÖLÇÜMLERİ

Nebi Mustafa GÜMÜŞ

KIRIKKALE

HAZİRAN 2013

**Fizik Anabilim Dalında** Nebi Mustafa GÜMÜŞ tarafından hazırlanan MOS (Metal-Oksit-Yarıiletken) Kapasitörlerde Kapasitans Ölçümleri adlı Yüksek Lisans Tezinin Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Saffet NEZİR  
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumu ve tezin **Yüksek Lisans Tezi** olarak bütün gereklilikleri yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Sedat AĞAN  
Danışman

Jüri Üyeleri

Başkan : Yrd. Doç. Dr. Mustafa YÜKSEL

Üye (Danışman) : Prof. Dr. Sedat AĞAN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Erdem YAŞAR

06/06/2013

Bu tez ile Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onaylamıştır

Doç. Dr. Erdem Kamil YILDIRIM

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## ÖZET

### MOS (METAL-OKSİT-YARIİLETKEN) KAPASİTÖRLERDE KAPASİTANS ÖLÇÜMLERİ

GÜMÜŞ, Nebi Mustafa

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans tezi

Danışman: Prof. Dr. Sedat AĞAN

Haziran 2013, 63 sayfa

Bu çalışmada, nano teknolojik uygulamalarda birçok araştırmacının dikkatlerini üzerine çekmeyi başaran, nano boyutlarda hafızalı malzeme üretimi amaçlandı. Bu doğrultuda, Plazma Destekli Kimyasal Buharlaştırma Tekniği (PECVD) yardımı ile ince filmler büyütüldü. Büyütülen bu filmler, daha sonra nanokristallerin oluşabilmesi için farklı sürelerde ısı tavlama işlemine tabi tutuldu. Silisyum oksit ( $\text{SiO}_2$ ) film içerisinde tavlama sonucu oluşan Ge nanokristallerin yapısal ve optiksel özellikleri; HRTEM, Raman ve Fotoluminesans teknikleri yardımıyla incelendi. Ge nanokristal içeren  $\text{SiO}_2$  ince filmler  $\text{GeH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$  ve  $\text{N}_2\text{O}$  gazlarının farklı akış oranları kullanılarak plazma ortamında büyütüldü. Raman ve TEM spektroskopisi yardımı ile farklı gaz akış oranlarında büyütülmüş filmlerde ve farklı sürelerdeki tavlamalarda Ge nanokristallerin oluşturulabileceği görüldü. Oluşturulan bu nanokristallerin boyutlarının gaz akış oranı ile tavlama süresine bağlı olduğu görüldü. Ayrıca  $\text{SiO}_2$  film içerisinde tavlama sonucu oluşan nanokristallerinin optiksel özelliklerine ilişkin olarak fotoışıma ölçümleri alındı. Elde edilen tüm bu sonuçlar, literatürle karşılaştırıldı ve uyum içerisinde olduğu görüldü. Ayrıca, yeni sonuç ve bilgilerle literatüre katkı sağlandı.

**Anahtar kelimeler:** Ge Nanokristal, C-V, TEM, XRD, SEM, PECVD,

Fotoluminesans, Raman Spektroskopisi

## ABSTRACT

### CAPACITANCE MEASUREMENTS OF MOS CAPACITORS

GÜMÜŞ, Nebi Mustafa

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics, MS. Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Sedat AĞAN

June 2013, 63 pages

In this study, we have proposed to produce nano size memory materials which are promised for nano technological applications by many scientists. In this aim, thin films have been grown using by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD). After that, grown these films have been annealed to form nanocrystals inside the matrix for different temperature ranges. As a result of annealing in the SiO<sub>2</sub> film structural and optical properties of Ge nanocrystals; HRTEM, Raman and Photoluminescence techniques were covered. SiO<sub>2</sub> thin films with Ge nanocrystals have been grown GeH<sub>4</sub>, SiH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O gases different flow rates using plasma chamber. Ge nanocrystals formations have been observed depends on annealing time and various gas flow rates by Raman and TEM. The results show that nanocrystals sizes depends on annealing time, temperature and flow rates, clearly. Moreover, optical properties have been searched for these nanocrystals using by Photoluminescence (PL). The results were presented in these thesis, have been showed good agreement with literature. Also, our results and informations have been contributed to the literature

**Keywords:** Ge Nanocrystal, C-V, TEM, XRD, SEM, PECVD, Photoluminescence,  
Raman Spectroscopy

## TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca ilminden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleriyle örnek edindiğim, yanında çalışmaktan onur duyduğum, tanıdığım ilk günden beri her konuda desteklerini esirgemeyen, hocadan öte babam gibi gördüğüm hakkını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim danışman hocam

Sayın Prof. Dr. Sedat AĞAN 'a

Hayatımın her safhasında her zaman bana güvenen ve yapabileceğime inanan, maddi manevi desteğini hiç eksik etmeyen bugünlere gelmemdeki en büyük pay sahibi abim Yakup GÜMÜŞ' e

Tezimin yazımı sırasında her daim yardımcı olan Alim BOZER'e

Tez yazımım sırasında yardımlarıyla işimi kolaylaştıran Sayın Yrd. Doç.Dr. Erkan DEMİRBAŞ'a

Tez çalışmalarımı destekleyerek bana maddi olanak sağlayan, TÜBÜTAK 1001 109T129 nolu projeye

Son olarak birçok konuda olduğu gibi, tezimi hazırlamam esnasında da maddi ve manevi konularda yardımlarını esirgemeyen AİLEM 'e

TEŞEKKÜRLERİMLE.....

Nebi Mustafa GÜMÜŞ

# İÇİNDEKİLER DİZİNİ

## Sayfa

ÖZET .....	ii
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	viii
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Genel Bakış.....	1
1.1.1. Yarıiletken, İletken ve Yalıtkan.....	1
1.1.1.1. İletken .....	1
1.1.1.2. Yalıtkan .....	1
1.1.1.3. Yarıiletken .....	2
1.1.2. Enerji Bandı .....	2
1.1.3. Silisyum ve Germanyum .....	3
1.1.4. Kovalent Bağ .....	3
1.1.5. Yarıiletkenlerde İletkenlik .....	4
1.1.5.1. Elektronlar ve Boşluklarda İletkenlik .....	5
1.1.5.2. Elektron ve Delik (Hole) Akımı .....	6
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	7
2.1. Ge ve Si Kuantum Noktaları –Nanokristalleri.....	7
2.1.1. Nanokristal Oluşum Teorileri .....	11
2.1.1.1. Klasik Çekirdeklenme Teorisi.....	12
2.1.1.2. Ostwald Topaklanması.....	13
2.1.1.3. SiO <sub>2</sub> Matris İçerisinde Ge Nanokristal Elde Edilmesi.....	14
2.2. Tavlama Fırını.....	16
2.2.1. Deneysel Düzenek.....	17
2.2.1.1. Azot Fırını .....	17
2.3. Örneklerin Hazırlanması .....	18
2.3.1. Plazma Destekli Kimyasal Buharlaştırma (PECVD) Sistemi .....	18
2.3.2. Üretim Basamakları .....	24

2.4.	Ölçüm Teknikleri .....	25
2.4.1.	Raman Spektroskopisi.....	25
2.4.1.1.	Raman Spektroskopisi Deney Düzeneği .....	27
2.4.1.2.	Monokromatör .....	29
2.5.	Fotoluminesans.....	29
2.5.1.	Işıma Mekanizmaları.....	30
2.5.2.	Asal Lüminesans .....	32
2.5.3.	Asal Olmayan Lüminesans .....	33
2.6.	X-Işını Dağılımı Spektroskopisi (EDAX) .....	33
2.7.	X-Işını Kırınımı Spektroskopisi (XRD) .....	33
2.8.	Elektriksel Karakterizasyon Ölçümleri.....	34
2.9.	Geçirgen Elektron Mikroskobu (TEM).....	34
3.	SONUÇLAR .....	39
3.1.	Raman Sonuç Grafikleri.....	39
3.2.	Fotoluminesans Grafikleri .....	43
3.3.	X Işını Grafikleri (EDAX) .....	48
3.4.	XRD (X- Işınları Kırınımı) Analizleri .....	51
3.5.	C-V (KAPASİTANS –VOLTAJ) Grafikleri .....	52
3.6.	TEM Görüntüleri .....	55
4.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	58

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2. 1. Bazı yarıiletken malzemeler için hesaplanmış eksiton Bohr yarıçapı ve.....	10
Çizelge 2. 2. Örneklerin PECVD parametreleri.....	23
Çizelge 2. 3. Stokes, Rayleigh ve Stokes olmayan saçılmalar için enerji seviyeleri ve .....	26
Çizelge 2. 4. Jobin Yvon (JY) U1000 marka monokromatörün teknik özellikleri .....	29
Çizelge 3. 1. Elementlerin yapıdaki oranları.....	50

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Üç farklı materyal için enerji diyagramı.....	2
Şekil 1.2. Silisyum ve Germanyum atomları.....	3
Şekil 1.3. 5 Saf silisyum kristalin kovalent bağları.....	4
Şekil 1.4. Durgun silisyum kristalinin enerji band diyagramı .....	4
Şekil 1.5. .a ve b. Hareketli bir silisyum atomunda bir elektron boşluğunun .....	5
Şekil 1.6. Serbest elektronların sıcaklık oluşturması ile meydana gelen hareket .....	6
Şekil 2. 1. Yarıiletkenlerde bant geçişleri a) Direkt bant geçişi b) Dolaylı bant geçişi .....	7
Şekil 2. 2. Yarıiletken malzemelerde enerji bant diyagramının a) Hacimsel yapıdaki .....	8
Şekil 2. 3. Ge ve Si kuantum noktalarında nanokristal çapına bağlı eksiton enerjisinin .....	9
Şekil 2. 4. Sistemin toplam serbest enerjisinin nanokristalin yarıçapına bağlı .....	12
Şekil 2. 5. Küçük kristallerin yüzey alanının hacmine oranı, büyüklerinkine göre .....	14
Şekil 2. 6. PECVD yöntemiyle büyütülen ince filmlerin tavlama işlemi kullanılan azot fırınının şematik gösterimi .....	17
Şekil 2. 7. PECVD sisteminin temsili gösterimi .....	22
Şekil 2. 8. Hazırlanan örneklerin yapısı .....	22
Şekil 2. 9. Örneklerin üretim basamakları .....	24
Şekil 2. 10. Raman spektroskopisi ölçüm işlemlerinin gerçekleştirildiği deneysel .....	28
Şekil 2.11. Dolaysız bant aralığına sahip bir n-tipi yarıiletkenin bant yapısı ve.....	31
Şekil 2.12. Eksitonik Etkinin Gösterimi .....	32
Şekil 2.13. TEM de görüntü oluşumu.....	35
Şekil 2.14. JEOL 300 keV TEM in genel yapısı (Kırıkkale Üniversitesi Araştırma .....	36
Şekil 3. 1. 900 °C' de 90 sccm 60 dk tavlama işlemi yapılmış örneğin Raman grafiği.....	40
Şekil 3.2. 900 °C' de 120 sccm 60 dk tavlama işlemi yapılmış örneğin Raman grafiği.....	41
Şekil 3.3 . 900 °C' de 150 sccm 60 dk tavlama işlemi yapılmış örneğin Raman grafiği.....	42
Şekil 3.4. Farklı parametrelerde büyütülen tavlama işlemi yapılmamış örnekleri PL(dalga boyuna bağlı foto ışınım) grafikleri .....	43
Şekil 3.5. 500 °C de 1 saat tavlama işlemi yapılmış örneklerin PL grafikleri .....	44
Şekil 3.6. 700°C de 1 saat tavlama işlemi yapılmış örneklerin PL grafikleri .....	45
Şekil 3.7. 900°C de 1 saat tavlama işlemi yapılmış örneklerin PL grafikleri .....	46
Şekil 3.8. D=0.66 °C örneğinin farklı sıcaklıklarda tavlama işlemi yapılmış elde edilen PL .....	47
Şekil 3.9. D=2 örneğinin farklı sıcaklıklarda tavlama işlemi yapılmış elde edilen FL grafiği .....	48
Şekil 3.10. 900 °C de 150 sccm gaz akışıyla 60 dk tavlama işlemi yapılmış tek katlı örneğin EDAX'ı .....	49
Şekil 3.11. 900 °C de 150 sccm gaz akışıyla 60 dk tavlama işlemi yapılmış üç katlı örneğin EDAX'ı.....	49
Şekil 3.12. 900 °C de 150 sccm gaz akışıyla 60 dk tavlama işlemi yapılmış beş katlı örneğin EDAX'ı .....	50
Şekil 3.13. 900 °C de 60 dk tavlama işlemi yapılmış, 90, 120 ve 150 sccm gaz akışlı numunelerin.....	51
Şekil 3.14. 900 °C de 60 dk tavlama işlemi yapılmış, 150 sccm gaz akışlı numunenin XRD grafiği.....	52
Şekil 3.15. 5 nm nitrat kaplı örneğin C-V grafiği .....	53

Şekil 3.16. 800 °C 90 sccm GeH <sub>4</sub> oranlı numunelerin C-V eğrileri.....	54
Şekil 3.17. 800 °C 120 sccm GeH <sub>4</sub> oranlı numunelerin C-V eğrileri.....	54
Şekil 3.18. 800 °C 150 sccm GeH <sub>4</sub> oranlı numunelerin C-V eğrileri.....	55
Şekil 3.19. 800 °C de 90 sccm Ge akıtılarak büyütülen, 15 dakika tavlanan 3 katlı örnek..	56
Şekil 3.20. 800 °C de 120 sccm Ge akıtılarak büyütülen, 15 dakika tavlanan 3 katlı örnek..	56
Şekil 3.21. 800 °C de 150 sccm Ge akıtılarak büyütülen, 15 dakika tavlanan 3 katlı örnek..	57

## SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

I-V	Akım-Gerilim
C-V	Kapasitans-Gerilim
MOS-C	Metal-Oksit-Yarıiletken-Kapasitör
TEM	Geçirgen Elektron Mikroskobu
EDAX	X-ışını Dağılımı Spektroskopisi
TLM	Geçirgen Çizgi Metodu
XRD	X-ışını Kırınımı Spektroskopisi
$E_v$	Valans bandı
$E_f$	Fermi enerjisi
$E_c$	İletkenlik bandı
$V_t$	Eşik gerilimi
$E_g$	Yasak enerji aralığı
$g$	Spektroskopik yarıлма çarpanı
$\beta$	Bohr magnetonu
$h$	Planck Sabiti
uyob aglaD	$\lambda$
P	Momentum
C	Işık hızı

# 1. GİRİŞ

## 1.1. Genel Bakış

### 1.1.1. Yarıiletken, İletken ve Yalıtkan

Tüm materyaller atomlardan oluşur. Materyallerin atomik yapısı, materyalin elektrik enerjisine karşı gösterecekleri tepkiyi belirler. Genel bir atomik yapı; merkezde bir çekirdek ve çekirdeği çevreleyen yörüngelerden oluşmaktadır. Materyalin iletken veya yalıtkan olmasında atomik yörüngede bulunan elektron sayısı çok önemlidir.

#### 1.1.1.1. İletken

Elektrik akımının iletilmesine kolaylık gösteren materyallere “iletken” denir. İyi bir iletken özelliği gösteren materyallere örnek olarak: bakır, gümüş, altın ve aliminyumu sayabiliriz. Bu materyallerin ortak özelliği tek bir valans elektronuna sahip olmalarıdır. Dolayısı ile bu elektronlarını kolaylıkla kaybedebilirler. Bu tür elementler 1 veya birkaç valans elektrona sahiptirler. İletken maddelere örnek olarak bakır, altın, gümüş gösterilebilir.

#### 1.1.1.2. Yalıtkan

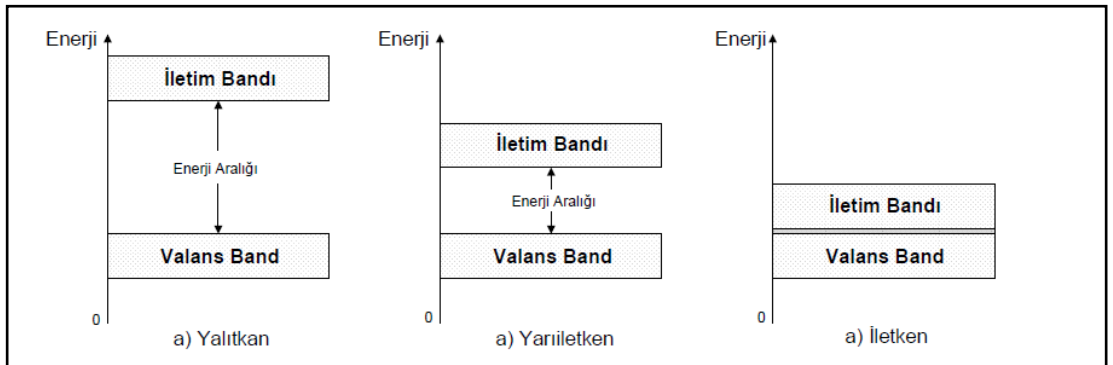
Normal koşullar altında elektrik akımına zorluk gösterip, iletmeyen materyallere “yalıtkan” denir. Yalıtkan maddeler son yörüngelerinde 6 ile 8 arasında valans elektron barındırırlar. Serbest elektron bulundurmazlar. Yalıtkan maddelere örnek olarak bakalit, ebonit vb. ametalleri sayabiliriz.

### 1.1.1.3. Yarıiletken

Yarıiletken maddeler; elektrik akımına karşı, ne iyi bir iletken nede iyi bir yalıtkan özelliği gösterirler. Elektronik endüstrisinin temelini oluşturan yarıiletken maddelere örnek olarak; Silisyum (Si), Germanyum (Ge) ve Karbon (C) elementlerini verebiliriz. Bu elementler son yörüngelerinde 4 adet valans elektron bulundurlar.

### 1.1.2. Enerji Bandı

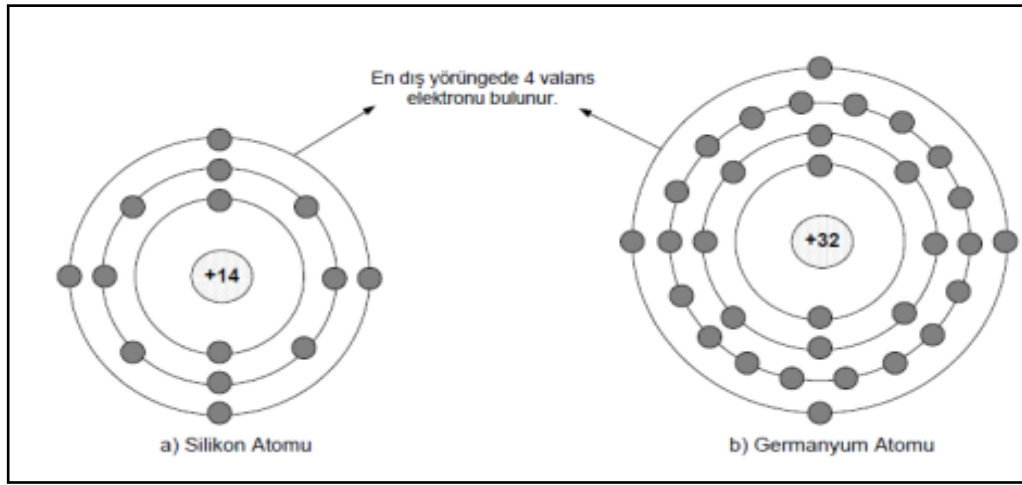
Maddelerin iletken, yalıtkan veya yarıiletken olarak sınıflandırılmasında enerji bandları oldukça etkindir. Yalıtkan, yarıiletken ve iletken maddelerin enerji bandları Şekil 1.1'de verilmiştir. Enerji bandı bir yalıtıkanda çok geniştir ve çok az sayıda serbest elektron içerir. Dolayısıyla serbest elektronlar, iletkenlik bandına atlayamazlar. Bir iletkende ise; valans bandı ile iletkenlik bandı adeta birbirine girmiştir. Dolayısıyla harici bir enerji uygulanmaksızın valans elektronların çoğu iletkenlik bandına atlayabilir. Şekil 1.1 dikkatlice incelendiğinde yarıiletken bir maddenin enerji aralığı; yalıtıkana göre daha dar, iletkeneye göre daha geniştir.



Şekil 1.1. Üç farklı materyal için enerji diyagramı

### 1.1.3. Silisyum ve Germanyum

Diyot, transistör, tüm devre gibi elektronik devre elemanlarının üretiminde iki tip yarı iletken malzeme kullanır. Bunlar; Silisyum ve Germanyum elementleridir. Bu elementlerin atomlarının her ikisi de 4 valans elektronuna sahiptir. Bunların birbirinden farkı; silisyumun çekirdeğinde 14 proton, germanyumun çekirdeğinde 32 proton vardır. Şekil 1.2’de her iki malzemenin atomik yapısı görülmektedir. Silisyum bu iki malzemenin en çok kullanılanıdır.



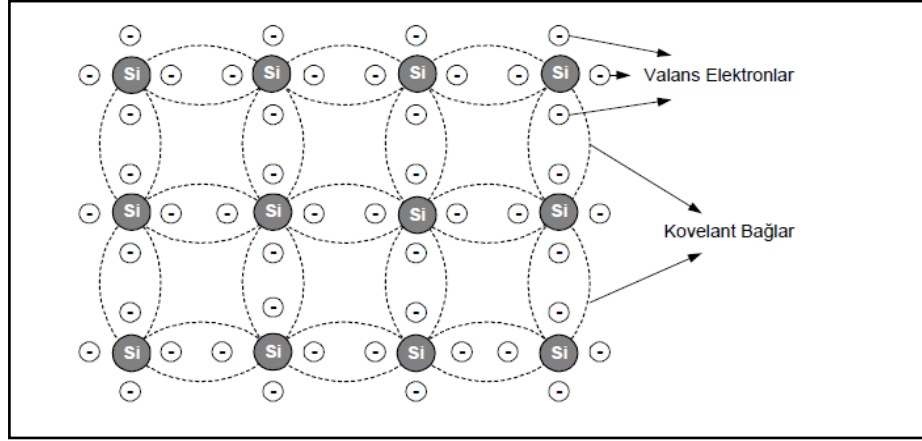
Şekil 1.2. Silisyum ve Germanyum atomları

### 1.1.4. Kovalent Bağ

Katı materyaller, kristal bir yapı oluştururlar. silisyum, kristallerden oluşmuş bir materyaldir. Kristal yapı içerisindeki atomlar ise birbirlerine kovalent bağ denilen bağlarla bağlanırlar. Kovalent bağ, bir atomun valans elektronlarının birbirleri ile etkileşim oluşturması sonucu meydana gelir.

Her silisyum atomu, kendisine komşu diğer 4 atomun valans elektronlarını kullanarak bir yapı oluşturur. Bu yapıda her atom, 8 valans elektronunun oluşturduğu etki sayesinde kimyasal kararlılığı sağlar. Her bir silisyum atomunun valans elektronu, komşu silisyum atomunun valans elektronu ile paylaşımı

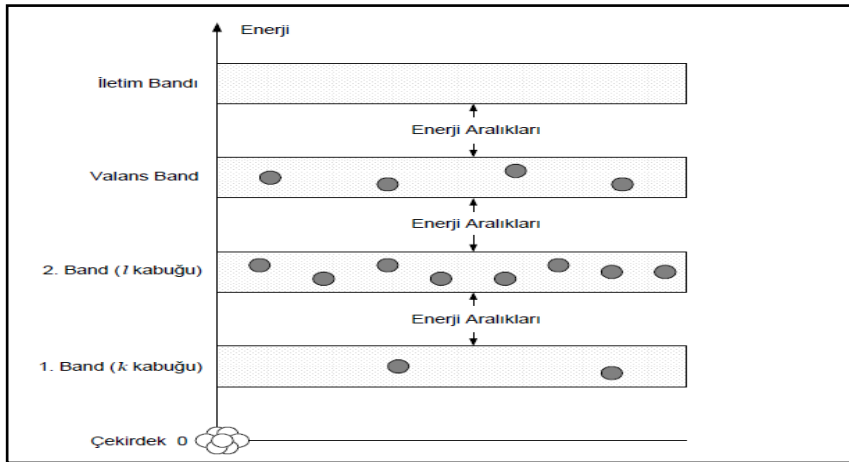
sonucunda kovalent bağ oluşur. Bu durum; bir atomun diğer atom tarafından tutulmasını sağlar. Böylece paylaşılan her elektron birbirine çok yakın elektronların bir arada bulunmasını ve birbirlerini eşit miktarda çekmesini sağlar. Şekil 1.3 saf silisyum kristallerinin kovalent bağlarını göstermektedir. Germanyumun kovalent bağıda benzerdir. Onunda sadece dört valans elektronu vardır.



Şekil 1.3. 5 Saf silisyum kristalin kovalent bağları

### 1.1.5. Yarıiletkenlerde İletkenlik

Çekirdeğin etrafındaki kabuklar enerji bantları ile uyumludur. Enerji bantları birbirlerine çok yakın kabuklarla ayrılmıştır. Aralarında ise elektron bulunmaz. Bu durum Şekil 1.4’de silisyum kristalinde (dışarıdan ısı enerjisi uygulanmaksızın) gösterilmiştir.

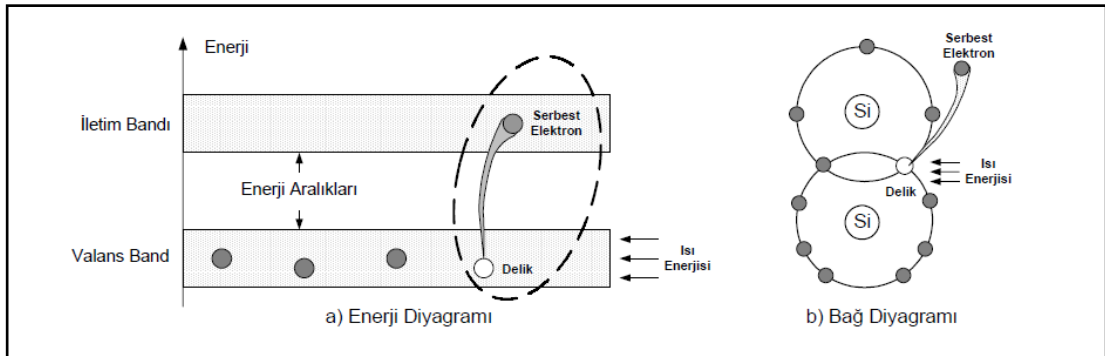


Şekil 1.4. Durgun silisyum kristalinin enerji band diyagramı

### 1.1.5.1. Elektronlar ve Boşluklarda İletkenlik

Saf bir silisyum kristali oda sıcaklığında bazı tepkimelere maruz kalır. Örneğin; bazı valans elektronlar enerji aralıklarından geçerek, valans bandından iletkenlik bandına atlarlar. Bunlara serbest elektron veya iletkenlik elektronları denir. Bu durum Şekil 1.5.a'da enerji diyagramında, Şekil 1.5.b'de ise bağ diyagramında gösterilmiştir. Bir elektron; valans bandından iletkenlik bandına atladığında, valans bandında boşluklar kalacaktır. Bu boşluklara “delik=boşluk” veya “hole” denir. Isı veya ışık enerjisi yardımıyla iletkenlik bandına çıkan her elektron, valans bandında bir delik oluşturur. Bu durum, elektron boşluk çifti diye adlandırılır. İletkenlik bandındaki elektronlar enerjilerini kaybedip, valans bandındaki boşluğa geri düşüklerinde her şey eski haline döner.

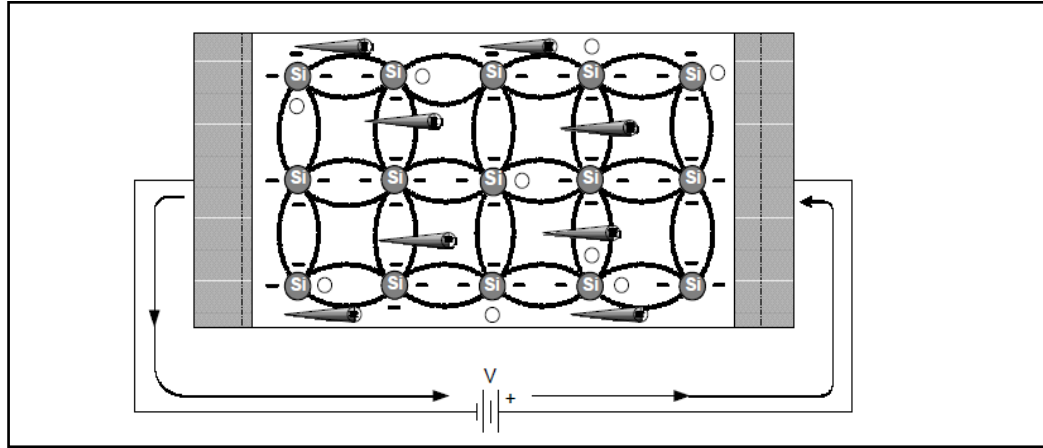
Özetle; saf silisyumunun iletkenlik bandındaki elektronların bir kısmı oda sıcaklığında hareketli hale geçer. Bu hareket, malzemenin herhangi bir yerine doğru rastgeledir. Böylece valans bandındaki boşluk sayısına eşit miktarda elektron, iletkenlik bandına atlar.



Şekil 1.5. a ve b. Hareketli bir silisyum atomunda bir elektron boşluğunun oluşturulması

### 1.1.5.2. Elektron ve Delik (Hole) Akımı

Saf silisyumun bir kısmına gerilim uygulandığında neler olduğu Şekil 1.6 üzerinde gösterilmiştir. Şekilde iletkenlik bandındaki serbest elektronların negatif uçtan pozitif uca doğru gittikleri görülmektedir. Bu; serbest elektronların hareketinin oluştuğu akımın bir türüdür. Buna “elektron akımı” denir.



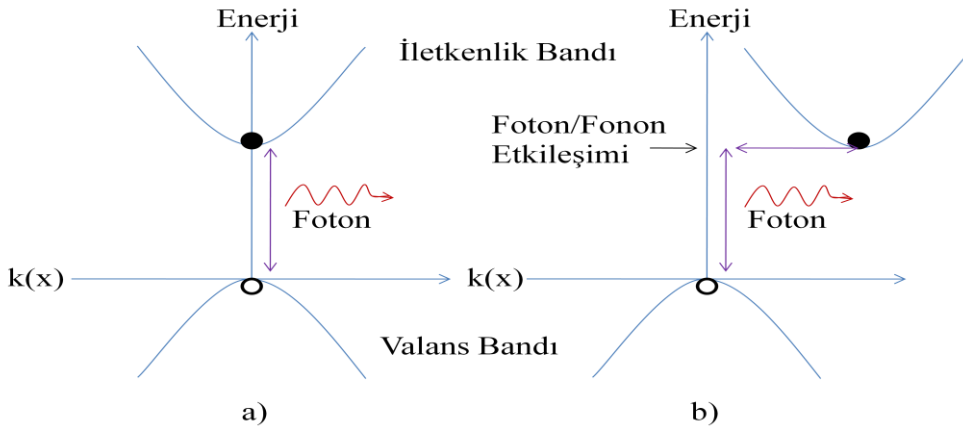
**Şekil 1.6.** Serbest elektronların sıcaklık oluşturması ile meydana gelen hareket, silisyum içerisinde bir elektron akışına neden olur.

Akımı oluşturan bir diğer tip ise valans devresindeki değişimlerdir. Bu ise; serbest elektronlar neticesinde boşlukların oluşması ile meydana gelir. Valans bandında kalan diğer elektronlar ise hala diğer atomlara bağlı olup serbest değildirler. Kristal yapı içerisinde rastgele hareket etmezler. Bununla birlikte bir valans elektronu komşu boşluğa taşınabilir. (enerji seviyesindeki çok küçük bir değişimle). Böylece bir boşluktan diğerine hareket edebilir. Sonuç olarak kristal yapı içerisindeki boşluklarda bir yerden diğer yere hareket edecektir. Boşlukların bu hareketi de “akım” diye adlandırılır.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1. Ge ve Si Kuantum Noktaları –Nanokristalleri

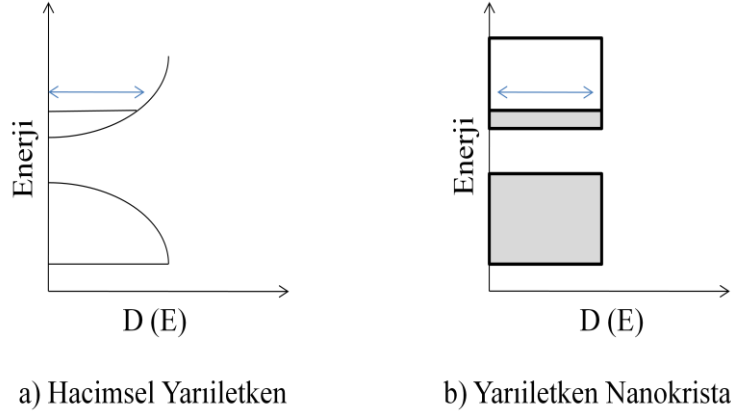
Silisyum ve Germanyumun dolaylı bant yapısına sahip olduğu bilinmektedir. İletkenlik bandının minimumu ve valans bandının maksimumu arasındaki fark  $E_g$  yasak enerji aralığı olarak tanımlanır. Valans bandının maksimumu ve iletkenlik bandının minimumu aynı  $k$  değerinde olmayan bir yarıiletken dolaylı bant yapılı yarıiletken olarak adlandırılır. Si gibi dolaylı bant aralığına sahip yarıiletkenlerde uyarılmış elektron sıfırdan farklı dalga boyu vektörüne sahip iletkenlik bandı minimumuna ulaşmak için ek momentuma gereksinim duyar. Elektronlar bu momentumu bir fonon ile etkileşerek elde eder. Fonon gibi üçüncü bir parçacıkla etkileşime ihtiyaç duyması, dolaylı soğurulmayı direk soğurulmaya göre çok daha az olası yapar. Aynı şey iletkenlik bandından değerlik banda geçişler içinde geçerlidir. Bu nedenle Si oldukça etkisiz bir ışık yayıcıdır.



**Şekil 2. 1.** Yarıiletkenlerde bant geçişleri a) Direkt bant geçişi b) Dolaylı bant geçişi diyagramları

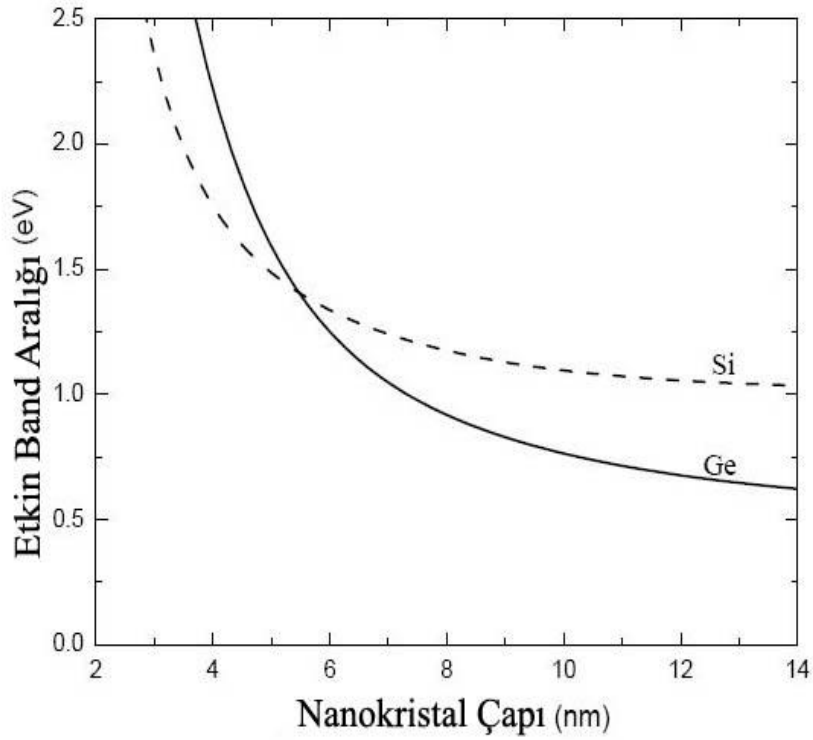
Örneğin GaAs için iletkenlik bandının minimum enerji değeri ve valans bandının maksimum enerji değeri aynı  $k$  değerine sahiptir. Bu özellikli bir yarıiletken, direk bant yapılı yarıiletken olarak adlandırılır ve bu iki izinli bant arasındaki geçişler

kristal momentumunda bir değişikliğe sebep olmaz. Bu durum malzemelerin optik özelliklerini etkiler. Bu sorunun çözümü optiksel olarak etkili silisyum tabanlı bir malzeme geliştirmekle mümkün olabilecektir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda; SiO<sub>2</sub> matrisinin içine yerleştirilmiş yarıiletken nanokristallerin bu sorunun çözümünde kullanılabileceği gösterilmiştir.



**Şekil 2. 2.** Yarıiletken malzemelerde enerji bant diyagramının a) Hacimsel yapıdaki yarıiletken malzeme b) Nanokristal boyutundaki yarıiletken malzemeler için gösterimi

GaAs ve direk bant yapılı diğer malzemeler yarıiletken lazer ve optik devre elemanlarında kullanılmak için idealdirler. Ge ve Si hacimsel yapıda dolaylı bant yapısından dolayı etkili bir ışık yayıcı değilken, bir kuantum nokta yapıda elektron ve holün (deşik) dalga fonksiyonları gerçek uzayda nitel olarak sınırlandırılabileninden Si içerikli kuantum nokta yapılar etkili bir ışık yayıcı olabilmektedirler.



**Şekil 2. 3.** Ge ve Si kuantum noktalarında nanokristal çapına bağlı eksiton enerjisinin değişimi [1]

Şekil 2.3'e bakıldığında nanokristal çapının artması eksiton enerjisinin azalması anlamına gelmektedir. Silisyumun yapmış olduğu ışımaya değeri görünür bölgeye kaymakta buda nanokristal boyutlardaki Si için geniş bir kullanım potansiyeli sağlamaktadır. Silisyum temelli nano yapıların görünür bölgede fotoışımaya ve elektrolüminesans yapabildikleri gözlemlenmiştir [2, 3] Germanyum, silisyum üzerinde eksiton Bohr yarıçapı ve özel bant yapısı nedeniyle birçok önemli avantaja sahiptir.

**Çizelge 2. 1.** Bazı yarıiletken malzemeler için hesaplanmış eksiton Bohr yarıçapı ve yasak enerji aralığının yaklaşık değerleri

<b>Yarıiletken Malzeme</b>	<b>Eksiton Bohr Yarıçapı(A)</b>	<b>Yasak Enerji Aralığı(E<sub>v</sub>)</b>
<b>CuCl</b>	13	3.4
<b>ZnSe</b>	84	2.58
<b>CdS</b>	56	2.53
<b>CdSe</b>	106	1.74
<b>CdTe</b>	150	1.50
<b>GaAs</b>	280	1.43
<b>Si</b>	37 (boyuna) 90 (enine)	1.11
<b>Ge</b>	50 (boyuna) 200 (enine)	0.67
<b>PbS</b>	400	0.41

Germanyumun eksitonik Bohr yarıçapı yaklaşık 24.3 nm dir ki bu silisyum için 4.9 nm dir. Germanyum kristallerinin atomik Bohr çapının silisyum nanokristallerinden daha büyük olmasından dolayı germanyum kristali silisyum kristaline kıyasla daha büyük çaplarda, daha fazla ayarlanılabilir bant aralığı enerjisi sunmaktadır. Ayrıca germanyumun doğrudan bant geçişi 0.67 eV iken silisyumun 1.11 eV tur. Küçük nanokristallerin deneysel olarak daha zor kontrol edilebileceği göz önüne alınırsa germanyum nanokristali silisyum kristaline karşın daha tercih edilebilir bir konuma getirmektedir [4, 5] .

Silisyuma benzer olarak germanyumda dolaylı bant aralığı nedeni ile iyi bir ışık yayıcı değildir. Enerji verilerek valans bantdan iletim bantına geçen elektronla, oluşan deşik çiftine “eksiton” adı verilir. Kuantum nokta yapılar hala yarıiletken olduğu için enerji seviyeleri, yasak bant, iletim bandı ve değerlik bandı tanımları hala geçerlidir. Eksitonları oluşturan elektron ve delik arasındaki uzaklığa eksiton Bohr yarıçapı denir. Bu uzaklık her malzeme için farklıdır. Büyük boyutlarda, yarıiletkenin

kristali Eksiton Bohr yarıçapından çok daha fazladır; böylece eksiton doğal büyüklüğündedir. Eğer yarıiletkenin kristal boyutu Eksiton Bohr yarıçapına yaklaşırsa, o zaman enerji seviyeleri sürekli yerine ayrık kabul edilir. Artık enerji seviyeleri arasında küçük ayrılıklar vardır. Bu ayrık enerji seviye durumuna “kuantum hapsi” denir. Bu koşullarda yarıiletken malzeme artık büyük boyutlardaki hali gibi davranmayı bırakır ve artık kuantum noktacığı gibi davranır. Eksiton yarıçapı germanyum için silisyumdan daha büyüktür. Germanyumun valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki mesafe yada diğer adıyla yasak enerji aralığı 0.67 eV iken bu değer silisyumda 1.11 eV a karşılık gelmektedir. Germanyumun soğurma katsayısı silisyumdan daha büyüktür. Aynı şekilde Bohr yarıçapı germanyumun daha büyük olduğundan silisyuma oranla dielektrik sabiti de daha büyük olmaktadır. Bu nedenle germanyumundan oluşan bir kuantum nokta yapı silisyuma oranla daha iyi kuantumsal sınırlandırma etkisine sahip olacaktır. Genellikle germanyumdan oluşan nanokristallerin bant aralığındaki elektronik durumların kolayca değiştirilebileceğine inanılır [6].

### **2.1.1. Nanokristal Oluşum Teorileri**

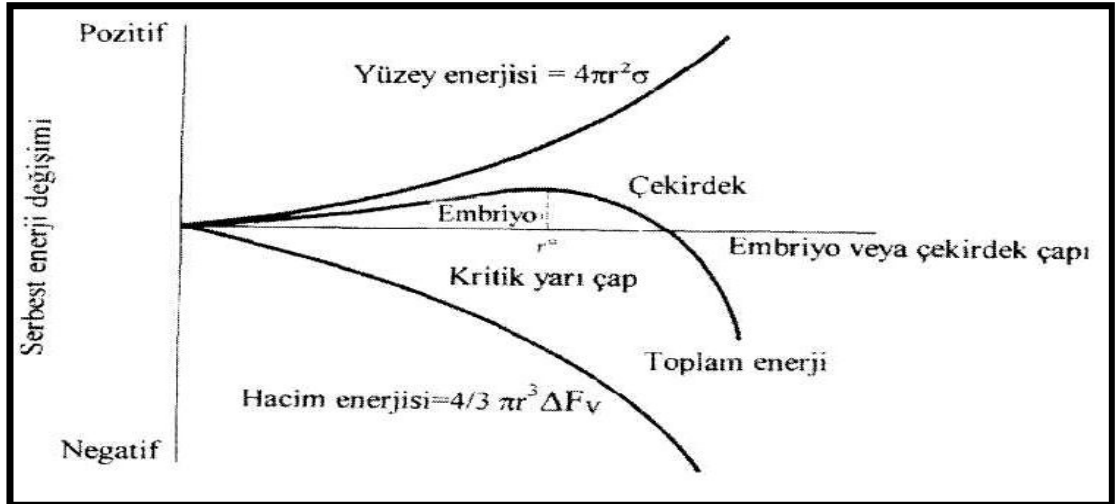
Plazma Destekli Kimyasal Buharlaştırma (PECVD) yöntemi kullanılarak hazırlanan numunelerde hemen nanokristallerin oluşması mümkün değildir. Bunun için ortamda bulunan atomların kinetik enerjileri zayıf olduğundan ve bir araya gelmeleri için belirli bir enerjiye ihtiyaç duyulduğundan fırınlama işlemi yapılır. Fırınlama ile beraber kristal yapıların gelişimi difüzyon mekanizmasına bağlı olarak meydana gelir. Bu olay da “Ostwald topaklanması (filizlenme)” ya da “parçacıkların kümelenme teorisi olarak” adlandırılır. Bu teoriye göre fırının sıcaklığına ve fırınlama süresine bağlı olarak küçük kristaller su damlaları misali bir araya gelerek daha büyük kristalleri meydana getirirler. Bu şekilde büyük olan kristaller küçük olanların sayesinde gelişirler. Bu durumu daha iyi anlamak için öncelikle, tane oluşumunu yani çekirdeklenme prensiplerini anlamak gerekir.

### 2.1.1.1. Klasik Çekirdeklenme Teorisi

Volmer ve Weber tarafından 1925'te geliştirilen ve 1983 yılında Mondolfo tarafından revize edilen çekirdeklenme teorisine göre, sıvı içerisindeki her bir tane yabancı bir partikül veya çekirdeklendirici tarafından çekirdeklenmeye başlatılırlar. Bu teori aynı zamanda, heterojen çekirdeklenme teorisi olarak da bilinmektedir ve çekirdeklendirici ile çekirdek (katılaştıran malzeme) arasındaki yüzey enerjisinin süreç içerisinde en önemli etmen olduğunu söylemektedir [7]. Nanokristal oluştuğunda, toplam serbest enerji değişimi, hacim serbest enerjisinde azalma ve yüzey serbest enerjisinde ise bir artış gösterir. Böylece toplam serbest enerji,

$$\Delta F = 4/3 \pi r^3 \Delta F_v + 4 \pi r^2 \sigma \quad (2.1)$$

Olarak tanımlanır. Burada  $4/3 \pi r^3$ , yarıçapı  $r$  olan küresel nanokristalin hacmidir.  $4 \pi r^2$  küresel nanokristalin yüzey alanıdır,  $\sigma$  serbest yüzey enerjisi ve  $F_v$  negatif değişen hacim serbest enerjisidir.



Şekil 2. 4. Sistemin toplam serbest enerjisinin nanokristalin yarıçapına bağlı değişimi

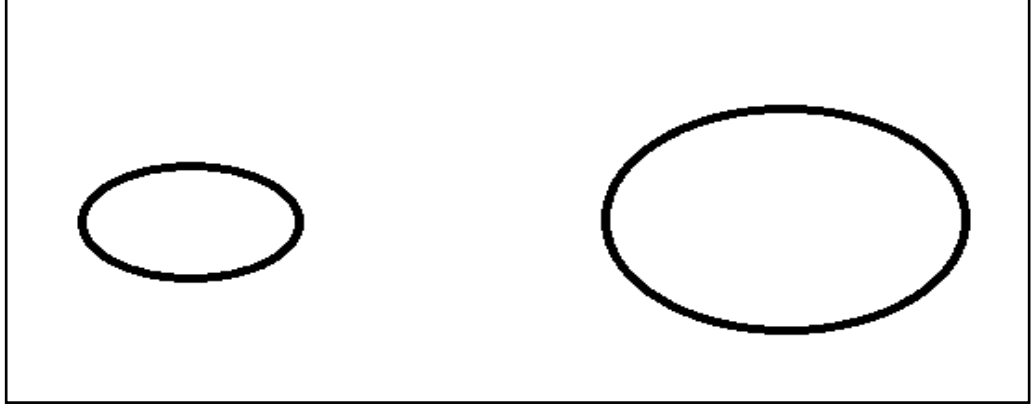
Şekil 2.4’de görüldüğü gibi serbest enerjideki değişiklik, nanokristalin boyutuna bağlıdır. Nanokristal çok küçükse, nanokristalin daha fazla büyümesi serbest enerjinin yükselmesine neden olabilecektir. Eğer, nanokristal kritik çekirdek yarı çapından ( $r^*$ ) büyükse, nanokristalin boyutu arttığında toplam enerji azalır. Oluşan katı kararludur ve çekirdeklenme oluşmuştur. Artık çekirdek olarak adlandırılan katı parçasının büyümesi başlar. Bu nedenle,  $r^*$  kritik bir yarıçaptır ve

$$r^* = - 2 \sigma / \Delta F_v \quad (2.2)$$

olarak bulunabilir. Çekirdeklenme, ancak yeterli sayıdaki atom kendiliğinden katı üretmek için kümeleştiğinde ve bu katının çapı kritik çaptan büyük olduğunda oluşur. Bu durumda, kritik yarıçap, toplam serbest enerji değişim eğrisi üzerinde maksimum noktaya karşılık gelir.

#### **2.1.1.2. Ostwald Topaklanması**

Bu olay büyük kristallerin küçük kristallere oranla enerjik olarak daha fazla tercih edildiğini dile getiren bir olaydır. Küçük parçacıkların daha kolay çekirdek oluşturabileceği düşünüldüğü için küçük kristalin oluşumu kinetik olarak tercih edilirken, büyük kristaller termodinamik olarak tercih edilirler. Bu durumda kinetik olarak, birçok küçük kristalin oluşumu daha kolay gözükmektedir. Küçük parçaların yüzey alanının hacmine oranı (Şekil 2.5.) kristallere göre daha fazladır. Yüzeydeki moleküller, içerdekilere oranla enerji bakımından daha az kararludur. Büyük kristaller, daha büyük hacim yüzey alanı oranıyla daha düşük bir enerji seviyesine sahiptirler. Küçük kristaller sahip oldukları enerjilerini azaltmak isteyeceklerinden, büyük kristallere dönüşerek (büyük kristaller tarafından yutularak) daha düşük bir enerji seviyesine ulaşacaklardır. Bu olay “Ostwald Topaklanması” olarak isimlendirilir.



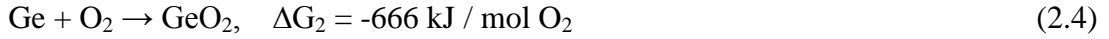
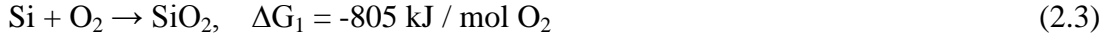
**Şekil 2. 5.** Küçük kristallerin yüzey alanının hacmine oranı, büyüklerinkine göre daha fazladır

Yukarıdaki teorilere dayanarak, SiO<sub>2</sub> matris içerisinde yarıiletken nanokristalleri oluşturmak için gerekli şartlar oluşturulup hazırlandıktan sonra, küresel atom kümeleri termodinamik dalgalanmalara bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Eğer oluşan bir kristal  $r^*$  dan daha az yarıçapa sahipse (Şekil 2.5.), kararsız olur ve atom küçülür. Buna karşın,  $r^*$  yarıçapından daha büyük olan kümeler çekirdekleşme bariyerini aşarlar ve kararlı olurlar. Bu parçacıklar fırınlanma işlemine bağlı olarak Ostwald topaklanması aracılığıyla sistemin enerjisini düşürerek gelişirler ve bu şekilde SiO<sub>2</sub> matrisi içerisinde yarıiletken nanokristaller oluşturulmuş olurlar [8].

### **2.1.1.3. SiO<sub>2</sub> Matris İçerisinde Ge Nanokristal Elde Edilmesi**

Aygıt üretimi için dielektrik bir ortamda yüksek yoğunlukta 10 nm den daha küçük aynı büyüklükteki kuantum nokta yapıların oluşturulabilmesi önemli bir işlemdir. Bugüne kadar birçok bilim adamı oksit matris içersine kuantum noktaların gömülmesini amaçlamıştır. Bununla ilgili farklı yöntemler geliştirilmiştir.

SiO<sub>2</sub> ve GeO<sub>2</sub> oluşum sıcaklıkları arasındaki büyük farktan dolayı, silisyum germanyuma oranla daha aktiftir [8].



Bir SiGe filmi oksitlenebileceği atmosfere maruz kalacak olursa, Si ve Ge aynı anda SiO<sub>2</sub> ve GeO<sub>2</sub> oluşturacak şekilde oksitlenmeye başlarlar. Oluşum ısılarının farkından dolayı GeO<sub>2</sub>, serbest Si atomların olduğu yerde yeterince kararlı değildir. Böylece indirgenme reaksiyonu ile ara yüzey reaksiyonu aynı anda oluşarak, GeO<sub>2</sub> den Ge atomları kopar ve daha fazla miktarda SiO<sub>2</sub> oluşur. Bu olay ortamda serbest Si kalmayana kadar devam eder.



Bu şekilde arta kalan SiGe ile büyüyen SiO<sub>2</sub> arasındaki ara yüzeyde ayrılmış Ge atomları birikir. SiO<sub>2</sub> büyürken özellikle SiO<sub>2</sub> çevresinde artakalan SiGe alaşımı içerisindeki germanyumun kademeli bir artışı söz konusudur. Sonuç olarak Si, SiO<sub>2</sub> oluşturacak şekilde tamamen oksitlenir. Altaş ile oluşan SiO<sub>2</sub> arasındaki ara yüzeyde Ge atomları toplanır.

Bu şekilde SiO<sub>2</sub> matrisi içerisinde elde edilen kuantum nokta yapılar için kuantum hapsinden söz etmek mümkün olacaktır. Kuantum noktaların büyüklükleri nano ölçekte küçüldükçe kuantum hapis enerjisi de daha önemli bir hal alır. Farklı gruplar kuantum noktaların boyut ve geometrisine bağlı olarak yüklenme (şarj) sürelerini incelemişlerdir [9, 10].

## 2.2. Tavlama Fırını

PECVD tekniği ile Si alttaş üzerine büyütülen SiO<sub>2</sub> matrisi içerisinde oluşturulmaya çalışılan Ge nanokristallerinin film büyütme işleminden hemen sona oluşması beklenemez, bu aşamada oluşan yapılar kristal değil, amorf yapılardır. Ostwald kümelenme teorisine göre malzeme içerisinde bulunan farklı türdeki yapılar (SiO<sub>2</sub> matrisi içerisindeki Ge gibi) ancak dışarıdan bir etkileşme yardımı ile bir araya gelerek bir düzen oluşturabilirler. Bugüne kadar nanokristal oluşturmak amacıyla birçok farklı yöntem denenmiştir. Bununla birlikte bu yöntemlerin birbirlerine göre artı ve eksilerinin olduğu bilinmektedir. Kristal yapılar elde etmek için başvurulan yöntemlerin başında ısıl tavlama öne çıkmaktadır.

Hazırlanan örnekler fırınlama işleminde N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, H<sub>2</sub> gibi soygazlar ya da vakum altında tutulabilirler. Öte yandan yarıiletken nanokristallerin oluşumunun değişik fırınlama ortamları ile bağlantılı olduğu farklı çalışmalarda ortaya konmuştur.

Örneğin atmosferdeki su buharı ya da oksijenin varlığı, Ge ve Si atomlarının oksitlenmesine sebep olur ve bu da Ge ve Si nanokristallerin oluşumunu engeller. Bu nedenle, büyütülmüş filmlerin fırınlanması aşamasında Ge atomlarının oksitlenmesini engellemek için vakum altında ya da N<sub>2</sub> atmosferi altında fırınlama önemlidir. Ayrıca, SiO<sub>2</sub> matris içerisinde çok sayıda kırılmış, kopuk bağ yapılarının varlığı biliniyor olmasına rağmen, H<sub>2</sub> ortamında fırınlanmış örneklerde SiO<sub>2</sub> içerisindeki nanokristaller ile matris arasındaki yüzeyde mevcut olan bağları onarıcı bir etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir [11, 12].

Fırınlama ortamının yanı sıra fırınlama sıcaklığının da nanokristal oluşumunda etkili olduğu gözlenmiştir. Değişen sıcaklıkla atomların film içerisindeki hareket kabiliyeti değişmektedir. Hazırlanmış film koşullarına göre düşük sıcaklıklarda nanokristal oluşması ya da daha büyük nanokristallerin aynı sıcaklıkta oluşması sağlanmıştır. Bu durum, fırınlama süresi ile de ilgilidir. Örneğin, hacimli Ge ve Si sırasıyla, 938 °C ve 1414 °C erime sıcaklığına sahiptir. Bu sıcaklık değerlerinin üstünde olan fırınlama sıcaklıkları matris içerisindeki Ge ve Si atomlarının hareket yeteneklerini artırmaktadır. Hacimli germanyuma göre nispeten yüksek olan erime sıcaklığıyla

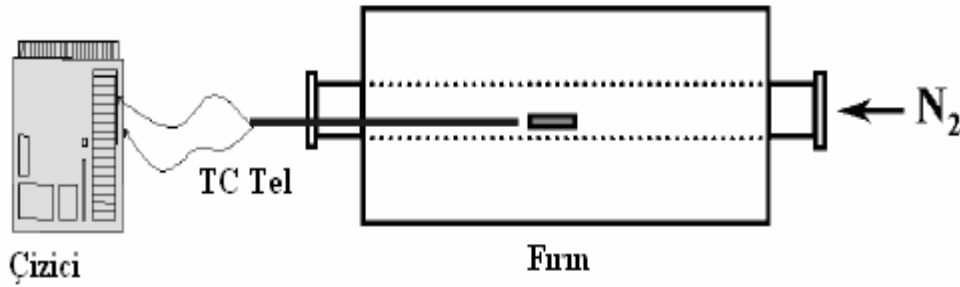
silisyum yüksek sıcaklıklarda fırınlandığında örneğin 1000 °C sıcaklıkta SiGe alaşımının oluşmaya başladığı görülmüştür [13-15].

### 2.2.1. Deneysel Düzenek

Tavlama işlemleri farklı özellikleri olan iki fırınla gerçekleştirilmiştir. Bunlar azot ve vakum fırınlarıdır.

#### 2.2.1.1. Azot Fırını

Tavlama fırını, Protherm marka 110 cm uzunluğunda 5 cm çapında maksimum sıcaklığı 1350 °C sıcaklığa erişebilen, içinden alumina bir borunun geçtiği düzenektir.



**Şekil 2. 6.** PECVD yöntemiyle büyütülen ince filmlerin tavlama işlemi için kullanılan azot fırınının şematik gösterimi

Tavlama esnasındaki azot gazı akış oranı 7 lt/ dk olarak seçilmiştir. SiO<sub>x</sub>: Ge numuneleri bu fırın vasıtasıyla tavlama işlemi için kullanılmaktadır. Numuneler fırın içerisine kuvars botlar vasıtası ile yerleştirilmektedirler.

Tavlama esnasında fırın üzerinden okunan değer ile fırın içi sıcaklığını karşılaştırmak amacı ile Kromel (yaklaşık %10 krom ile nikel alaşımıdır. K tipi termociftlerde alumel ile birlikte kullanılır) ve Alumel ( kromel ile birlikte K tipi

termoçiftlerde kullanılmaktadır. %5 alüminyum, mangan ve silisyumdan oluşmaktadır) tel termoçifti kullanıldı ve okunan akım değeri dijital bir monitör vasıtasıyla saptandı. Böylelikle fırının uygun değerdeki sıcaklık noktası tespit edilerek, tavlama sıcaklığının yapılan bütün tavlama için sabit olması sağlandı.

### **2.3. Örneklerin Hazırlanması**

Altaş olarak; p Tipi, 1-10 ohm-cm, silisyum (100) seçilmiştir. Silisyum ilk önce sırasıyla aseton, izopropanol alkol ve distile suda 5'er dakika bekletilmiştir. Daha sonra Hidroflorik (%5) aside koyularak, öz oksit tabakası temizlenmiştir. Temizleme işlemlerinden sonra silisyum Şekil 2.7'de gösterilen PECVD çemberine yüklenmiştir. PECVD sisteminde büyütülen ince filmlerin yapısı Şekil 2.8'de gösterilmiştir. Örnekler büyütülme işleminden sonra yüksek sıcaklık fırınında tavlama şartları, tavlama sıcaklıkları ve süreleri Çizelge 2.2'de özetlenmiştir.

#### **2.3.1. Plazma Destekli Kimyasal Buharlaştırma (PECVD) Sistemi**

Plazma ile güçlendirilmiş kimyasal buharlaştırma yolu ile depolama tekniği (PECVD), Kimyasal buhar depolama tekniğinden (CVD) birkaç yönden öne çıkar. Bunlardan bir tanesi CVD tekniğinde büyütme sıcaklığı 700–900 °C arasında değişirken PECVD büyütme sıcaklığı daha düşük sıcaklıklarda, 150–350 °C arasında kullanılabilir. Plazma oluşumu ile birlikte, CVD tekniğindeki yüksek sıcaklıklarda çalışma gereksinimini ortalama olarak düşük sıcaklıklarda sağlayabilmektedir. Yüksek büyütme sıcaklıkları altında IC uygulamalarda bazı malzemeler arasında oluşabilecek difüzyonlar ve benzer sorunların en aza indirgenmesi sağlanmış olacaktır. Plazma biriktirme sistemi ana hatlarıyla, içerisinde plazmanın elde edildiği reaktör, birbirine paralel, disk şeklinde, iki elektrot, gazların bileşenlerine ayrılması için radyo frekanslı gerilim uygulayan RF jeneratörü, reaktöre

kontrollü bir şekilde gaz akışını sağlayan: iğne vana, akış ölçer ve düzenleyicilerin olduğu gaz girişleri ile çıkıştaki mekanik vakum pompasından oluşmaktadır. Paralel iki elektrot arasına doğru akım (DC) uygulanarak elektrik alanın katkısıyla elektrotlar arasında bir kaç pF değerinde bir kapasitans oluşur ve RF sinyali buraya uygulanır. Gazlar anot-katot arasına gönderilerek plazmanın sadece bu iki elektrot arasında oluşması sağlanmaktadır. Bu plazma oluşması istenilen kaplamanın cinsine göre ortamda bulunan SiH<sub>4</sub>, GeH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O gibi gerekli bulunan gazları bileşenlerine ayırır ve alttaş üzerinde ince bir film tabakası halinde kaplanmasını sağlar. Başlangıç olarak bu teknikte tabakalar arasına uygulanan elektrik alan ortamda bulunan gazların kinetik enerjilerinin artmasına ve bu sayede gaz ortamından ayrılan bazı gaz moleküllerin iyonize olmasına sebep olur ve iyonize olmuş moleküllerin birbirleri arasında etkileşimleri sonucunda reaksiyon başlatılır. İşlem devam ederken ortamda yeni elektronlar üretilmesi durmaz ve bu oluşum plazmanın oluşumu ile sonuçlanır. Reaksiyonu Silan gazı için şekillendirecek olursak;



Eğer büyütme sırasındaki ortam basıncı 0.1 Torr civarında ise elektronların ve moleküllerin alabilecekleri ortalama serbest yol artacağından çarpışmaların sayısı azalacaktır. Bu azalma gaz moleküllerin iyonizasyon oranının da azalmasını yol açacaktır. Diğer bir taraftan basınç 5 Torr ya da daha fazla seçilirse moleküllerin çarpışma oranları artacak ve plazma yeniden kararsız bir değişime maruz kalacaktır. İki olası durumda da büyütülecek tabakaların kalitesi, pürüzlülüğü istenilen kalınlık ya da düzene sahip olmayacaktır, bu yüzden yapmış olduğumuz deneylerde PECVD reaktör basıncını sabit 1 Torr basınç altında tuttuk. Bununla birlikte Gerling, M. ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmalarda oluşturma sırasında ortamda bulunan basınç değiştirilerek belirli limitler içerisinde oluşturulan filmler içerisindeki nanokristal yapıların değişikliklere maruz kaldıkları belirtilmiştir [16]. Büyütülmüş filmler üzerine yapılan deneylerden benzer şekilde ideal SiO<sub>x</sub>: Ge film büyütme

basınç büyüklüğünün 1 Torr olması gerektiğine ve bu basıncın altında ve üstünde oluşturulan filmlerde etkilerine rastladıkları yorumlarını eklemiştir.

Plazma elektronların, iyonların radikallerin (çiftlenmemiş elektronlu atom veya moleküller) birbirleri arasında etkileşmeleri sağlamak açısından kullanılan etkili bir kimyasal ortamdır [17]. Özellikle 1970'lerden sonra, RF yardımı ile plazma oluşturma sıklıkla kullanılmaya başlanmış olup, bu yöntemle yüksek teknoloji gereksinimi duyulan özellikle büyük boyutlu elektronik devrelerde, ince film üretimi ve inceltme yöntemlerinde çoğunlukla kullanılmaktadır. RF, diğer plazma türlerinden büyük boyutlarda uygulanabilir olması sebebiyle öne çıkarmaktadır [18].

Kimyasal buhar depolama tekniği yarıiletken teknolojisinde en çok kullanılan ince film metotlarından birisidir. Bu yöntemle, iletken yalıtkan ya da yarıiletken özellik gösteren çok çeşitli filmler büyütülebilir. Bugün bu yöntem birçok farklı yapıdaki reaktörler tarafından sağlanabilmektedir. Örneğin, PHCVD sistemlerinde ışık kaynağı kullanılırken LACVD sistemlerinde lazer kullanılmaktadır.

CVD işlemi basit bir anlatımla gaz fazındaki reaktantların sıcak bir yüzeyde tepkimeye girip katı fazda istenen filmi oluşturması esasına dayanır. Pratikte film oluşumuna yol açan kimyasal reaksiyonlar sadece tabaka yüzeyinde değil gaz faz içinde de oluşur. Katı yüzey üzerindeki reaksiyonlara heterojen reaksiyon, gaz fazdakilere ise homojen reaksiyon adı verilir. Heterojen reaksiyonlar yalnız sıcak yüzeylerde olduğu ve yüksek kalitede filmlerin oluşmasına neden olduğu için tercih edilmektedirler. Yüzey tepkimeleri ise sıcaklığa üstel olarak bağlıdır ve aşağıdaki formülle modellenilebilir.

$$R = r_0 e^{-(e_a/k_B T)} \quad (\text{düşük sıcaklık}) \quad (2.7)$$

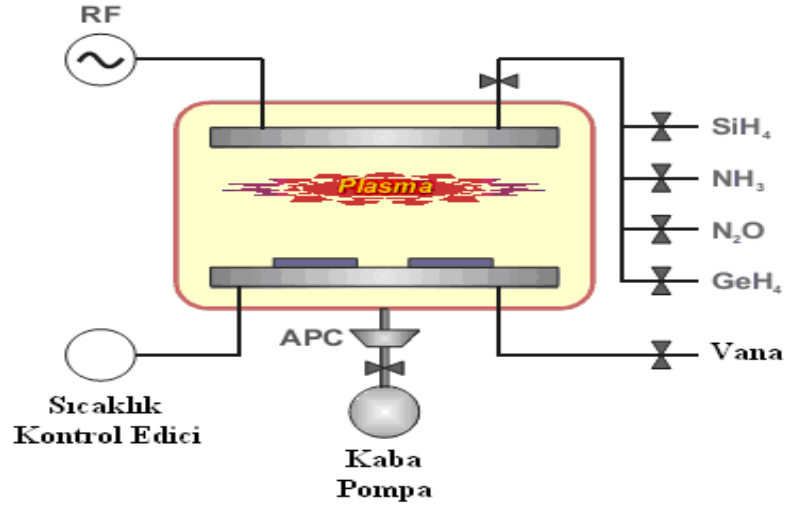
Burada R süreç hızı  $r_0$  frekans faktörü  $e_a$  aktivasyon enerjisidir. Bu formüle göre sıcaklık arttıkça yüzey reaksiyon hızı da artmaktadır. Sıcaklık çok artarsa yüzey reaksiyon hızı o kadar artar ki yüzeye taşınan reaktan gaz miktarı reaksiyonu karşılamaya yetmemeye başlar. Bu durumda depolama hızı, gazların tepkime

yüzeyine taşınmasıyla sınırlanır. Bu tip süreçlere kütle transferiyle sınırlı süreçler denir. Düşük sıcaklık bölgesinde ise tepkime hızı yüzeye gelen tüm gazların reaksiyona girmesine yetmeyecek kadar azalır. Bu durumda, süreç reaksiyon hızıyla orantılıdır. Kütle taşınmasıyla sınırlı bölgeden reaksiyon hızıyla sınırlı bölgeye geçiş sıcaklığı, aktivasyon enerjisine ve gaz akış şartlarına bağlıdır. Bir bölgeden diğerine geçiş tek bir sıcaklığa karşı gelmeyip her zaman bir geçiş bölgesi vardır. Bu etki Rice, Ramsperger, Kassel ve Marcus tarafından tanımlanmış olup RRKM etkisi olarak bilinmektedir [19].

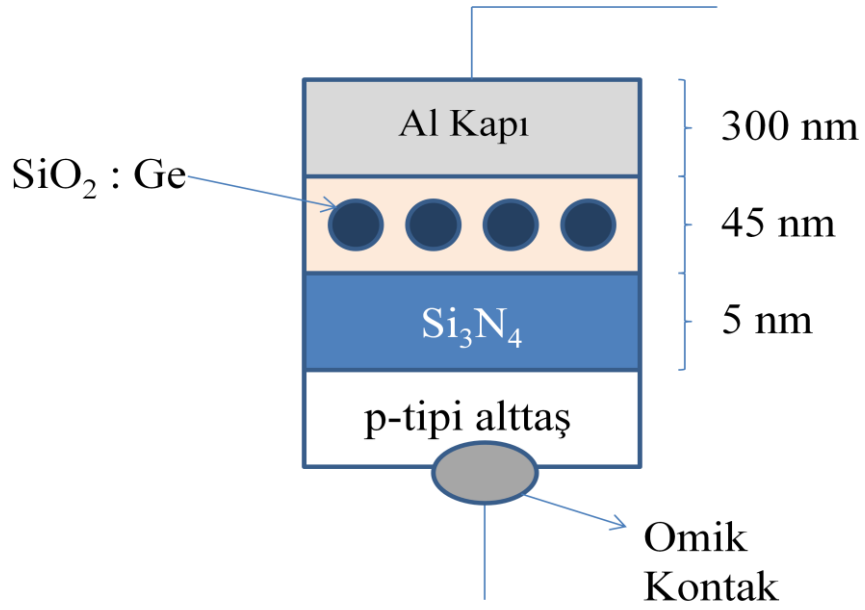
Düşük ve yüksek sıcaklıklarda, yüzeye difüz eden madde miktarı difüzyon katsayısı ile sıcaklık arasında aşağıdaki denklem ile ifade edilir.

$$D \approx T^{1.5-2} \text{ (yüksek sıcaklık)} \quad (2.8)$$

Homojen reaksiyonlar ise gaz faz içinde parçacık oluşumuna neden olurlar. Gaz fazındaki tepkimeler gazların yüzeye taşınması işlemidir. Bu tepkime sürüklenme ve difüzyonla oluşur ayrıca bu tepkimelerin sıcaklığa bağımlılığı yüzey tepkimeleri yanında çok daha azdır. Bu parçacıklar yüzeye iyi yapışamazlar ve film içinde boşluklara neden olurlar, bu çeşit reaksiyonlar sonunda oluşan filmler daha az yoğun olup daha fazla hata içermektedirler. Üstelik homojen reaksiyonlar, reaksiyon gazlarının yüzeyde fakirleşmesine neden olurlar. Bu sıcaklığın değişimi ile ise oluşan ince filmlerin yapısal ve optik karakteristiğini kontrol edilebilir bir şekilde değiştirmektedir. Deneylerimizde paralel plaka Plasmalab 8510C reaktörü kullanılmıştır ve 350 °C sıcaklığı sabit olarak belirlenmiştir.



Şekil 2. 7. PECVD sisteminin temsili gösterimi



Şekil 2. 8. Hazırlanan örneklerin yapısı

**Çizelge 2. 2.** Örneklerin PECVD parametreleri

<b>Katman</b>	<b>Gaz Akış Hızı (Sccm)</b>	<b>Basınç (Torr)</b>	<b>Büyüme Hızı (Å/s)</b>
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiH <sub>4</sub> : NH <sub>3</sub> = 200 : 4 He : 50 N <sub>2</sub> : 75	0,5	1
SiO <sub>2</sub> : Ge	SiH <sub>4</sub> : GeH <sub>4</sub> : N <sub>2</sub> O 180 : 90 : 180	1	3,75
SiO <sub>2</sub> : Ge	SiH <sub>4</sub> : GeH <sub>4</sub> : N <sub>2</sub> O 180 : 120 : 180	1	3,00
SiO <sub>2</sub> : Ge	SiH <sub>4</sub> : GeH <sub>4</sub> : N <sub>2</sub> O 180 : 150 : 180	1	2,5

RF; Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Katmanı için 3W, SiO<sub>2</sub> : Ge Katmanı için 10 W' tır.

Gaz Kaynakları : SiH<sub>4</sub> : N<sub>2</sub> içerisinde % 2 SiH<sub>4</sub>, GeH<sub>4</sub> : N<sub>2</sub> içerisinde % 2 GeH<sub>4</sub>,  
N<sub>2</sub>O,

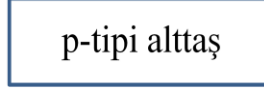
NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, He ve NH<sub>3</sub> : Saf

Alttaş Sıcaklığı : Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> için 200 °C, SiO<sub>2</sub> için 350 °C

Tavlama Şartları : Örnekler farklı GeH<sub>4</sub> oranları için 500, 600, 800 ve 900 °C sıcaklıklarında ve 15, 30 ve 60 dakika tavlama sürelerinde olmak üzere hazırlanmıştır.

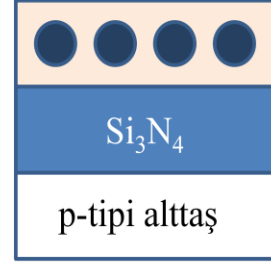
### 2.3.2. Üretim Basamakları

1.



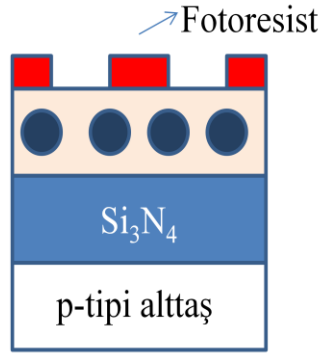
Silikon alttaş temizliği  
ACE, IPA, DI ve HF

2.

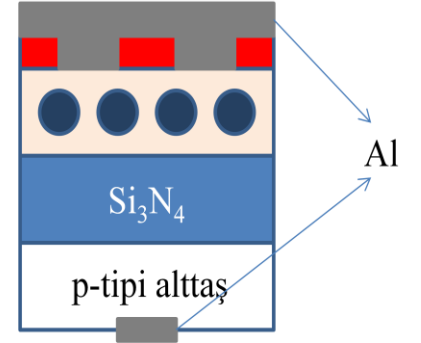


PECVD ile  $Si_3N_4$   
ve  $SiO_2 : Ge$  Katmanları  
Büyütülmesi ve Tavlama  
işlemleri

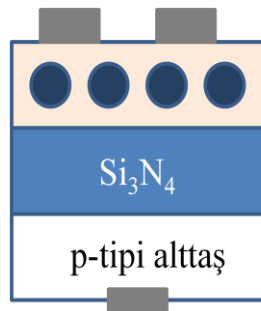
3. Farklı boyutlarda maskeleme yapılması



4. Metalizasyon



5.



Fotoresist kaldırılması  
Ve omik kontak için sistemin düşük  
Sıcaklıkta tavllanması

Şekil 2. 9. Örneklerin üretim basamakları

## 2.4. Ölçüm Teknikleri

### 2.4.1. Raman Spektroskopisi

Nanokristal yapıların gözlemlenmesi, nanometrik boyutlardaki parçacıkların özelliklerinin belirlenmesindeki zorluklar nedeniyle önemli bir konudur. TEM gibi gözlem tekniklerinin ayrıntılı bir gözlem için, yüksek çözünürlük kapasitesine sahip olması gerekir. Güncel bir karakterizasyon yöntemi olan PL, kuantumsal boyut etkisini yansıtmak yerine daha ziyade matris içindeki kusurlar gibi diğer ışımaya merkezlerinden kaynaklanabileceği için bazı durumlarda kesin sonuç vermez. Raman spektroskopisi, katı kimyasal yapıların analizinde güçlü ve tahribatsız bir tekniktir. Esasen, Ge-Ge bağları için parmak izi kanıtı sağlar ve böylece SiO<sub>x</sub> gibi bir matrisin içindeki Ge nanokristallerin oluşumu kolaylıkla gözlemlenebilir.

İlk olarak Raman spektroskopisi, 1927 yılında C. V. Raman tarafından organik bileşenleri ve çözeltileri tanımlamak için tasarlanmıştır. Bu teknik sayesinde ölçümler, malzemeye zarar vermeden yapılabilmektedir. Raman spektroskopi tekniği, maddelerin kendilerine özgü titreşimlerinin tespiti yolu ile malzeme karakterizasyon tekniği olarak kullanılmaktadır. 1970'lerden itibaren yarıiletken çalışmalarında sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır.

Monokromatik bir ışık demeti malzeme üzerine gönderildiğinde malzeme üzerinde meydana gelen saçılmaların çoğunluğu elastik olarak gerçekleşmektedir. Elastik saçılmalarda atomlar ve moleküller arasında bir enerji değişimi olmaz. Bu nedenle gönderdiğimiz ışık aynı dalga boyunda saçılır. Bununla birlikte bazı durumlarda bu saçılmalara çok daha zayıf şiddetlerde (gelen ışık  $\propto 10^{-5}$ ) elastik olmayan saçılmalar da eşlik edebilmektedir [20]. Monokromatik ışık ile saçılan ışık arasındaki enerji farkı incelendiğinde elastik olmayan saçılma içeriğinin maddeden maddeye göre değiştiği tespit edilmiştir [21].

**Çizelge 2. 3.** Stokes, Rayleigh ve Stokes olmayan saçılmalar için enerji seviyeleri ve oluşan etkileşmelerin gösterimi

Stokes Saçılması	Stokes Olmayan Raman Saçılması
$\hbar\omega_s = \hbar\omega_i - \hbar\omega_0$ , $\hbar\vec{k}_s = \hbar\vec{k}_i - \hbar\vec{k}_0$	$\hbar\omega_{As} = \hbar\omega_i + \hbar\omega_0$ , $\hbar\vec{k}_{As} = \hbar\vec{k}_i + \hbar\vec{k}_0$
$\omega_s$ frekans, $\vec{k}_s$ saçılan fotonun dalga vektörü	$\omega_{As}$ frekansı, $\vec{k}_{As}$ saçılan fotonun dalga vektörü
$\omega_i$ frekans , $\vec{k}_i$ gelen fotonun dalga vektörü	
$\omega_0$ frekansı , $\vec{k}_0$ vektörel fonon dalgası	
<b>Yayımlanan Işığın Şiddeti</b>	
$I_s \propto  e_i \cdot R \cdot e_s ^{1/2}$ şeklinde verilir. $e_i$ gelen ışının polarizasyonu	
$e_s$ saçılan ışının polarizasyonu R, Raman tensörü olarak belirtilmektedir.	
$S_0, N_0$ : elektronik ve titreşim temel düzeyleri	
$S_1, N_1$ : elektronik ve titreşim ilk uyarılma seviyeleri	

Malzeme ile ışık arasındaki Raman etkileşimlerinden kaynaklanan saçılmayı üç olası durumda açıklayabiliriz.

**1.** Eğer saçılma elastik ise saçılmadan sonra fotonun enerjisi değişmez [22]. Elastik olarak gerçekleşen bu etkileşmeler Rayleigh saçılmaları olarak bilinirler. Bu saçılmalarda gelen foton ile saçılan foton arasındaki enerji farkı tam olarak

moleküler iki titreşim seviyesi arasındaki enerjiye eşittir. Molekül ile foton arasındaki elastik olmayan ise Raman saçılmaları olarak adlandırılmaktadır.

2. Eğer titreşim enerjisi çarpışmadan sonra artıyor ise, saçılan fotonun enerjisi de aynı miktarda azalıyor demektir. Bu sebeple saçılan ışık gelen ışıktan büyük dalga boylarında gözlemlenir [23]. Bu saçılma Stokes kayması olarak adlandırılır. Saçılma sürecinde momentum ve enerji korunmaktadır.

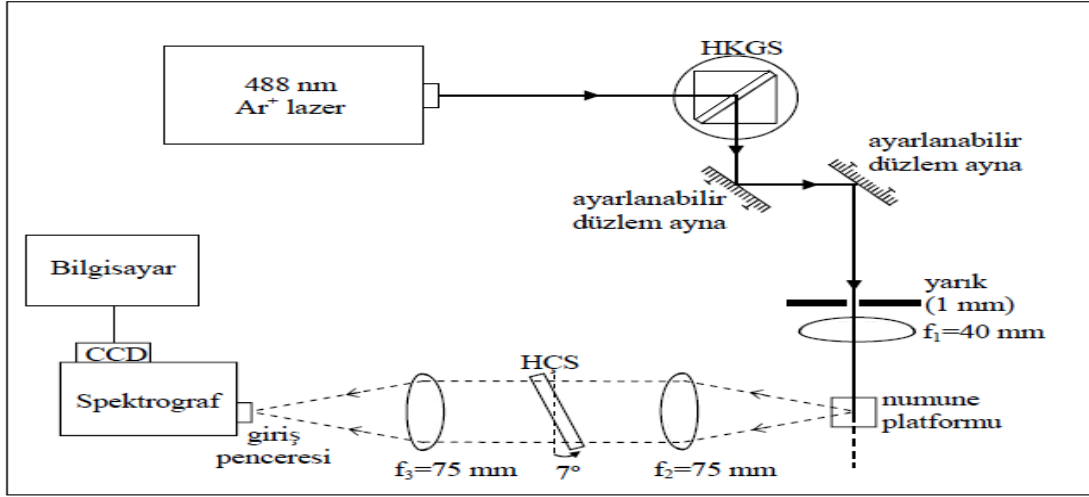
3. Eğer titreşim enerjisi çarpışmadan sonra azalıyor ise, saçılan fotonun enerjisi de aynı miktarda artıyor demektir. Bu yüzden saçılan ışık gelen ışıktan kısa dalga boylarında gözlenebilirler. Bu olay Ters Stokes kayması olarak adlandırılır. Bu tür bir saçılma sadece molekülün titreşim modlarında bulunduğu durumlar da gerçekleşir. Bu malzemelerin daha önceden başka bir kaynak tarafından uyarılması gerekmektedir.

Raman spektrumunun öne çıkan bazı artı ve eksi yönlerini kısaca şu şekilde belirtebiliriz:

- I. Farklı seçim kuralları kullanılarak tamamlayıcı bilgilere sahip olunabilir,
- II. Kolay bir şekilde uygulanabilir,
- III. Özel bir numune hazırlama metodu bulunmaması kolaylık sağlar,
- IV. Geniş bir çalışma bölgesine sahip olması nedeniyle birçok malzemeli deney aynı düzeneğe üzerinde yapılabilir,
- V. Sinyal şiddeti düşüktür. ( $10^{-8} \times I_0$ ),
- VI. Bazı durumlarda kirliliklerin spektruma katılması veya spektrumu engellemesi sıkıntı yaratır.

#### **2.4.1.1. Raman Spektroskopisi Deney Düzeneği**

Raman ölçümlerinin gerçekleştirilebilmesi için Şekil 2.10'daki gibi bir deney düzeneği kullanılmıştır.



**Şekil 2. 10.** Raman spektroskopisi ölçüm işlemlerinin gerçekleştirildiği deneysel düzeneğin şematik gösterimi [24].

Raman saçılmasında, gelen fotonların  $>10^7$  tanesinden en fazla bir tanesi Raman saçılmasına uğrar. Bu düşük orandaki sinyali ölçmek oldukça zordur. Numuneden zayıf olarak saçılan Raman ışığını ölçebilmek için CCD detektör kullanılır. Toplanan ışığın şiddeti  $f_2$  merceğinin  $f/\#$  sayısının ters karesiyle ve (CCD) detektörün sinyal / gürültü oranı ile doğru orantılıdır. 488 nm dalga boylu lazer ışığı numuneden saçılırken Raman ve Rayleigh saçılmasına uğrar. Yaklaşık olarak 50 mW'lık güce ayarlanmış lazer demeti  $1\pm\%5$  mrad'lık bir açısal ıraksamaya sahiptir. Raman saçılmasının zayıf olmasına karşılık Rayleigh saçılması çok şiddetlidir ve gelen lazer demeti ile aynı dalga boyuna sahiptir. Lazer demeti içerisinde kullanılan dalga boyundan başka, plazma çizgileri ve florışıl çizgiler vardır. Lazerden gelen istenmeyen plazma ve florışıl çizgilerini durdurmak için HKGS (Holografik Kuşak Geçiren Süzgeçler) kullanılır. Daha sonra lazer demeti iki ayarlanabilir düzlem ayna sayesinde yönlendirilir ve odak uzaklığı 40 mm olan mercekle numune üzerine odaklanır. Numuneden saçılan lazer demetinin odak uzaklığı 75 mm olan bir mercekle kullanılarak koşutlanması sağlanır. Koşut hale gelen lazer demetinin 488 nm'deki Rayleigh saçılması HÇS (Holografik Çentik Süzgeci) tarafından durdurulur. Daha sonra, saçılan demet odak uzaklığı 75 mm olan bir mercekle spektrografın giriş penceresine odaklanır. Spektrografın çıkış penceresindeki spektral kuşak genişliğini

ölçmek için CCD dedektör kullanılmıştır. CCD dedektör üzerinde hangi piksele hangi dalga boyunun karşılık geldiğini belirleyebilmek için Xe ve Hg-Ar kalem tipi kalibrasyon lambaları kullanılmış olup tüm ölçümler oda sıcaklığında ( $T = 293 K$ ) gerçekleştirilmiştir.

#### 2.4.1.2. Monokromatör

Yapılan deneylerde yüksek çözünürlüğe sahip Jobin Yvon (JY) U1000 marka-Turney tip monokromatör kullanıldı. Monokromatörler gelen ışığın dalga boyunu istenilen bir dalga boyuna ayarlayabilirler, bu ise saçılma, soğurulma ve değişik dalga boyutlarında ışımaya miktarının tespit edilmesine ihtiyaç duyulan uygulamalarda vazgeçilmez bir düzenek imkanı sağlamaktadır. Basit olarak monokromatörler mekanik bir düzeneğe bağlı kırınım ızgarası ve aynalardan oluşmaktadır. İstenilen dalga boyundaki ışığı dedektöre iletebilmesi özelliği ile malzemelerin yapısal karakterizasyonu için parmak izi özelliği taşıyan Raman ve Fotoışımaya gibi deneyler için ayrılmaz bir parça haline gelmiştir. Çizelge 2.4’de kullanmış olduğumuz monokromatörün teknik özellikleri genel olarak verilmiştir [25].

**Çizelge 2. 4.** Jobin Yvon (JY) U1000 marka monokromatörün teknik özellikleri

<b>Odak Uzaklığı:</b>	1 m
<b>Açıklık (Aperture):</b>	f/8
<b>Çözünürlük:</b>	579.1 nm de $0.15 \text{ cm}^{-1}$
<b>Doğruluk:</b>	$5000 \text{ cm}^{-1}$ ’de $1 \text{ cm}^{-1}$ sapma
<b>Tekrarlanabilirlik (Reproducibility):</b>	$0.1 \text{ cm}^{-1}$
<b>Çalışma Bölgesi:</b>	320 ile 910 nm arası

#### 2.5. Fotoluminesans

Fotoluminesans (PL) tekniği, genellikle yarıiletken optik geçişleri malzemenin salınan ışımaya ölçülmesi yoluyla kullanılan optik ara yöntemler arasında yer

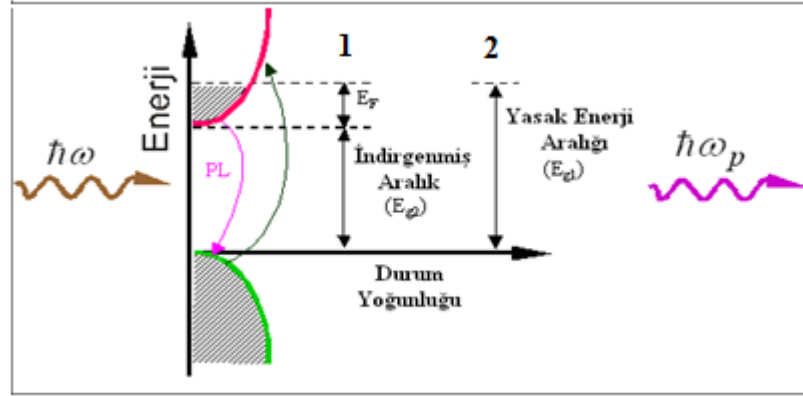
almaktadır. Ayrıca optik soğurma yapan merkezlerin konsantrasyonları ile orantılı olarak geçen ışığın şiddetindeki değişimden belirlenen soğurma katsayısını ölçmek için eksiksiz bir tekniktir. PL tekniğinde ölçümlerin malzemeye kontaksız ve tahribatsız bir şekilde yapılabilmesi, son derece etkili bir teknik olmasını sağlamıştır.

### **2.5.1. Işıma Mekanizmaları**

Yarıiletken malzeme yasak enerji aralığından daha büyük enerjili bir lazer ile uyarılırsa yarıiletken içerisinde kararlı durumda bulunan elektronlar uyarılmış ve aktif hale getirilmiş olacaktır, elektronlar izin verilen üst enerji seviyelerine ilerlerken, değerlik bantı içerisinde yerlerine deşik (hole) oluşur. Uyarılmış enerji seviyelerinde bulunan elektronlar iletkenlik bantında uzun süre bulunmak istemeyip ( $10^{-8}$  sn) yeniden kararlı enerji seviyelerine döneceklerdir. Temel durum enerjilerine dönen elektronlar fazla enerjilerini ortama yarıiletken malzemenin dolaylı ya da dolaysız bant aralığına sahip olmasına göre değişmekle birlikte fazla enerjilerini fotonlara (ışımali geçiş) ya da fononlara, örgü atomlarının salınımı (ışımsız geçiş) sağlayacak şekilde aktaracaklardır. Işımalı geçişlerde fotonun enerjisi izin verilen iki enerji seviyesi arasındaki bant enerjisi kadardır, yani fotonun enerjisi bize iki durum arasındaki enerji farkını belirtir. Işımanın şiddeti ve dalga boyu ise bize malzeme hakkında önemli bilgiler sağlayabilmektedir. Bununla birlikte ışımının kaynağı bazen ekzitonlardan kaynaklandığı gibi bu geçişlere bazen kusurlar da eşlik edebilmektedir. Yine ortamdaki ışığın şiddeti de işlemlerin ışımali ya da ışımsız olmasına göre değişmektedir.

Elektron ve deşik çiftleri denge durumlarına madde içerisinde ki birçok değişkene bağlı olmakla birlikte birçok farklı yol ile ulaşabilirler. Düşük sıcaklıklarda olası durum rekombinasyonun farklı durumları ile gerçekleşmektedir. Elektron ile deşğin birleşimi ile serbest eksiton oluşur bu oluşuma Wannier-Mott eksitonu adı verilmektedir [26]. Bu eksitonların karakteristik özellikleri yüksek hareket kabiliyetine ve düşük bağlanma enerjilerine sahip olmalarıdır. Serbest elektronlar örgü içerisinde rahatça ışımali ya da ışımsız Rekombinasyona uğrayacakları zamana kadar ya da matris içerisindeki kusurlar ile karşılaşacakları zamana kadar

dolaşabilmektedirler. Serbest elektronlar kusurlar ile karşılaştıklarında enerjilerinin bir kısmını (kirliliğin türüne bağlı olmak üzere) kaybetmektedirler veya kusur merkezlerinde ekzitonlar bağlı ekziton formuna dönüşebilmektedirler. Fotoluminesans uygulamalarından bazıları olarak bant aralığı tayini, kirlilik seviyesi ve kusur saptanması, Rekombinasyon mekanizması ve ya malzeme kalitesinin saptanması olarak gösterilebilir [27].



**Şekil 2.11.** Dolaysız bant aralığına sahip bir n-tipi yarıiletkenin bant yapısı ve lüminesansın Sistematik gösterimi

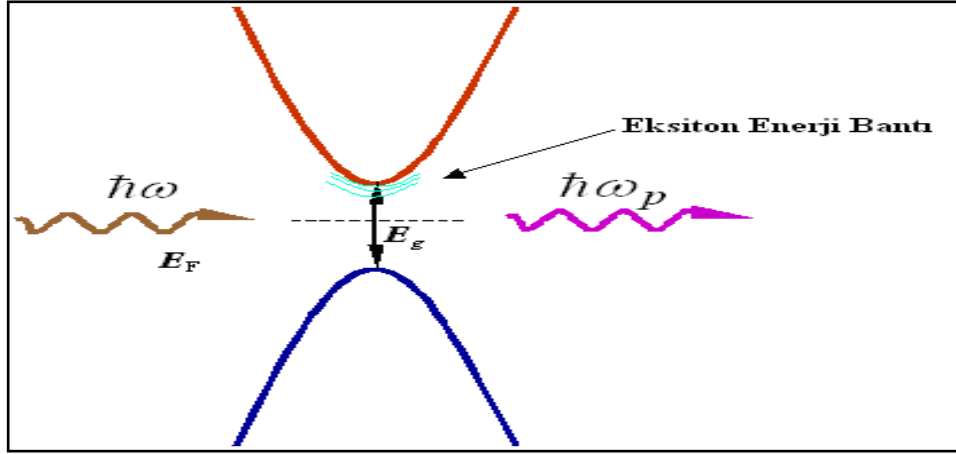
Eğer malzeme bant aralığından daha büyük bir enerjiye sahip bir ışınma kaynağı ile optik olarak uyarılırsa, ortamda elektron-deşik (ekziton) çifti oluşur. Dolaysız bant aralığına sahip asal yarıiletkenlerde PL enerjisi

$$\hbar\omega = E_g \quad (2.9)$$

Eğer fonon yardımı ile lüminesans gerçekleşiyor ise yani dolaylı bir bant aralığına sahip ise

$$\hbar\omega = E_g \pm \hbar\Omega \quad (2.10)$$

olarak gösterilmektedir. Burada  $\hbar\omega$  gelen fotonun enerjisi,  $E_g$  bant aralığı ve  $\hbar\Omega$  yutulan ya da saçılan fononun enerjisini tanımlamaktadır.



**Şekil 2.12.** Eksitonik Etkinin Gösterimi

Dolaysız bant aralığına sahip yarıiletkenlerde Eksitonik etki genel olarak Denklem (2.11) ile verilmektedir.

$$\hbar\omega = E_g - E_{ex} \quad (2.11)$$

Nanomalzemelerde ise FL dalga boyu, parçacık büyüklüğüne bağlı olarak değişmektedir.

$$\hbar\omega = E_g - E_{ex} + \Delta E \quad (2.12)$$

Yine dolaylı bant aralığına sahip yarıiletkenler için nano-boyutlarda yazılır

$$\hbar\omega = E_g - E_{ex} + \Delta E \pm \hbar\Omega \quad (2.13)$$

### 2.5.2. Asal Lüminesans

Şekil 2.12’de kristalin kendisinden yayınlanan ve yalnızca kristalin kendi bant yapısına bağlı karakteristik iki ışımalı geçişin şematik mekanizmaları verilmiştir. 1 numaralı geçişteki mekanizma iletkenlik bantındaki elektronların değerlik bantındaki

boşluklarla ışımali geçişlere uğraması sonucu oluşmakta olup birçok yarıiletken de sıcaklığında görülen bu ışımının şiddeti, düşük sıcaklıklarda iletkenlik bantının üstündeki serbest elektron yoğunluğunun azalmasından dolayı düşmektedir. Bu geçişler banttan banta geçişler olarak adlandırılmaktadır. 2 numaralı geçiş için ise dış uyarma ile oluşan serbest elektron ve boşlukların yasak enerji aralığında Coulomb etkileşmesi neticesinde birbirlerine bağlanması ile oluşur. Toplam yük sıfır olduğundan serbest eksitonların kristal yapıda iletkenliğe katkıları yoktur. Bu eksitonların genellikle hayat süreleri çok kısa olup, bu kısa sürede birleşme neticesinde lüminesans piki oluşturulur.

### **2.5.3. Asal Olmayan Lüminesans**

Asal olmayan lüminesans kristal yapıda bulunan kirlilik atomlarının, yapısal kusurların veya yapıya katkılanan geçiş elementlerinin yapmış oldukları elektronik geçişlerden ibarettir.

### **2.6. X-Işını Dağılımı Spektroskopisi (EDAX)**

X-ışını dağılım analiz dedektörü, geçirmeli elektron mikroskop (TEM)'unda ya da taramalı elektron mikroskop (SEM)'unda bulunmaktadır. Örneklere gönderilen X-ışınları incelenerek numuneleri oluşturan elementler ve elementlerin yapıdaki oranları hakkında bilgilere ulaşılır.

### **2.7. X-Işını Kırınımı Spektroskopisi (XRD)**

X-ışını kırınımı spektroskopisi kristaller yapılar hakkında önemli bilgiler veren bir ölçüm tekniğidir. Basit olarak bir XRD ölçümü,  $\alpha$  açısı ile gönderilen x-ışınlarının, kristalden kırınım gerçekleştirdikten sonra,  $2\alpha$  açısındaki dedektör ile incelenmesi şeklinde gerçekleşir. XRD kullanılarak; kristallerin yönelimleri, yapıdaki stres bilgileri, örgü parametleri ve kristal boyutları hakkında bilgilere ulaşılabilir.

## 2.8. Elektriksel Karakterizasyon Ölçümleri

C-V ölçümleri Hp 4284A LCR metre ile alınmıştır. I-V ve TLM ölçümleri ise Agilent 4200 ile alınmıştır.

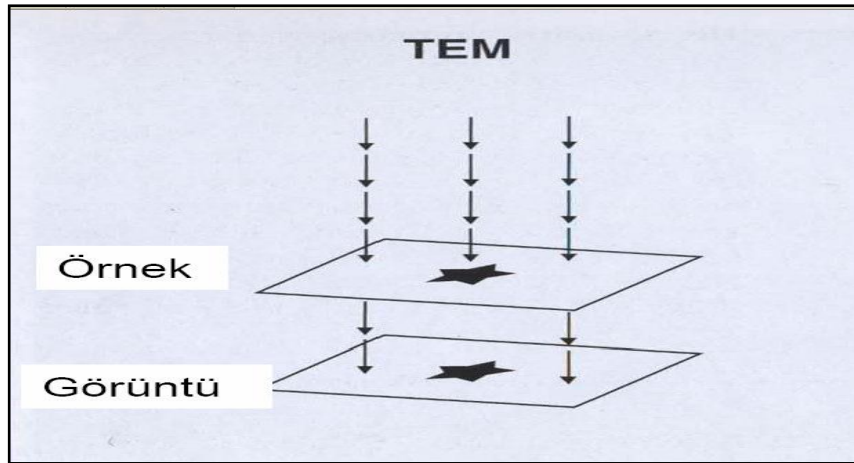
## 2.9. Geçirgen Elektron Mikroskobu (TEM)

Işığın hem dalga hem de madde özelliğinin fark edilmesiyle birlikte atom yapılarının ilk keşfi ortaya çıkmıştır. Işık ve diğer enerji çeşitleri hem dalga hem de madde özelliğine sahiptir. 1927 yılında C. J. Davisson ve L. H. Germer, elektronun dalga doğasını deneysel olarak doğrulamış ve yüksek enerjili bir elektronun düşük enerjili bir elektrondan daha küçük dalga boyuna sahip olduğunu da bulmuşlardır. Bu başarı, geometrik elektron optiğinin geliştirilmesi ile birlikte 1931 de E. Ruska ve M. Knoll tarafından ilk elektron mikroskobun icat edilmesiyle ve o zamandan beri birçok elektron mikroskobu geliştirilmesine sebep olmuştur. En önemli iki elektron mikroskobu tekniği Taramalı Elektron Mikroskobu SEM (Scanning Electron Microscope) ve Geçirgen Elektron Mikroskobu TEM (Transmission Electron Microscope) dir.

TEM’de hazırlanan küçük ve ince bir örnek, elektron tabancasından yayımlanan elektronların oluşturduğu düzgün akım yoğunluklu elektron demetiyle aydınlatılır. Elektronların enerjileri, yüksek gerilim durumunda 200 keV ile 3 MeV aralığında, orta gerilim durumunda ise 60–150 keV aralığındadır. İki kademeli yoğunlaştırıcı lens sistemi, aydınlatma aralığının ve aydınlatma altındaki aralığın değiştirilmesine olanak sağlar. Örneğin gerisindeki elektron yoğunluk dağılımı üç ya da dört kademeli bir lens sistemi ile floresan ekran üzerinde görüntülenir. Elektronlar, atomlarla esnek ya da esnek olmayan güçlü saçılmalarla etkileşirler. Bu nedenle numune çok ince olmalıdır. Numune kalınlığı; yoğunluğa, maddesel bileşime ve çözünürlüğe bağlı olarak 100 keV enerjili elektronlar için 5 nm ile 0,5  $\mu\text{m}$  arasındadır. Optik araçlarla gözlemlenebilecek en iyi mesafe 250 nm civarındadır. Işık mikroskoplarının çözünürlük limitleri ışığın dalga boyuyla sınırlı olduğundan, cismin içinden geçirilen yüksek enerjili elektronların görüntülenmesi prensibine

dayanan geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) Max Knoll ve Ernst Ruska tarafından 1930'larda yapılan çalışmaların sonucu geliştirilmiştir.

Yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronlar bir numune üzerine gönderilirse, elektronlar ile numune atomları arasında çeşitli etkileşimler olur ve numuneden değişik enerjide elektronlar ve X-ışınları açığa çıkar. Bu etkileşimlerden yararlanılarak numunenin incelenmesi elektron mikroskobunun prensibini oluşturur. Eğer hızlandırılmış elektronlar ince numune üzerine gönderilmiş ise, elektronların bir kısmı etkileşmeden, diğer bir kısmı da Bragg şartı sonucu kırınıma uğrayarak numunenin alt yüzünden dışarı çıkar. Bu tür elektronları kullanarak numunenin iç yapısının incelenmesi TEM sayesinde yapılır.



**Şekil 2.13.** TEM de görüntü oluşumu.

TEM'de yüzey yapılarının incelenmesi ve incelenen yapıların element analizini yapmak mümkündür. Elektron mikroskopları temel ve fonksiyonel olarak, optik mikroskopların aynısıdır. Yani her iki mikroskop ta çıplak gözle görülemeyen cisimleri büyötmek için kullanılır. İkisi arasındaki fark ise, optik mikroskopta ışık ışını, elektron mikroskobunda elektron kullanılmasıdır. TEM malzemelerin mikro yapısal karakterlerinin belirlenmesinde birincil araç olmuştur [28].



**Şekil 2.14.** JEOL 300 keV TEM in genel yapısı (Kırıkkale Üniversitesi Araştırma Merkezi)

Yüksek voltaj altında ivmelendirilen elektronlar belirli bir dalga boyuna sahip parçacıklar olarak düşünülebilir. Hızlandırılmış elektronların dalga boyu, de Broglie bağıntısı ile tanımlanır. TEM’de elektron demetinin çok küçük dalga boyuna sahip olması nedeniyle Bragg şartı küçük açılarda sağlanır. TEM’de ince bir numune içinden geçen elektron demeti, doğrudan geçen elektronlar ve kırınıma uğramış

elektronlar olarak ikiye ayrılır. TEM içinde tipik elektron demeti akımı yaklaşık 0,1 - 1  $\mu\text{A}$  dir. Bu akım numune düzleminden geçen  $10^{12}$  elektrona tekabül eder. Genellikle ısıtılmış tungsten flamanndan yayılan elektronlar yüzlerce keV enerjiler altında ivmelendirilirler. Yüksek hıza sahip elektronlar numune ile etkileşince hem kırınım hem de girişim yaparlar. Yüksek hızlarda elektrona eşlik eden de Broglie dalga boyu

$$\lambda = \frac{h}{P} \quad (2.14)$$

şeklinindedir. TEM içinde V potansiyeli altında hızlandırılan elektron eV değerinde kinetik enerjiye sahip olur.

$$eV = \frac{m_0 v^2}{2} \quad (2.15)$$

Elektronun momentumu ise

$$P = m_0 v = (2m_0 eV)^{1/2} \quad (2.16)$$

şeklinde ifade edilebilir. Buradan dalga boyunu uygulanan potansiyel farka bağlayan denklem

$$\lambda = \frac{h}{(2m_0 eV)^{1/2}} \quad (2.17)$$

olarak elde edilir.

Hızlandırıcı potansiyel artıkça elektronların dalga boyu azalır. Denklem (2.17) ile rölativistik olmayan dalga boylarını hesaplayabiliriz. Fakat 100 keV ve üzeri enerjilerde elektronun hızı ışık hızının yarısından daha fazla olduğundan rölativistik etki göz ardı edilemez. Dalga boyu için denklemimiz ise Denklem 2.18 deki gibi yazılır.

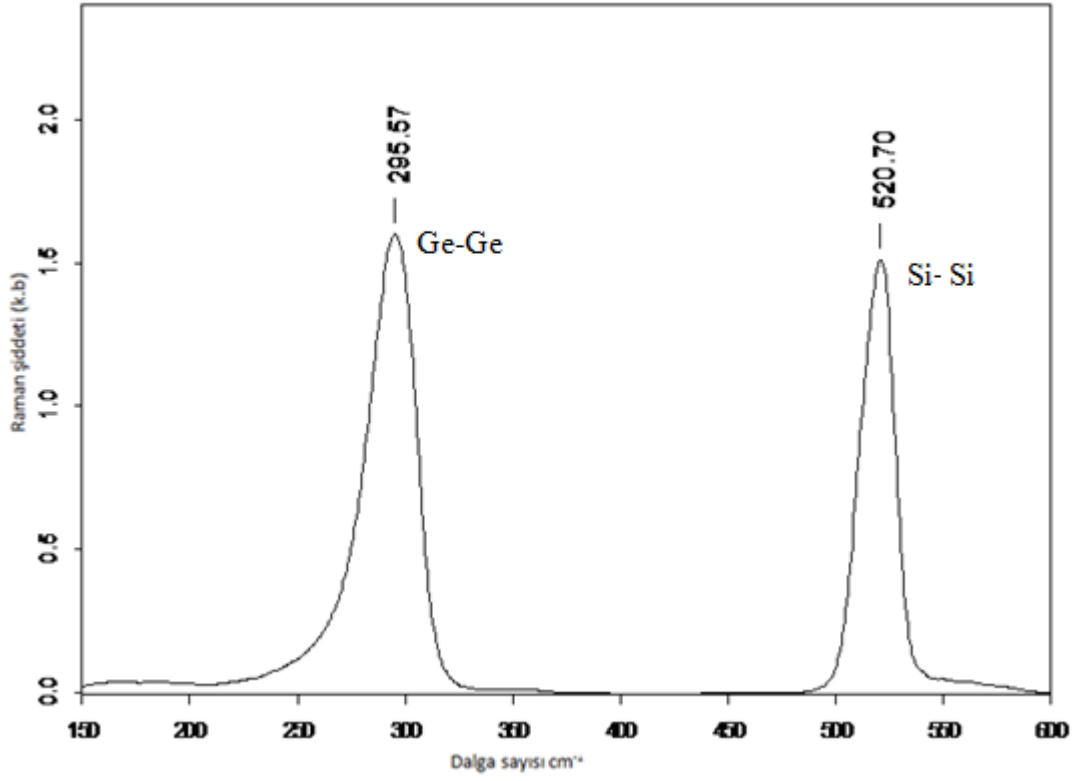
$$\lambda = \frac{h}{[2m_0 eV(1 + \frac{eV}{2m_0 c^2})]^{1/2}} \quad (2.18)$$

TEM de en önemli görevi objektif mercek yapar. Mikroskop ekranında izlenen görüntü, bu merceğin arka odak düzlemi ile ilk görüntü düzleminde olan olayların büyütülmüş şeklidir. Numunenin atom düzlemleri, gelen elektron demetine paralel ise, elektronlar numune içinden etkileşmeden geçer. Numunenin bazı yerlerinde atom düzlemleri Bragg şartını sağlarsa elektron demeti kırınıma uğrar ve bu bölgelerden direkt geçen elektronların şiddeti azalır. Eğer objektif merceğin görüntü düzlemi doğrudan ekrana aktarılırsa, görüntüde yoğunluk bulunmaz. Fakat objektif cihaz açıklığı yansıma düzlemine yerleştirilir ve merkez (000) noktasından geçen elektron demeti seçilirse, görüntüde yoğunluk sağlanmış olur. Bu tür görüntü "Aydınlık Alan" görüntüsü olarak isimlendirilir. Görüntüde elektronların numune ile etkileşmeden geçtiği bölgeler aydınlık ve kırınımın olduğu bölgeler karanlık olarak izlenir. Buna karşılık objektif cihaz, merkez noktaya yakın herhangi bir (hkl) noktasını oluşturan elektron demetini alacak şekilde yerleştirilirse, oluşan görüntü "Karanlık Alan" görüntüsü olarak adlandırılır. Bu görüntüde, seçilen (hkl) kırınım noktasının oluşumuna neden olan bölgeler parlak ve diğer kesimler de karanlık olarak izlenir [29].

### 3. SONUÇLAR

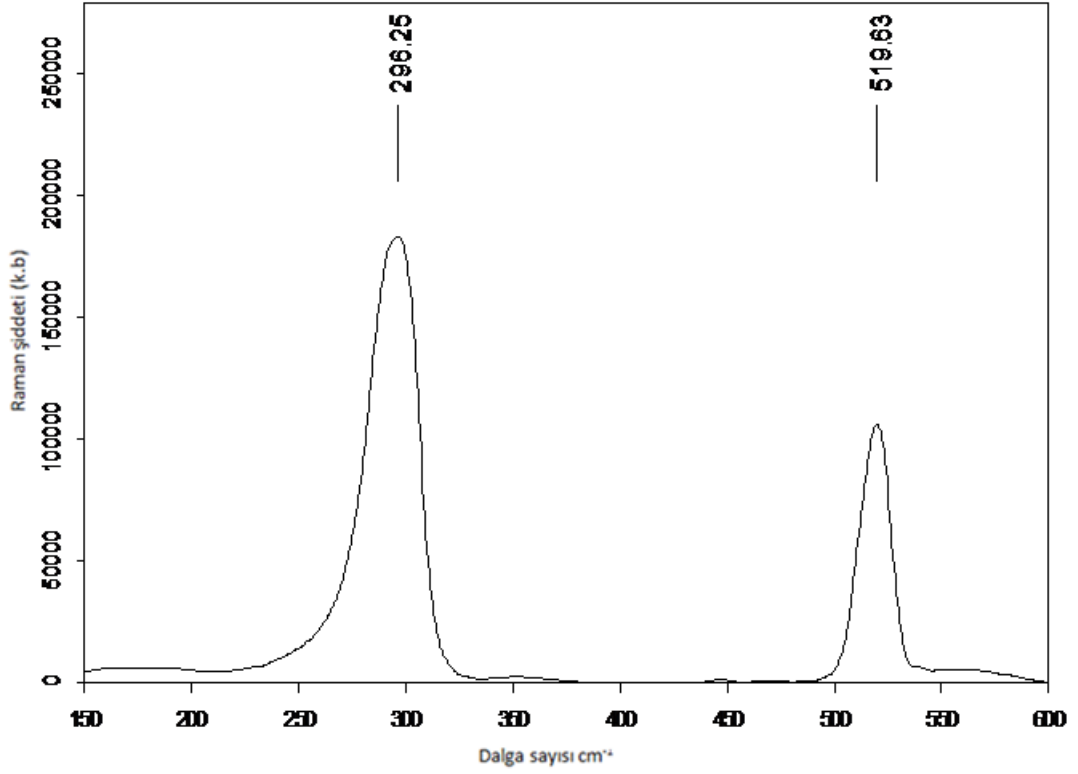
#### 3.1. Raman Sonuç Grafikleri

PECVD tekniği yardımıyla Ge kuantum nokta yapılar elde edilmek istendiğinde bu durum ancak belirli koşulların varlığında mümkün olabilmektedir. Bunlar kritik gaz akış oranı ve tavlama sıcaklığı gibi başlıca etkenlerdir. Kritik gaz akış oranının altındaki değerlerde yüksek tavlama sıcaklığına rağmen kristal Ge yapıların elde edilmesi mümkün olmayabilmektedir. Bu kısımda PECVD yöntemiyle büyütölmüş filmlerin karakteristiği, Raman spektrumları yardımıyla incelenerek yorumlanmaktadır. Bu yöntem, kimyasal yapı analizinde kullanılan tahribatsız bir yöntemdir. SiO<sub>2</sub> yapısı içerisindeki Ge-Ge ve Si-Ge yapılarının oluşumu hakkında kesin sonuçlar verebilmektedir. Piklerin darlığı ya da genişliğine bakılarak nanokristallerin boyutları hakkında yorum yapılabiliceği de ileri sürölmüşdür [30-32]. Kırıkkale Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarlarında bazı numuneler için elde edilen Raman Spektroskopisi sonuçları řu şekildedir



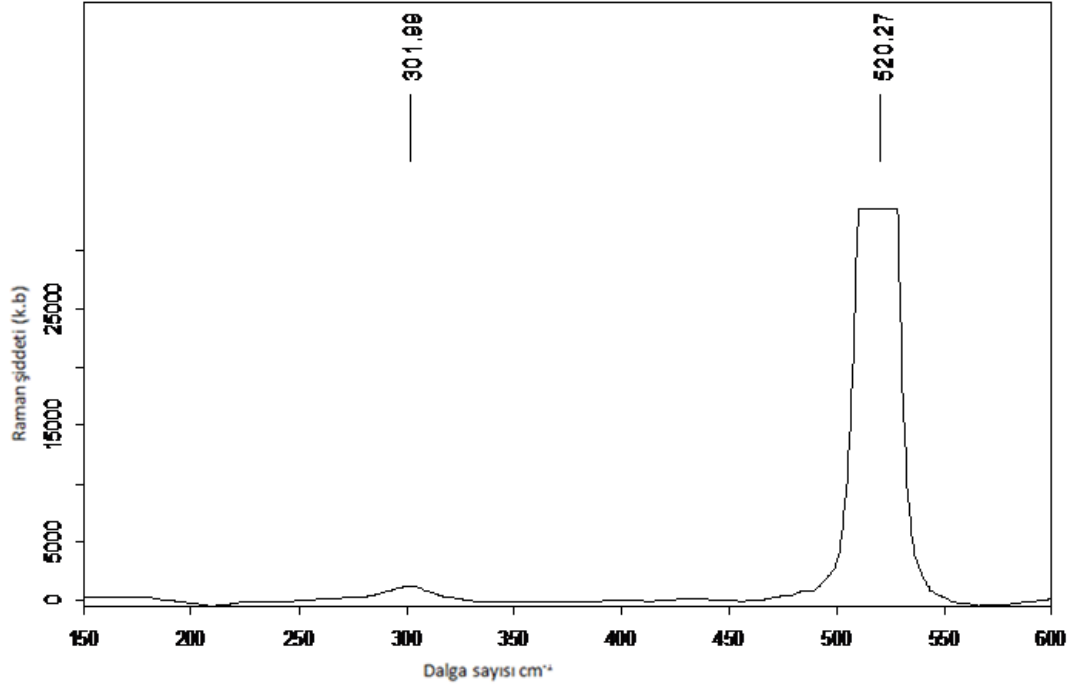
Şekil 3. 1. 900 °C' de 90 sccm 60 dk tavllanmış örneğin Raman grafiği

Şekil 3.1 incelendiğinde uygulanan sıcaklık ve sürede Ge nanokristalinin oluştuğu söylenebilir. Ge-Ge yapısı  $295.56 \text{ cm}^{-1}$  de meydana gelmiştir. Normal durumda Ge-Ge yapıların  $300 \text{ cm}^{-1}$  de oluşması beklenebilir. Elde edilen değerin  $300 \text{ cm}^{-1}$  in biraz altında olması yapı içerisinde enine stress olduğunu gösterir.



Şekil 3.2. 900 °C’de 120 sccm 60 dk tavllanmış örneğin Raman grafiği

Şekil 3.2 incelendiğinde uygulanan sıcaklık ve sürede Ge nanokristalinin oluştuğu söylenebilir. Ge-Ge yapısı 296.25  $\text{cm}^{-1}$  de meydana gelmiştir. Normal durumda Ge-Ge yapıların 300  $\text{cm}^{-1}$ de oluşması beklenebilir. Elde edilen değer 300  $\text{cm}^{-1}$  in biraz altında olması yapı içerisinde enine stress olduğunu gösterir.



Şekil 3.3 . 900 °C’ de 150 sccm 60 dk tavlanmış örneğin Raman grafiği

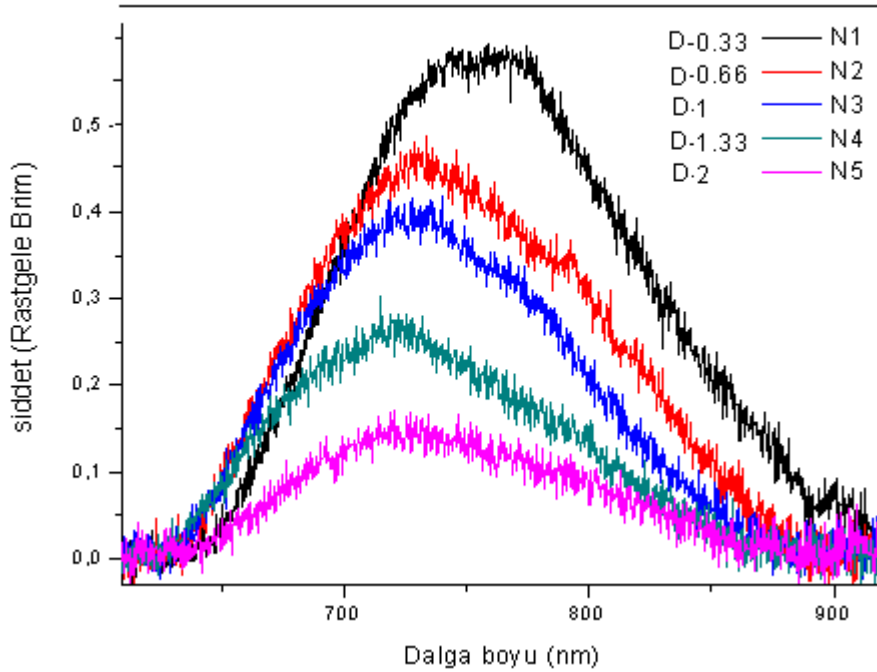
Şekil 3.3 incelendiğinde uygulanan sıcaklık ve sürede Ge nanokristalinin oluştuğu söylenebilir. Ge-Ge yapısı 301.83  $\text{cm}^{-1}$  de meydana gelmiştir. Normal durumda Ge-Ge yapıların 300  $\text{cm}^{-1}$  de oluşması beklenebilir. Elde edilen değerin 300  $\text{cm}^{-1}$  in biraz üzerinde olması yapı içerisinde boyuna stress olduğunu gösterir.

Tavlanmamış örneğin Raman grafiği alınmış ve tavlanmamış olduğu için beklendiği gibi herhangi Ge pik şiddeti gözlenmemiştir. Bu sonuçtan tavlanmamış örnekte Ge-Ge nanokristal yapısının oluşmadığı söylenebilir.

### 3.2. Fotolüminesans Grafikleri

Fotolüminesans için alınan ölçümlerde, Ned YAG 532 nm dalga boylu lazer kullanılmıştır. Kaynaktan çıkan ışın demeti farklı aynalarla yansıtılarak numune üzerine düşürülmüştür. Numuneden yansıyan elektromanyetik dalgalar CCD kamera yardımıyla toplanarak, yayımlanan ışımaya spektrumu elde edilmiştir.

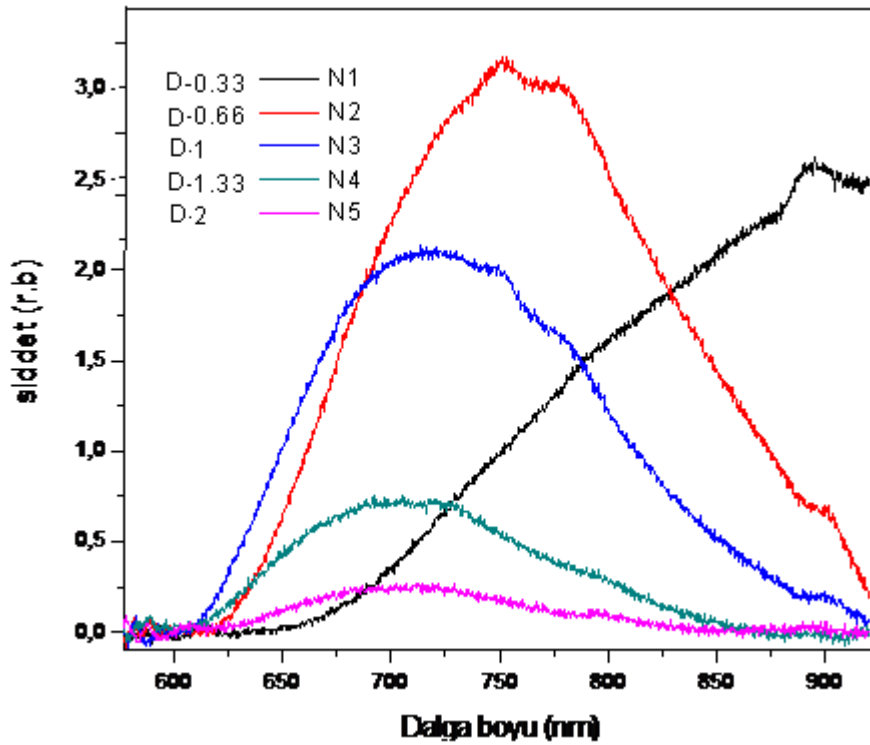
Aşağıdaki PL grafikleri, yapı içerisindeki silisyum yoğunluğunun fazla olduğu durumdan silisyum yoğunluğunun az olduğu duruma doğru, tavlama (As-grown), 500 700 ve 900 °C de fırınlanan örneklerin karşılaştırılmasını ve D=0.66 ve D=2 örneğinin farklı derecelerde sıcaklık değişimi ile tavlama fotolüminesans ışımaya piklerini vermektedir. Burada değişen R değeri ve sıcaklık değişimi ile nanokristal yapılar üzerindeki etkisi incelenmiştir. Fotolüminesans ışımaya yüksek dalga boylarına kayması yapı içerisindeki silisyum atomlarının azot ve hidrojen bağlarından ayrılarak Si-Si bağları kırılıp, nanokristal yapının artırılması demektir [33]. Işımanın şiddetinin artması da nanokristal sayısı ile ilgilidir [34].



**Şekil 3.4.** Farklı parametrelerde büyütülen tavlama örnekleri PL(dalga boyuna bağlı foto ışımaya) grafikleri

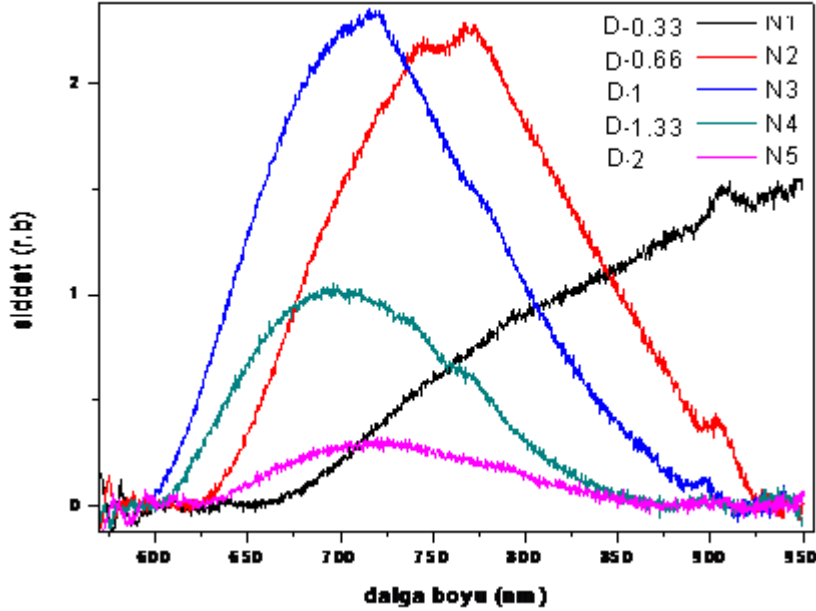
Amonyak gazının, silan gazına akış oranı 1.33 ün üstündeki değerlerde sitokometrik yapı, altındaki değerler ise zengin silisyum yapı oluşturur. 1.33 değeri kritik D sabiti olarak bilinir. D değerinin altındaki ve üstündeki yapıları incelediğimiz de 1.33 ün altındaki matrislerde silisyum nanokristal ışınması gözlenirken, 1.33 ün üstündeki değerde literatürdeki bilgilere göre nanokristal ışınması gözlenmez.

10 Watt RF gücü, 1 torr basınç ve 250 °C alttaş sıcaklığı her örnek için sabit tutulup, silan ve amonyak gaz akış oranları değiştirilerek silisyum alttaş üzerinde büyütülen, tavlannamış örneklerin Fotoluminesans ışınma grafikleri görülmektedir. Fotoluminesans ışınma piklerinin değişen gaz akış oranıyla pozisyonu incelenmiştir. 250 °C düşük alttaş sıcaklığında bile düşük şiddette silisyum nanokristal ışınması görülmüştür. Yapı içerisindeki silisyum atom yoğunluğu, seyrek silikon yapıya göre daha fazla olması, daha büyük silisyum nanokristal topakları oluşturmuş ve kuantum kısıtlama etkisiyle kırmızıya doğru bir kayma gözlemlenmiştir. Matris içerisinde silisyum yoğunluğu azaldıkça daha küçük çapta silikon nanokristal topakları oluşmuş ve kuantum kısıtlama etkisiyle maviye kayma gözlemlenmiştir. Zengin silikon yapıdan seyrek silisyum yapıya gidildikçe PL ışınmasının şiddeti düşmesinin sebebi silisyum nanokristallerin yoğunluğunun azalmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.5. 500 °C de 1 saat tavlannan örneklerin PL grafikleri

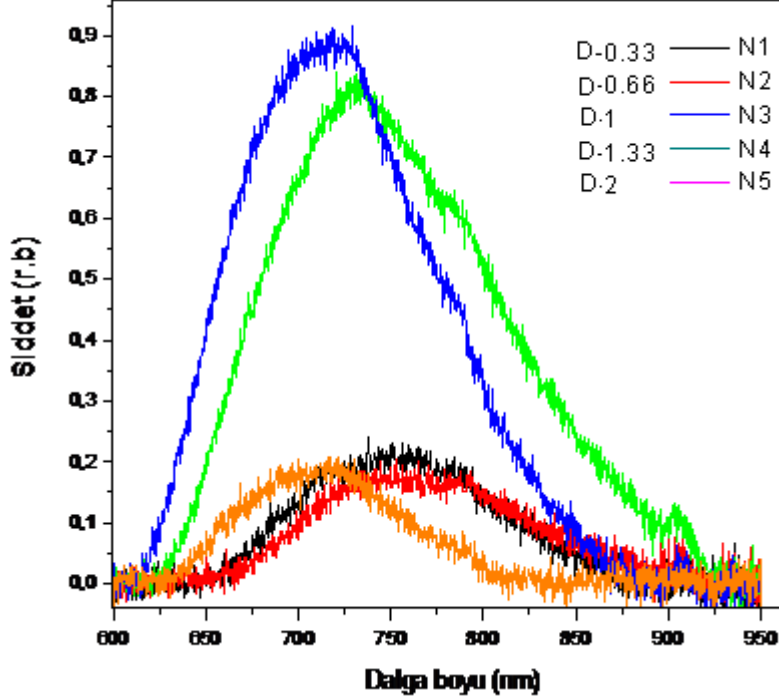
Şekil 3.5 farklı parametrelerde büyütülen örneklerin 2 mbar azot altında yüksek sıcaklık fırınında 1 saat süre ile 500 °C tavlama sıcaklığıyla elde edilen PL grafikleri görülmektedir. Burada değişen gaz akış oranlarının (D) fırınlama sıcaklığı ile değişimi incelenmektedir. Fırınlanan örnekler, Oswald topaklanmasında anlatıldığı gibi küçük boyuttaki yapılar fırınlanmanın etkisiyle topaklanarak daha büyük nanokristalleri oluşturmuştur. Bunun sonucu olarak yaklaşık 760 nm de pik veren tavlama yapılmamış N1 örneği (as-grown) fırınlama etkisiyle pik pozisyonu daha yüksek dalga boyuna kaymıştır. Fırınlanmayan örneklerde en şiddetli pik D=0.33 değerine sahip yapıydı ancak bu sette ise en yüksek şiddete sahip pik D=0.66 olan yapıdır. Diğer setlerde de fırınlama sıcaklığı arttıkça bu eğilim devam etmektedir.



Şekil 3.6. 700°C de 1 saat tavlanan örneklerin PL grafikleri

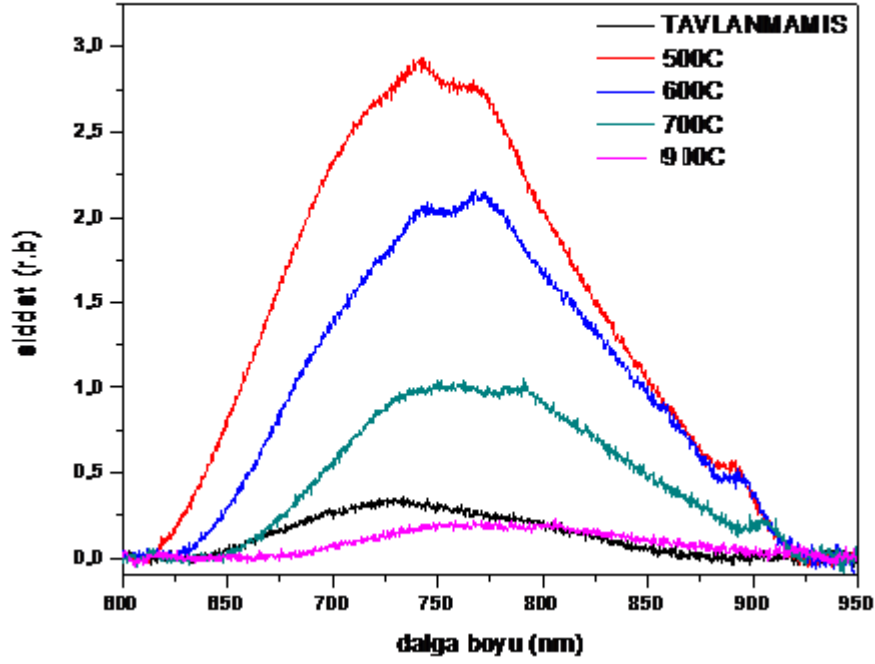
Şekil 3.6. PL grafiğinde 700 °C de 1saat fırınlanan örneklerin fotoluminesans ışınması görülmektedir. Bir önceki grafikte en şiddetli pik D=0.66 olan örnekte idi. Ancak 700 °C de fırınlanan örnekte en şiddetli pik D=1 olan örnektir. Buna göre N1 örneğinde küçük yapıdaki nanokristaller bir araya gelmiş ve dolayısıyla nanokristal boyutunu artırmıştır, nanokristal yoğunluğu azalmıştır. Fırınlama sıcaklığıyla PL şiddetinin giderek düşmesi bu açıklamaya işaret eder. Amonyak gazının silan gazına

oranı  $D=1.33$  olan örnek,  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  deki fırınlamaya göre daha şiddetli ışımaya vermiştir.  $D=2$  olan sitokiyometrik örneğin pik pozisyonunda ve ışımaya şiddetinde bir değişiklik gözlenmemiştir.



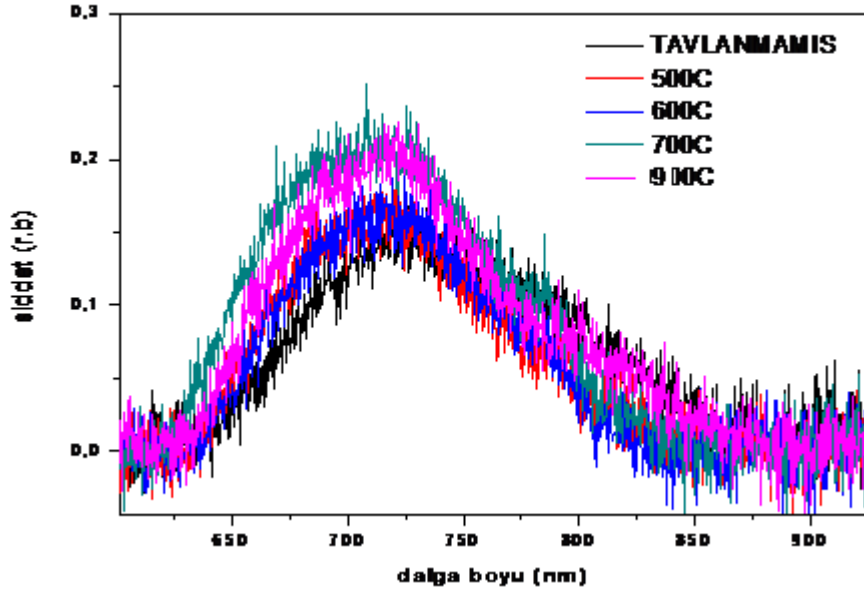
Şekil 3.7.  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  de 1 saat tavlanan örneklerin PL grafikleri

Yukarıdaki şekilde  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de fırınlanan örneklerin PL grafikleri görülmektedir. Fırınlama sırasında uygulanan bu yüksek sıcaklık değeri  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ki örneklerle karşılaştırıldığında fotoluminesans ışımaya şiddetinde N1 ve N2 nolu örneklerde önemli düşüş görülmekte ve pik pozisyonlarında yüksek dalga boylarına kayma gözlenmemektedir. Uygulanan bu sıcaklık değeri silikon nitrat matris içerisinde silikon nanokristallerinin oluşumu için uygun olmadığı düşünülmektedir.  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki en şiddetli pik N3 nolu örnekti, ancak daha yüksek sıcaklığa çıkıldıkça amonyak silan gaz akış oranı 1.33 olan örnek daha şiddetli fotoluminesans ışımaya vermektedir.



Şekil 3.8.  $D=0.66$  örneğinin farklı sıcaklıklarda tavllanmasıyla elde edilen PL grafiği

Şekil 3.8’de amonyak gazının silan gazına oranı  $D=0.66$  olan örneğin fırınlanmamış ve farklı sıcaklıklarda tavllanmış yapıların sıcaklığa bağlı fotoluminesans ışım grafiği görülmektedir. Fırınlanmayan örnek daha düşük şiddette ve daha düşük dalga boyunda pik vermektedir. Burada en şiddetli pik  $500^{\circ}\text{C}$ ’de fırınlanan yapıda daha yüksek sıcaklıklarda şiddet azalmakta, dalga boyu ise IR ye doğru kaymaktadır. Bu oluşum ısı etkisiyle yapı içerisindeki silikon atomlarını bir araya getirerek silikon nanokristal boyutlarının değiştiğini göstermektedir.



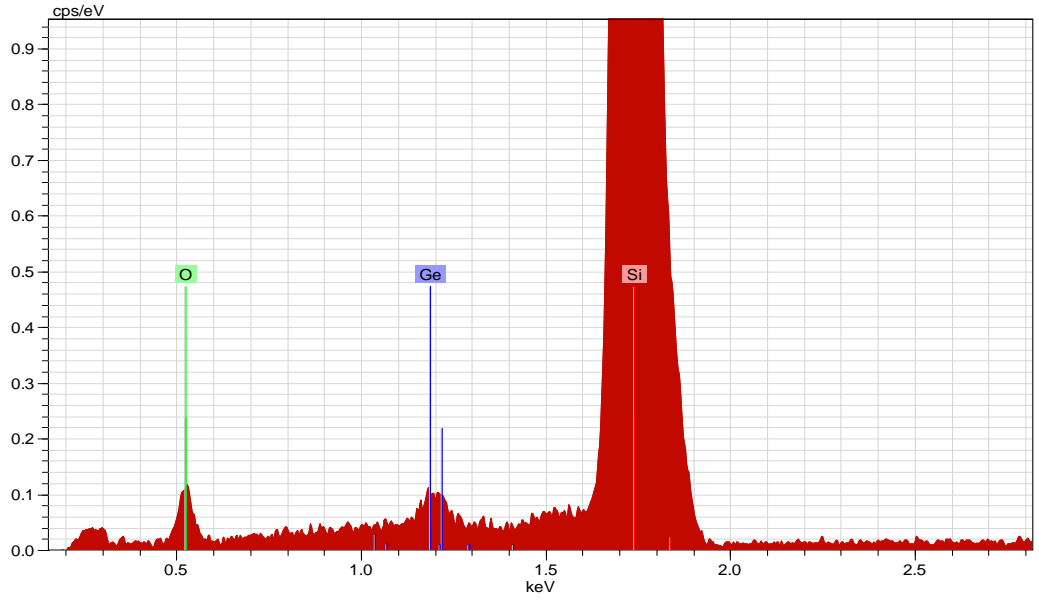
Şekil 3.9. D=2 örneğinin farklı sıcaklıklarda tavllanmasıyla elde edilen FL grafiği

Grafiğinde D=2 örneğinin tavlınmamış (as-grown), 500, 600, 700 ve 900 °C yüksek sıcaklık fırınında 2 milibar azot altında 1 saat süre ile fırınlanmış örneklerin foto ışınması görülmektedir. Burada D değeri sabit tutulup sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. Alınan ölçümlerde pik pozisyonunda ve fotoluminesans ışınma şiddetinde bir değişiklik görülmemiştir. Bu fotoluminesans yapısal kusurların veya yapıya katılanan geçiş elementlerinin yapmış oldukları elektronik geçişlerden kaynaklanmaktadır.

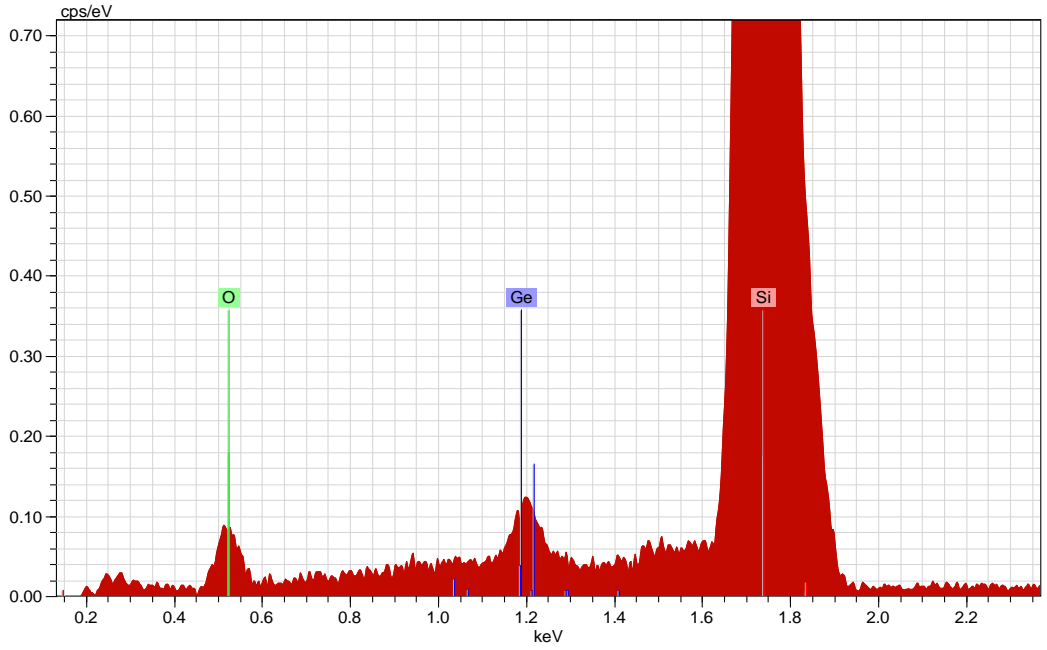
### 3.3. X Işını Grafikleri (EDAX)

EDAX analizleri, 900 C’de 150 sccm Ge akış hızıyla 60 dakika tavlınmış tek katlı, üç katlı ve beş katlı MOS-C örneklere kuş bakışı bakılarak, taramalı elektron mikroskopuyla yapılmıştır. Analiz yapılırken gerçek element değerlerine ulaşmak için silisyum elimine edilmiştir.

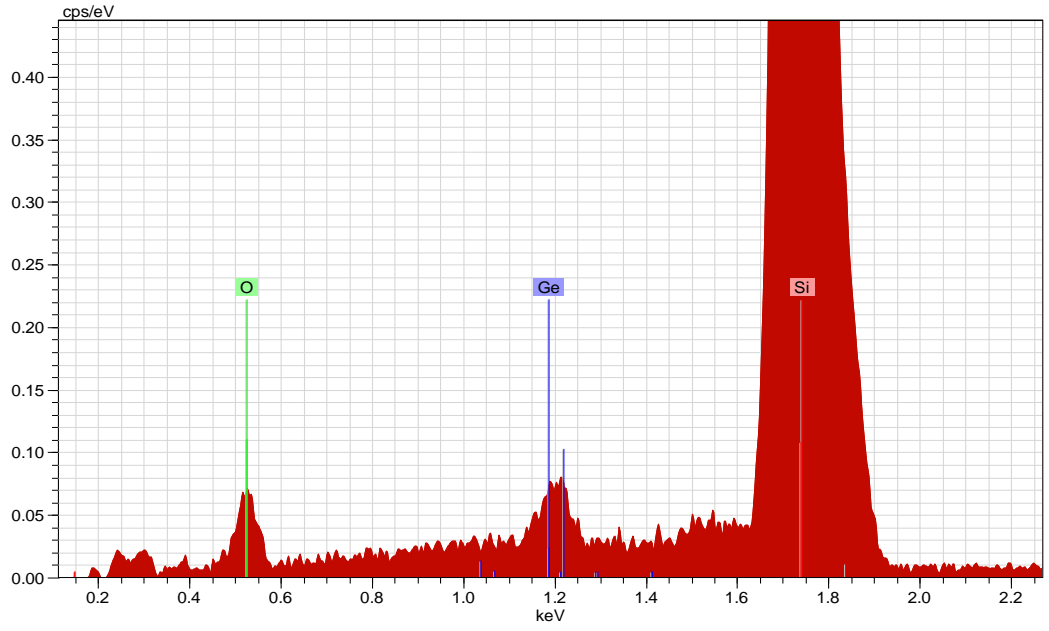
EDAX analizlerinden yapılan kuantum analiz hesapları sonucunda ortaya çıkan element miktarları Çizelge 3.1’de verilmiştir.



**Şekil 3.10.** 900 °C de 150 sccm gaz akışıyla 60 dk tavllanmış tek katlı örneğin EDAX analizi



**Şekil 3.11.** 900 °C de 150 sccm gaz akışıyla 60 dk tavllanmış üç katlı örneğin EDAX analizi



**Şekil 3.12.** 900 °C de 150 sccm gaz akışıyla 60 dk tavllanmış beş katlı örneğin EDAX analizi

**Çizelge 3. 1.** Elementlerin yapıdaki oranları

	ELEMENTLER		
	Germanyum	Silisyum	Oksijen
Katman Sayısı			
Tek Katlı	% 5,25	% 62,21	% 31,12
Üç Katlı	% 4,98	% 63,05	% 30,18
Beş Katlı	% 5,37	% 61,74	% 29,23

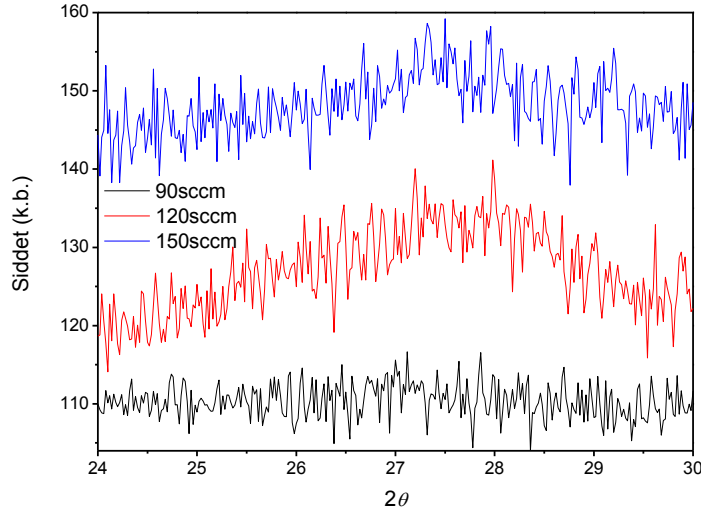
Büyütülen örneklerde elementlerin yapı içerisinde ki oranların çok fazla değişmediği ölçülmüştür. Böylece büyütülen örneklerin homojen olduğu anlaşılmaktadır.

### 3.4. XRD (X- Işınları Kırınımı) Analizleri

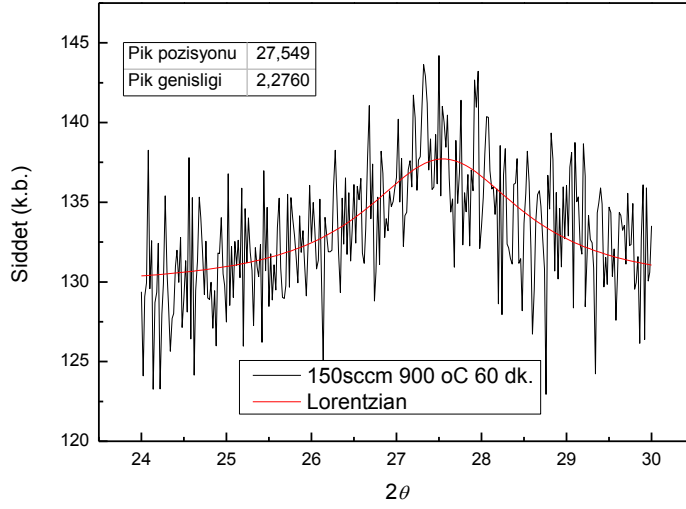
Kristal boyutları hakkında bilgi almak için XRD ölçümleri alınmıştır. Şekil 3.13’de 900 °C de 60 dakika tavllanmış, 90, 120, 150 sccm gaz akış oranlı numunelerin XRD ölçümleri gösterilmiştir.

90 sccm gaz akıtılarak büyütülen numune deki nanokristaller, deney yapılan cihazın algılayabileceğinden küçük (2-3 nm) oluşmuştur. 120 sccm de 3.9 nm, 150 sccm de ise 4.8 nm boyutlarında nanokristaller oluştuğu hesaplanmıştır. Nanokristal boyutları hesaplamak için piklere önce Lorentz uyarlaması yapılmıştır. Ardından pik genişliği ve pik pozisyonu bilgileri, Scherrer formülü’nde yerlerine konularak kristal boyutları hesaplanmıştır.

Nanokristal Ge yapılarının (111) piki 27.30 derece de olduğu bilinmektedir. Bu tezdeki XRD pikleri 27.45 ve 27.55 derecelerde çıkmıştır. Piklerdeki kaymalar kristal yapılarındaki stresin göstergesidir.



**Şekil 3.13.** 900 °C de 60 dk tavllanmış, 90, 120 ve 150 sccm gaz akışlı numunelerin XRD grafikleri

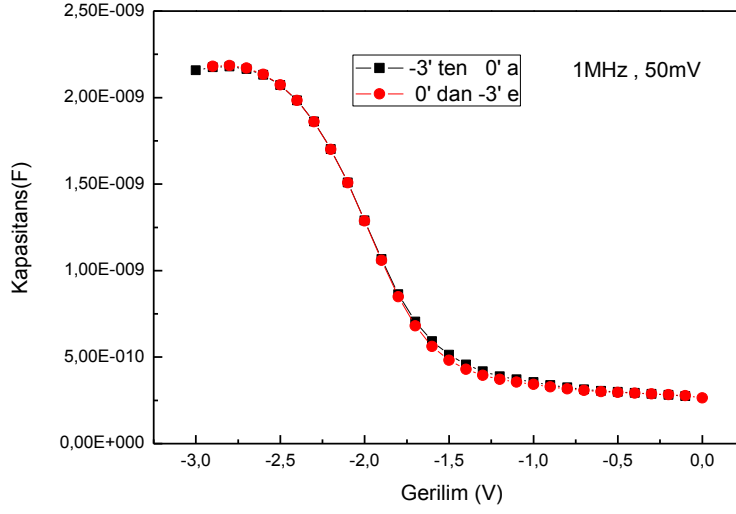


**Şekil 3.14.** 900 °C de 60 dk tavllanmış, 150 sccm gaz akışlı numunenin XRD datasına Lorentzin uyarlaması

### 3.5. C-V (KAPASİTANS -VOLTAJ) Grafikleri

Bu tezde alttaş olarak 4" Si kullanılmıştır. Alttaş temizleme işleminden sonra Si, çalışmalarımızdan elde ettiğimiz en ideal SiN kalınlığı olan 5 nm SiN ile kaplanmış ve daha sonra bu yapının kapasitans-voltaj ölçümü alınmıştır. C-V ölçümleri HP4278A kapasitans metre ile alınmıştır. Şekil 3.15'te alınan bu ölçümde histerisis gözlemlenmemiştir. Bu yapının kaliteli olduğunun ve şarz tutmadığının bir göstergesidir. Daha sonra Çizelge 2.2'de gösterilen 3 farklı GeH<sub>4</sub> akış hızlarıyla büyütülen, farklı zamanlarda ve farklı sıcaklıkta tavlansarak elde edilen tek katlı 3 örneğin Kapasitans-Voltaj eğrileri alınmış ve Şekil 3.16, 3.17, 3.18'de gösterilmiştir. Bu farklılıklar bize MOS-C lerde katman sayısı arttıkça şarz tutma özelliklerinin değiştiğini göstermektedir.

Örneklerin kapasitans-voltaj ölçümleri oda sıcaklığında alınmıştır. Genel olarak [-8 V, 0 V] arasında, 0.01 V/s hızda alınmıştır. Söz konusu olan voltaj değerleri farklı denemeler sonucunda bulunmuştur. Cihazlar -10 V'a kadar dayanmaktadır. 10 V geçildiği zaman yalıtkan tabakalar (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve SiO<sub>2</sub>) iletken hale geçmektedir.



**Şekil 3.15.** 5 nm nitrat kaplı örneğin C-V grafiği

Teorik olarak histerisis hesaplama

$$\Delta V_{FB} = \frac{q_{nc}}{\epsilon_{ox}} \left( t_{cox} + \frac{\epsilon_{ox} t_{nc}}{2\epsilon_{Ge}} \right) \quad (3.1)$$

$\Delta V_{FB}$ : Histerisis farkı

$q_{nc}$ : Nanokristal yükü

$\epsilon_{ox}$ : Oksit tabakasının dielektriksel geçirgenlik katsayısı

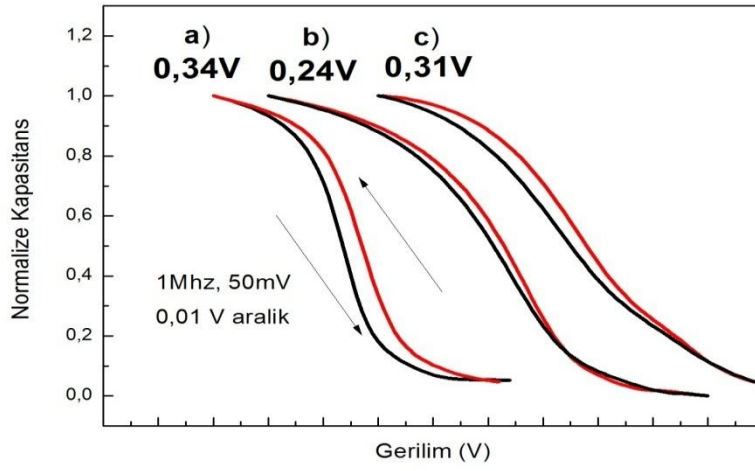
$t_{cox}$ : Kontrol oksidin kalınlığı

$t_{nc}$ : Nanokristalli tabakanın kalınlığı

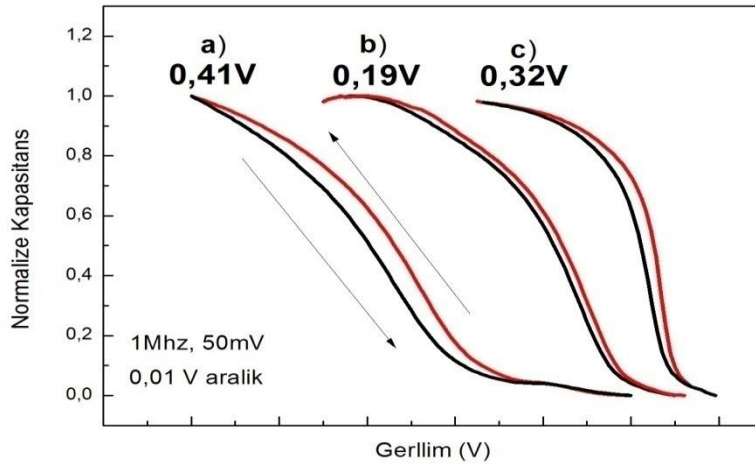
$\epsilon_{Ge}$ : Nanokristalli tabakanın dielektriksel geçirgenlik katsayısı

olarak verilir.

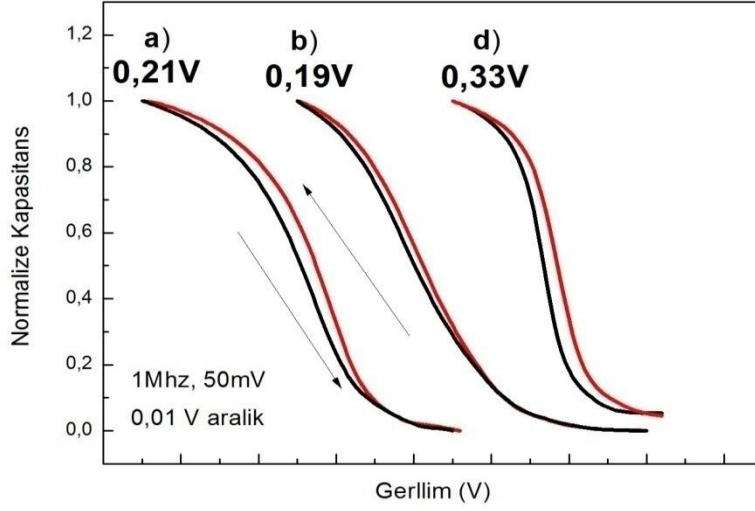
Deneysel olarak histerisis hesaplama



**Şekil 3.16.** 800 °C 90 sccm GeH<sub>4</sub> oranlı numunelerin C-V eğrileri; burada 0.34, 0.24 ve 0.31 değerleri  $\Delta V_{FB}$  yi göstermektedir. a) 15 dk tavllanmış b) 30 dk tavllanmış c) 60 dk tavllanmış



**Şekil 3.17.** 800 °C 120 sccm GeH<sub>4</sub> oranlı numunelerin C-V eğrileri. a) 15 dk tavllanmış b) 30 dk tavllanmış c) 60 dk tavllanmış



**Şekil 3.18.** 800 °C 150 sccm GeH<sub>4</sub> oranlı numunelerin C-V eğrileri.

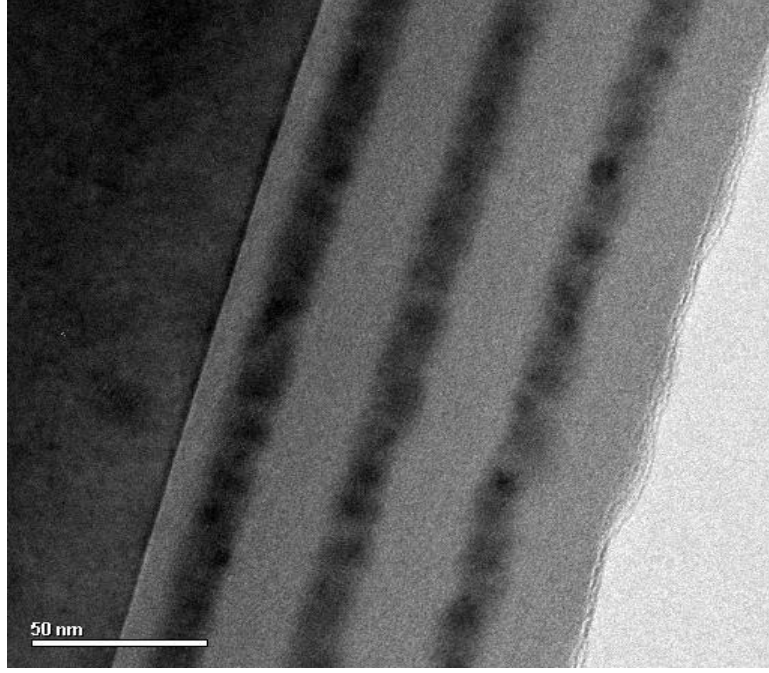
a) 15 dk tavllanmış b) 30 dk tavllanmış c) 60 dk tavllanmış

Histerisislerdeki en fazla kayma 800 °C’de 120 sccm GE akıtılarak 15 dakika tavllanmış örnekte gözlenmiştir bulunan değer 0.41 V olarak ölçülmüştür.

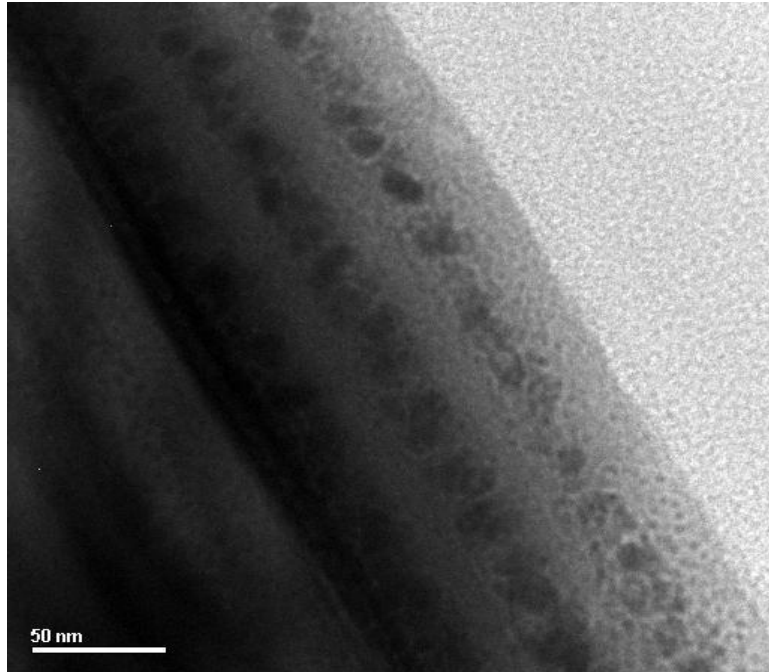
### 3.6. TEM Görüntüleri

#### 800 °C de hazırlanan numuneler

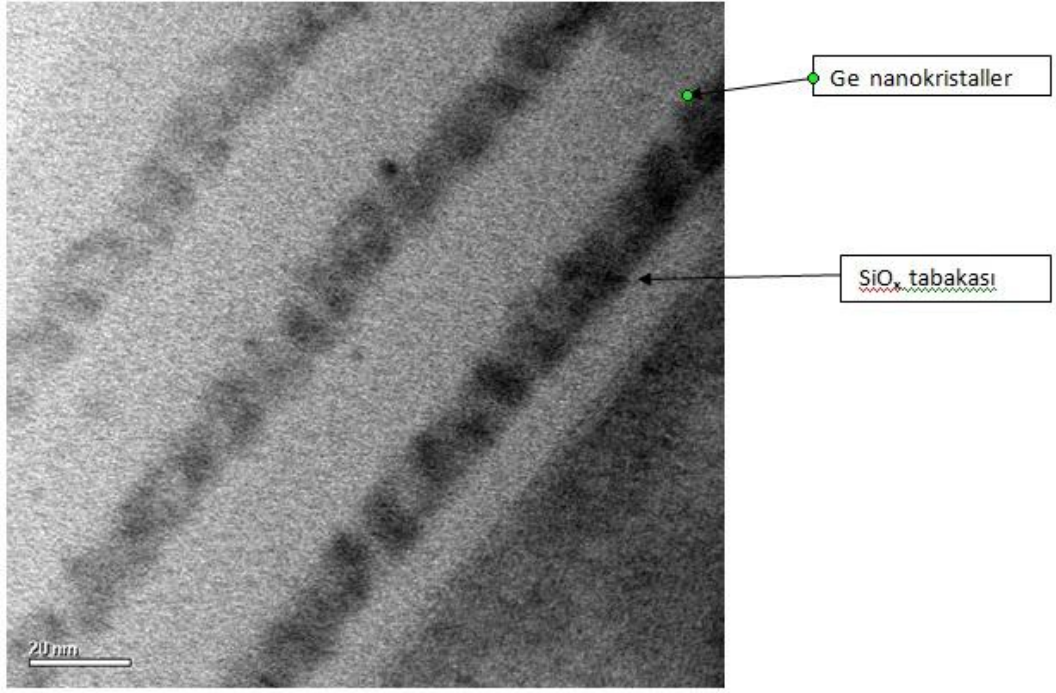
Nanokristal oluşumlar yüksek çözünürlü elektron mikroskop (HRTEM) fotoğrafları ile de uyum içerisinde bulunmakta olup yüksek sıcaklıklarda tavllanmış filmler için alınmış HRTEM fotoğraflarında şekillerde açıkça görülmektedir. HRTEM resminden bu nanokristallerin 5-20 nm parçacık boyutuna sahip oldukları gözlemlenmiştir. Bu, bazı nanokristaller büyürken bazılarının küçüldüğü kümelenme ve büyüme teorisi dikkate alınarak anlaşılabilir. Bununla birlikte bu durum hesaba katılarak yapılan teorik hesaplamalarda fitlerin daha uyumlu olduğu gözlenmiştir.



**Şekil 3.19.** 800 °C de 90 sccm Ge akıtılarak büyütülen, 15 dakika tavlanan 3 katlı örneğin TEM görüntüsü



**Şekil 3.20.** 800 °C de 120 sccm Ge akıtılarak büyütülen, 15 dakika tavlanan 3 katlı örneğin TEM görüntüsü



**Şekil 3.21.** 800 °C de 150 sccm Ge akıtılarak büyütülen, 15 dakika tavlanan 3 katlı örnek

Görüldüğü gibi çok katlı film tabakasından hemen önce ve sonra büyütülen Si tabakaları (açık renk) TEM de tespit edilmişlerdir. Buda bize yapının içinde Ge nanokristallerin yanında SiGe ve Si nanokristal oluşumları mümkün gözükmektedir.

#### 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, PECVD tekniği kullanılarak oluşturulan ince filmlerde elde edilen nanokristallerin boyut ve dağılımlarının deney koşulları ile diğer değişkenlerle olan ilişkisi araştırıldı. Hazırlanan ince filmler farklı gaz akış oranlarında büyütülmüş ve daha sonra nanokristallerin elde edilebilmesi için farklı sürelerde ısı tavlama işlemleri yapılmıştır. Değişik kombinasyonların varlığında SiO<sub>2</sub> film içerisinde tavlama sonucu elde edilen nanokristallerin boyut, dağılımı ve yapısal özelliklerine ilişkin nitelikler HRTEM ve Raman spektroskopisi teknikleri yardımıyla incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan oluşan yapıların Si ve Ge yapılı nanokristaller oldukları gözlenmiştir.

HRTEM görüntüleri incelendiğinde artan gaz miktarına bağlı olarak nanokristallerin boyut ve miktarında artış görülmüştür.

Raman Spektroskopisi sonuçlarına bakıldığında yapıda Si-Si ve Ge-Ge yapılı bağlarının varlığı görülmüştür. HRTEM sonuçlarını destekler nitelikte yapılan Raman Spektroskopisi ölçümlerinde de yapı içerisinde artan gaz miktarı ve ısı tavlama süresine paralel olarak Raman şiddetinde de artışın varlığı gözlenmiştir. TEM sonuçları, hem Ostwald topaklanma ilkesi hem de literatür karşılaştırmaları neticesinde daha büyük nanokristallerin oluşumuyla ilişkilendirilmiştir. Fazla GeH<sub>4</sub> miktarına bağlı olarak ölçülen Raman spektroskopisi sonuçlarından yola çıkarak da artan gaz oranının SiGe alaşım piklerinin büyümesine yol açtığı gözlenmiştir.

Oluşturulan ince filmlerin, optiksel özelliklere ilişkin etkisi ise fotoişleme ölçümleri yardımıyla incelenmeye çalışılmıştır. Günümüz teknolojisinde geniş bir kullanım alanına sahip SiO<sub>2</sub> matris içerisinde elde edilen yarıiletken kuantum nokta yapıların hazırlanma koşulları, malzemenin özelliklerini doğrudan değiştirebilen bir etken durumundadır. Bu koşullara bağlı olarak malzeme kalitesindeki değişim uygulamada verimliliğin artmasına ya da azalmasına neden olmaktadır. Örneğin; bu yapılardan elde edilen ışık yayıcılar ya da hafıza elemanlarının bellekte tutma süre ve kapasiteleri kuantum nokta yapıların boyut ve biçimleri ile doğrudan alakalıdır. Bu

nedenle boyut ve biçime etki eden faktörlerin önceden belirlenmesi uygulama sürecinde verimliliği doğrudan arttıran bir etken olacaktır. Dolayısıyla bu tez çalışmamızda tespit edilen değişkenlerin, kuantum nokta yapılar üzerindeki etkilerine ilişkin sonuçların teknolojik uygulamalarda yol gösterici olabilmesi ümit edilmektedir.

## KAYNAKLAR

- (1) Takagahara, Takeda, K., Theory of quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials, *Physical Review B*. Volume 46 number 23, 1992.
- (2) Melnikov, D.V.,Chelikowsky, J.R., Ab Initio Absorption Spectra of germanium Nanocrystals, *Solid State Commun.* 127, 361, 2003.
- (3) Motta, N., Sgarlata, A., Calarco, R., Castro Cal, J., Nguyen, Q., Proposito, P., Balzarotti, A. , Crescenzi, M., Scanning tunnelling microscopy studies of Ge/Si films on Si(111): from by layer to quantum dots, *J. Vac. Sci. Technol. B* 16, 1555, 1998.
- (4) Gu, G., Burghard, M., Kim, G.T., Düsberg, G.S., Chiu, P.W., Krstic,W.,Roth, S., Growth and electrical transport of germanium nanowires, *J. Appl. Phys.*, 90, 5747, 2001.
- (5) Böer, K. W., *Survey of Semiconductor Physics*, Van Nostrand Reinhold, NY, 1990.
- (6) Maeda, Y., Visible Photoluminescence from Nanocrystallite Ge Embedded in A Glassy SiO<sub>2</sub> Matrix: Evidence in Support of the Quantum Confinement Mechanism, *Phys. Rev. B* vol. 51, pp. 1658, 1995.
- (7) Oxtoby, D. W., Nucleation of First-Order Phase Transitions, *Acc. Chem. Res.*, 31 (2), pp 91–97, 1998.
- (8) Bonafos, C., Garrido B., Lopez M., Perez-Rodriguez A., Morante J. R., Kihn Y., Ben Assayag, G. and Claverie, A., Ostwald ripening of Ge precipitates elaborated by ion implantation in SiO<sub>2</sub>, *Materials Science and Engineering B* Vol. 69-70, Pages 380-385, 2000.
- (9) Teo, L. W., Choi, W. K., Chim, W. K., Ho, V., Moey, C. M., Tay, M.S., Heng, C.L., Lei, Y., Antoniadis, D. A., Fitzgerald, E. A., Size control and charge storage mechanism of germanium nanocrystals in a metal-insulator-semiconductor structure, *Applied Physics Letters*, Vol. 81, 19, 3639 – 3641, 2002.

- (10) Liu, Z., Lee, C., Narayanan, V., Pei, G., Kan, E.C., Metal nanocrystal Memories, Device design and fabrication, Electron Devices, Vol. 49, 9, pp. 1606-1613, 2002.
- (11) Brongersma, M. L., Polman, A., Min, K. S., Boer, E., Tambo, T., Atwater, H. A., Tuning the emission wavelength of Si nanocrystals in SiO<sub>2</sub> by oxidation, Appl. Phys. Lett. 72 ,2577, 1998.
- (12) Wilkinson, A. R., Elliman, R. G., Kinetics of H<sub>2</sub> passivation of Si nanocrystals in SiO<sub>2</sub>, Phys. Rev. B 68, 155302, 2003.
- (13) S. Ağan, A. Dana and A. Aydınli, “TEM studies of Ge nanocrystal formation in PECVD grown SiO<sub>2</sub>: Ge/ SiO<sub>2</sub> multilayers”, J. Phys.: Condens. Matter 18, 5037-5045, 2006.
- (14) S. Ağan, A. Aydınli, “SiGe Nanocrystal Formation in PECVD Grown SiO<sub>x</sub>/Si/Ge/Si/SiO<sub>x</sub> Multilayers”, Physics, Chemistry and Appl. of Nanostructures, 77-80, 2009.
- (15) A. Dana, S. Ağan, M. S. Tokay, A. Aydınli and T.G. Finstad “ Raman and TEM studies of Ge nanocrystal formation in SiO<sub>2</sub>: Ge/ SiO<sub>2</sub> multilayers”, (proceeding of ICSNN 2006), physica status solidi (c), 4, No.2, 288-291, 2007.
- (16) Gerling, M. and Dietrich B., Semicond. Science Technology, Raman scattering in strained Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> layers under hydrostatic pressure, 16, 614-618, 2001.
- (17) Shram,D.C., van der Mullen, J.A.M., van der Sanden, M.C.M.,Characterization of fuel gas products from the treatment of solid waste streams with a plasma arc torch Plasma Phys.Control. Fusion, 36, p. B65, 1994.
- (18) Goedheer W.J., Lecture notes on radio-frequency discharges, dc potentials, ion and electron energy distributions, Plasma Sources Sci. Technol., vol. 9, p. 507, 2000.
- (19) Robinson, J. and Holbrook, K. A., Collisionless Multiphoton Dissociation of SF<sub>6</sub>: A Statistical Thermodynamic Process Unimolecular Reactions. New York: Wiley Interscience, 1972.
- (20) J. R. Ferraro, K. Nakamoto, Introductory Raman Spectroscopy, Academic Press, San Diego, 1995.
- (21) D. Long, Raman Spectroscopy, McGraw-Hill, New York, 1971.

- (22) J. Bardeen and W. H. Brattain, Phys. Rev. series II 74, 230, 1949.
- (23) J. F. Suyver “Synthesis, Spectroscopy and Simulation of Doped Nanocrystals”, Ph. D. Thesis, Physics and Chemistry of Condenser Matter, Debye Institute, University of Utrecht, Netherlands, 2003.
- (24) Aşıkoğlu, A., Sıvı Benzenin Titreşim Kiplerinin İleri Optik Bileşenler Kullanılarak Geliştirilen Raman Spektroskopisi Deney Düzenegi İle İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi.Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2007.
- (25) Şahin, B., PECVD Tekniği İle Büyütülmüş İnce Filmlerde Oluşan Si, Ge ve SiGe Nanokristallerin Geçirgen Elektron Mikroskopu (TEM), Raman, Fotoışma ve ESR Spektroskopisi Teknikleri İle İncelenmesi. Doktora Tezi.
- (26) Kittel, C.,Introduction to Solid State Physics, Wiley, New York 45, 1996.
- (27) Perkowitz, S.,Optical Characterization of Semiconductors, Academic Press, London, 1993.
- (28) Williams, D. B. , Carter, C.B., Transmission electron microscopy: a textbook for materials science Plenum Press New York p. 5, 1996.
- (29) Williams, D. B. , Carter, C.B., Transmission electron microscopy: a textbook for materials science Plenum Press New York p. 22, 1996.
- (30) Wu, X.L., Gao, T., Bao, X. M., Yan, F., Jiang, S. S., Feng, D., Annealing temperature dependence of Raman scattering in Ge+-implanted SiO<sub>2</sub> films, Appl. Phys. 82, 2704, 1997.
- (31) Fuji, M., Hayashi, S., Yamamoto, K., Raman scattering from quantum dots of Ge embedded in SiO<sub>2</sub> thin films, Appl. Phys. Lett.57, 2692, 1990.
- (32) Fuji, M., Hayashi S., Yamamoto, K., Growth of Ge Microcrystals in SiO<sub>2</sub> Thin Film Matrices: A Raman and Electron Microscopic Study Japn. J. Appl. Phys. 30, 687, 1991.
- (33) Lucia V. Mercaldo\*, Paola Delli Veneri, Emilia Esposito, Ettore Massera Iurie Usatii, Carlo Privato, Structural and optical properties of silicon quantum dots in silicon nitride grown in situ by PECVD using different gas precursors, Materials Science and Engineering B159–160 , 74–76, 2009.
- (34) BechirRezgui,AbelSibai,TetyanaNychporuk, MustaphaLemiti, Georges

Bremond, Photoluminescence and optical absorption properties of silicon  
Quantum dots embedded in Si-rich silicon nitride matrices, *Journal of  
Luminescence*, 2009.