

FİZİK ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nanokristalli Metal Oksit Yarıiletken Kapasitörlerin Geliştirilmesi

Eren Cem KAYIKCI

KIRIKKALE

OCAK 2013

**Fizik Anabilim Dalında** Eren Cem KAYIKCI tarafından hazırlanan Nanokristalli Metal Oksit Yarıiletken Kapasitörlerin Geliştirilmesi 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 (Danışman) : Prof. Dr. Sedat AĞAN \_\_\_\_\_

Üye : Doç. Dr. Erdem Kamil YILDIRIM \_\_\_\_\_

Üye : Yrd. Doç. Dr. Erdem YAŞAR \_\_\_\_\_

...../...../.....

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

Doç. Dr. Erdem Kamil YILDIRIM

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## ÖZET

NANOKRİSTALLİ METAL OKSİT YARIİLETKEN

KAPASİTÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

KAYIKCI, Eren Cem

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans tezi

Danışman: Prof. Dr. Sedat AĞAN

Ocak 2013, 50 sayfa

Bu çalışmada kapasitör özelliği gösteren Metal-Oksit-Yarıiletken (MOS) yapılar ile çalışılmıştır. Silisyum alt yüzeyler üzerine amorf ince filmler Plazma ile Zenginleştirilmiş Kimyasal Buhar Depolama (PECVD) tekniği ile büyütülmüştür. Ardından yüksek sıcaklık fırınında tavlansarak nanokristaller elde edilmiştir. PECVD yöntemi ile Ge-SiO<sub>2</sub> tabakalar büyütüldükten sonra üst tarafı vakum buharlaştırma yöntemi ile alüminyum ile kaplanarak Nanokristalli MOS kapasitörler oluşturulmuştur. Tek katlı ve üç katlı 35 nm Ge-SiO<sub>2</sub> ve 5 nm Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tabakaları büyütülerek oluşturulan iki farklı örneğin kristalleşme özellikleri, Raman Spektroskopisi kullanılarak kontrol edildi. Malzeme içeriği ise Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) X-ışını Dağılımı Spektroskopisi (EDAX) dedektörü ile taranmıştır.

Nanokristalli Metal Oksit Yarıiletken (MOS-C) Kapasitör' ün tek katlı ve üç katlı üretilme amacı; şarj tutma özelliklerini incelemektir. Şarj kapasiteleri kapasitans-gerilim (C-V) eğrilerindeki histerislerde gözlemlenmiştir. Histerislerdeki kayma tek katlı MOS-C yapı için 0,62 V, üç katlı MOS-C yapı için ise 0,86 V olarak bulunmuştur. Omik kontak direnci ise Geçirgen Çizgi Methodu (TLM) kullanılarak ölçülmüştür.

**Anahtar kelimeler:** Ge Nanokristal, Kapasitans-Gerilim, Gerilimsiz bellek, XRD, SEM, Raman , PECVD, TLM.

**ABSTRACT**  
**IMPROVEMENT of MOS CAPACITOR**  
**WITH Ge NANOCRYSTALS**

KAYIKCI, Eren Cem

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics, MS. Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Sedat AĞAN

January 2013, 50 pages

In this thesis, Metal-Oxide-Semiconductor (MOS) structures were studied in order to improve its capacitive behaviour. Thin films on the silicon substrate were grown by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) technique, Then they were annealed in high temperature furnace to obtain the nanocrystals. After obtaining the crystals, thin aluminium layers were deposited by using metal coater to obtain ohmic contacts on the sample surface, Resistance of the ohmic contacts were measured by Transmission Line Method (TLM). Crystallinity of the nanocrystals in Single layer and Multi-Layer Ge-SiO<sub>2</sub> (35 nm) and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (5 nm) layers were analyzed by using Raman Spectroscopy. Structure properties and elemental compositions are checked by Scanning Electron Microscope (SEM) which has an Energy Dispersive X-Ray (EDAX) dedector.

The Metal-Oxide-Semiconductor (MOS) Capacitors (MOS-Cs) with Ge nanocrystals embedded in oxide have been fabricated to investigate the charge trapping effect of Ge nanocrystals. A current spike phenomenon in I-V curve has been observed. The highest obtainable memory window with single layer Ge nanocrystals was 0,62 V, with multilayer Ge nanocrystals was 0,86 V.

## TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması esnasında ilminden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim, yanında çalışmaktan onur duyduğum ve ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli hocam, danışmanım Prof. Dr. Sedat AĞAN' a, laboratuvar çalışmaları sırasında yardımlarını esirgemeyen hocam Sayın Prof. Dr. Atilla AYDINLI' ya ve Sayın Dr. Ömer SALİHOĞLU ' na, tezimin yazım aşamasında tecrübelerinden yararlandığım hocam Yard. Doç. Dr. Erdem YAŞAR'destek olan arkadaşlarım Okan TUNCER ve Sedat BÜLBÜL' e , deneylerin her aşamasında yardımını gördüğüm Bektaş AKYAZI' ya, ayrıca bugüne kadar benden maddi ve manevi hiçbir zaman desteğini esirgemeyen Ailem' e, son olarak1001 Araş. Projesi 109T129 no' lu proje için TÜBİTAK' a ve Kırıkkale Üniversitesi BAB' a (PROJENO 2009/35) teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	iv
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	v
<b>İÇİNDEKİLER DİZİNİ</b> .....	vii
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	viii
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	ix
<b>SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	xi
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	2
2.1 MOS-C yapısı ve çalışma prensipleri.....	2
2.1.1. düz bant diyagramı.....	4
2.1.2. toplanma.....	5
2.1.3. tükenim.....	5
2.1.4. terslenme.....	6
2.1.5. MOS-C içerisindeki Ge Nanokristallerin Yük Kapasitesi.....	8
2.2. Çok katlı Nanokristalli MOS-C yapının dolup boşalması.....	9
2.3. Yarıiletken Nanokristallerde Enerji Seviyeleri.....	11
2.4. Ge Nanokristaller.....	14
2.4.1. Ge Nanokristaller Oluşum Teorileri.....	14
2.4.2. Klasik Çekirdeklenme Teorisi.....	14
2.4.3. Ostwald Topaklanması.....	16
2.5. SiO <sub>2</sub> Matriks İçerisinde Ge Nanokristal Oluşumu.....	17
2.6. Örneklerin Üretim Aşamaları.....	18
2.6.1. Silisyum Kristalin Bazı Temel Özellikleri.....	18

2.6.2. Kristal Temizleme.....	20
2.6.3. Yalıtkan Oksit Tabakasının Oluşturulması.....	21
2.6.3.1. Plazma ile Güçlendirilmiş Kimyasal Buharlaştırma Sistemi .....	21
2.7. Ölçüm Teknikleri.....	25
2.7.1. Mikro-Raman Spektroskopisi.....	25
2.7.1.1. Raman Şiddeti.....	28
2.7.1.2. Raman Seçim Kuralları.....	29
2.7.1.3. Raman Deney Düzenegi.....	32
2.7.1.3.1. Monokromatör.....	32
2.7.2. X-Işını Dağılımı Spektroskopisi.....	34
2.7.3. X-Işını Kırınımı Spektroskopisi .....	34
2.7.4. Elektriksel Karakterizasyon Ölçümleri.....	36
<b>3. BULGULAR.....</b>	<b>37</b>
3.1. Karakterizasyon Ölçümleri.....	37
3.1.1. Enerji Dağılımı Spektroskopisi (EDAX) Analizleri.....	37
3.1.2. Raman Analizleri.....	38
3.2. Elektriksel Ölçümler.....	40
3.2.1. Kapasitans-Gerilim (C-V) Ölçümler.....	40
3.2.2. Akım-Gerilim (I-V) Ölçümleri .....	43
<b>4.SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>.....</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>.....</b>

## ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE	Sayfa
2.1 Silisyum yarıiletkeninin oda sıcaklığındaki (300 K) bazı özellikleri.....	19
2.2 Plazma ile güçlendirilmiş kimyasal buharlaştırma reaksiyonları.....	22
2.3 Raman spektroskopisinde kullanılan terimler.....	26
2.4 Raman seçim kuralları için enine boyuna akustik ve optik fonon modları ve izin geometrilerin gösterimi .....	30
2.5 Jobin Yvon (JY) U1000 monokromatörün teknik özellikleri .....	33
3.1.Elementlerin MOS-C deki oranları .....	38



## ŞEKİLLER DİZİNİ

### ŞEKİLSayfa

2.1. Bir Metal-Oksit-Yarıiletken yapının şematik gösterimi .....	2
2.2. Toplanma, tükenim ve terslenme durumlarında MOS yapıdaki yüklerin dağılımı.....	3
2.3. Al/SiO <sub>2</sub> /Si MOS yapının düz bant diyagramı.....	4
2.4. V=0 durumunda ideal MOS-C yapının enerji-bant şeması .....	7
a) Toplanma b) Tükenim c) Terslenme.....	7
2.5. Pozitif gerilim ile oluşan elektrik alan sayesinde çekilen elektronlar yalıtkan tabakadan tünelleme yaparak Ge Nanokristallere hapsolurler.....	10
2.6. Negatif gerilim ile oluşan elektrik alan sayesinde çekilen elektrınlar yalıtkan tabakadan tünelleme yaparak Ge Nanokristallerehapsolurler.....	11
2.7. Yarıiletken nanokristallerde band aralığının nano kristal çapına bağlı değişim grafiği.....	13
2.8. Sistemin toplam serbest enerjisinin nanokristalin yarıçapına bağlı Değişimi.....	15
2.9. Küçük kristallerin yüzey alanının hacmine oranı büyüklerinkine göre daha fazladır.....	17
2.10. Plazma Destekli Kimyasal Buharlaştırma yöntemiyle numunelerin hazırladığı sistemin şematik gösterimi.....	23
2.11. Hazırlanan örnekler.....	24
2.12. Raman saçılması için şematik gösterim.....	26
2.13. Raman saçılmalarının şematik gösterimi.....	27
2.14. Raman spektroskopisi için kullanılan deneysel düzeneğin gösterimi.....	32
2.15. Monokromatörün Şematik Gösterimi.....	34

2.16. XRD spektrometresinin şematik gösterimi.....	35
3.1. Tek katlı MOS-C.....	37
3.2. Üç katlı MOS-C.....	38
3.3. Tek katlı MOS-C örneğinin raman grafiği.....	39
3.4. Üç katlı MOS-C örneğinin raman grafiği.....	40
3.5. 5 nm nitrat kaplı örneğin C-V grafiği.....	41
3.6. Tek Katlı MOS-C C-V eğrisi.....	42
3.7. Üç Katlı MOS-C C-V eğrisi.....	42
3.8. 5 nm Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> kaplı örneğin I-V grafiği.....	43
3.9. Tek katlı MOS-C örneğinin I-V grafiği.....	44
3.10. Üç katlı MOS-C örneğinin I-V grafiği.....	44

## SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

I-V	Akım-Gerilim
C-V	Kapasitans-Gerilim
MOS-C	Metal-Oksit-Yarıiletken-
Kapasitör	
SEM	Taramalı 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

Metal-yarıiletken kontakların, elektriksel iletkenlik özelliklerinden yeterince faydalanmak ve uygun kontaklar hazırlanarak uygun elektronik devrelerde kullanmak için karakteristiklerinin iyi bilinmesi gerekir [1]. Üretilen bir devre elemanının istenilen performansta çalışabilmesi, devre yapısına ait bütün özelliklerinin bilinmesi ve doğabilecek olumsuzlukların giderilmesine bağlıdır. Bu nedenle yarıiletken teknolojisinde, temel elektronik yapı elemanlarının fiziksel ve elektronik özelliklerini araştırmak önem taşımaktadır. Yıllardır çeşitli yarıiletken elemanlarından üretilen metal-yarıiletken yapıların araştırılması devam etmektedir.Araştırmaların bir kısmı yeni yarıiletken malzemelerin hazırlanması yönünde gelişirken bir kısmı da bu yarıiletkenlerin elektronik özelliklerinin belirlenmesi ve bu özelliklerden faydalanılarak yeni metal-yarıiletken devre elamanları geliştirmeyi amaçlamaktadır. [1-2].

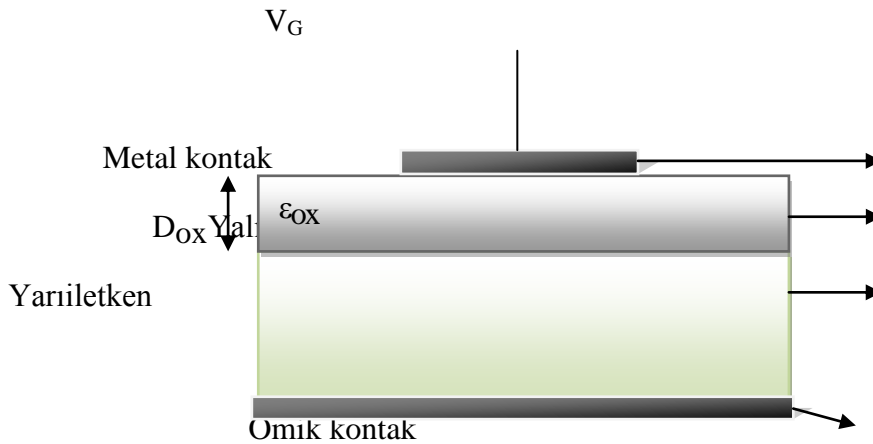
Son yıllarda gerilimsiz hafıza birimleri Silikon tabanlı elektronik cihazlar için önemli bir hal almıştır. [3] Özellikle Taşınabilir elektronik cihazların enerji sarfiyatını, boyutlarını ve fiyatlarını düşürmek için yarı-iletken sektörü gerilimsiz hafıza birimlerine ihtiyaç duymuştur. Hali hazırda ince poli-kristal, silikon nitrat gibi filmlerin yalıtkan tabaka olarak kullanıldığı kapasitör uygulamaları yapılmaktadır, fakat teoriler ve deneyler gösteriyor ki nanokristal kullanımı bu tip cihazları daha verimli hale getirmektedir, öyle ki nanokristallerin içerisinde bulunduğu sistem ters besleme yapılmadığı sürece sistemdeki nanokristaller şarj tutabilirler. Bu fikir, özellikle flaş bellek tasarımı için bir dönüm noktası olmuştur. Nanokristal kullanımı flaş bellekler üzerinde şu etkilere sahiptir : gerilim gerektirmeme [4], yazma/silme hızı [5] düşük güç tüketimi [6] düşük maliyet [7] ve sisteme direk olarak uygulanabilme [8].

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1. Mos Kapasitörlerin Yapısı ve Çalışma Prensipleri

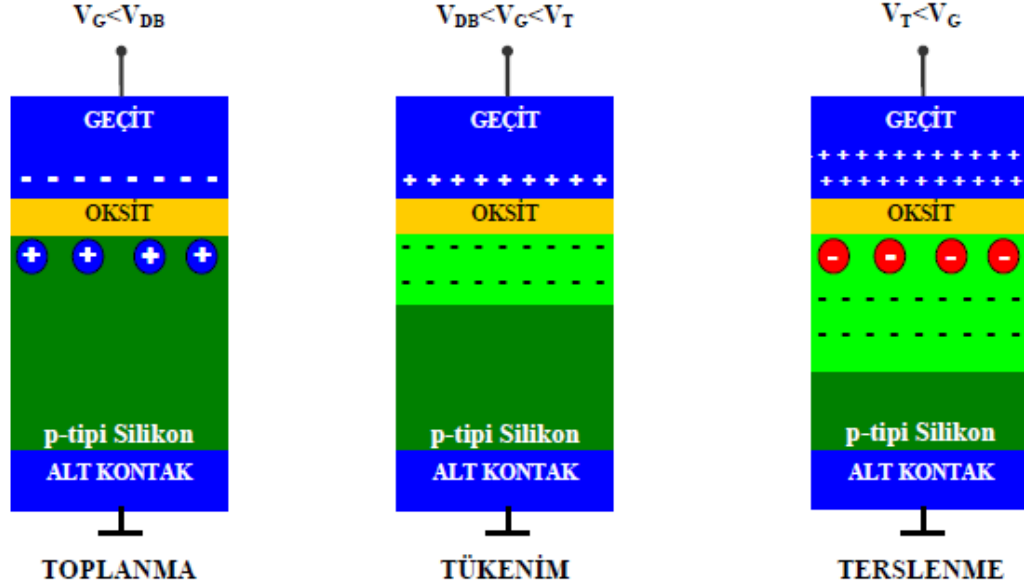
MOS kapasitör Şekil 2.1'de gösterildiği gibi bir metal-oksit-yarıiletken yapıdır. Bu yapı bir yarıiletken alt yüzey, ince bir oksit tabakası ve en üstte geçit olarak adlandırılan bir metal kontakta oluşmaktadır. İkinci metal tabakası yarıiletkenin diğer yüzeyine omik kontak olarak kaplanmıştır. Şekildeki yapıda alt yüzey p-tipi yarıiletkenidir. Bu tür MOS kapasitörler n-tipi MOS kapasitör olarak adlandırılır. Çünkü terslenme bölgesi n-tipiyarıiletken gibi davranır.

Mos kapasitörlerde, levhalardan birisinin metal, diğerinin yarıiletken olmasından dolayı paralel plakalı bir kondansatöre benzer [9]. Burada  $d_{OX}$  yalıtkan kalınlığı,  $\epsilon_{OX}$ yalıtkan dielektrik sabiti ve  $V_G$  metal plakaya uygulanan gerilimdir.  $V_G$  gerilimi, metal plaka omik kontakta göre pozitif bir gerilim ile beslendiğinde pozitif, negatif bir gerilim ile beslendiğinde negatiftir. Bu yapının belirgin özellikleri paralel levhalı kondansatörde olduğu gibi yalıtkan ve yalıtkan-yarıiletken arayüzey özellikleri tarafından belirlenmektedir [10].



Şekil 2.1. Bir Metal-Oksit-Yarıiletken yapının şematik gösterimi

Bir MOS kapasitördeki farklı ön gerilimleme modlarını anlamak için üç farklı öngerilim değerini ele alalım. Bunlardan biri düz bant geriliminin altında, biri düz bant gerilimi ile eşik gerilimi arasında diğeri eşik geriliminin üzerinde değerler olsun. Bu üç besleme rejimi sırası ile toplanma (accumulation), tükenim (depletion) ve terslenme (inversion) durumu olarak adlandırılır. Bu üç rejimde yüklerin dağılımı Şekil 2.2'degösterilmiştir.



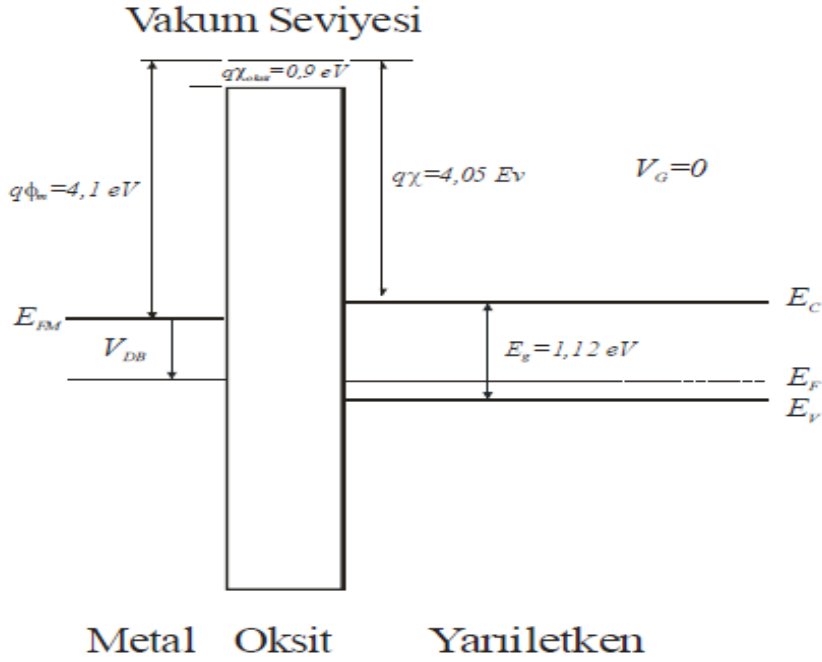
**Şekil 2.2**Toplanma, tükenim ve terslenme durumlarında MOS yapıdaki yüklerin dağılımı (Zeghbrock, 2004)

Toplanma durumu, genellikle negatif geçit gerilimlerinde görülür. Geçitteki negatif yüklerden dolayı yarıiletkendeki boşluklar yarıiletken/oksit tabakası arayüzeyine doğru çekilirler. Geçide pozitif gerilim uygulandığında ise geçitteki pozitif yükler hareketli boşlukları alt yüzeyin iç kısımlarına doğru iterler ve tükenim durumu ortaya çıkar. Bu durumda ara yüzey hareketli yüklerden arınmış olur ve alıcı (akseptör)atomlarına bağlı olarak uzay yük bölgesinde sadece negatif yükler kalır. Toplanma ve tükenim rejimlerini birbirinden ayıran geçit gerilimi değerine " $V_{DB}$ , düz bant gerilimi" denir. Eşik geriliminin üzerindeki geçit gerilimi değerlerinde terslenme durumu ortaya çıkar. Terslenme durumunda, tükenim bölgesine ek olarak yarıiletken-oksit tabakası ara yüzeyinde negatif yüklenmiş bir terslenme bölgesi vardır. Bu

terslenme bölgesi, pozitif geçit potansiyeli tarafından ara yüzeye çekilen azınlık yük taşıyıcılarına bağlıdır.

### 2.1.1. Düz bant diyagramı

Düz bant terimi, yarıiletkenin enerji bant diyagramının düz bir şekilde sahip olduğunu belirler. Bu durumdaki bir yarıiletkende hiç yük taşıyıcı bulunmaz. Al/SiO<sub>2</sub>/Si MOS yapının düz bant diyagramı Şekil 2.3'te verilmiştir. Şekilde  $\phi_M$  ile alüminyumun iş fonksiyonu,  $\chi_{\text{oksit}}$  ve  $\chi$  ile oksit tabakasının ve yarıiletkenin elektron ilgileri gösterilmiştir.  $E_g$  ise yarıiletkenin (silisyumun) yasak bant aralığı enerjisidir. Literatürde SiO<sub>2</sub>'nin yasak bant aralığı enerjisi 8-9 eV olarak geçmektedir.



Şekil 2.3 Al/SiO<sub>2</sub>/Si MOS yapının düz bant diyagramı (Sze,1981)

Geçit metali ve yarıiletkenin iş fonksiyonları farkına eşit bir potansiyel farkı geçide uygulandığında düz bant gerilimi ( $V_{DB}$ ) elde edilir.

### 2.1.2. Toplanma (Accumulation)

Metal plakaya bir negatif gerilim uygulandığı zaman, bu gerilimden dolayı oluşan elektrik alan yarıiletkenin çoğunluk yük taşıyıcısı olan holleri yarıiletken arayüzeyine doğru çekecek ve bant bükülmesi oluşacaktır. (Şekil a). Taşıyıcı yoğunluğu üstel olarak enerji farkına ( $E_F - E_V$ ) bağlı olduğundan, bant bükülmesi yarıiletken yüzeyinin yakınında çoğunluk taşıyıcı olan hollerin yığılmasına sebep olur. Valans bandının yarıiletken arayüzeyinde Fermi seviyesine yaklaştığı iletkenlik bandının da buna bağlı olarak yukarı doğru büküldüğü ve çoğunluk yük taşıyıcıların arayüzeyde birikmelerinden dolayı oluşan bu duruma “Hol birikmesi-accumulation“ adı verilir. Toplam kapasitans ise, yalıtıkana yani  $SiO_2$ 'e bağlı olacaktır. Yüzey toplanma durumunda yarıiletken/oksit tabakası ara yüzeyinde, birim alandaki yükün ( $QN$ ) uygulanan geçit gerilimine bağlı değişiminden birim alan başına oksit kapasitansı  $C_{ok}$  ;

$$C_{mos, toplanma} = C_{max} = C_{ok} = \epsilon_{ok}\epsilon_0 / t_{ok} \quad (2.1)$$

İfadesi ile verilir. Burada  $\epsilon_{ox}$  ,  $SiO_2$ 'ye bağlı dielektrik sabitidir.

### 2.1.3. Tükenim (Depletion)

Eşik gerilimi ile düz bant gerilimi arasında bir potansiyel farkı geçide uygulanırsa, bu durumda bant bükülmesi ters durumda olur (Şekil b). Tükenim olayında, yarıiletken madde de toplanma esnasında biriken negatif yükler geçit geriliminin artışına bağlı olarak yarıiletken maddenin üst yüzeyinde boşaltılmış bir bölge oluştururlar. Taşıyıcıların tepki sürelerinden dolayı holler tamamen itilmeden, hollerle yakınına gelen elektronların oluşturduğu bu tükenim (boşaltılmış) bölgesinin genişliği



uygulanan geçit gerilimine bağlıdır. Bu durumdaki silikonun tük enim bölgesinin kapasitansı

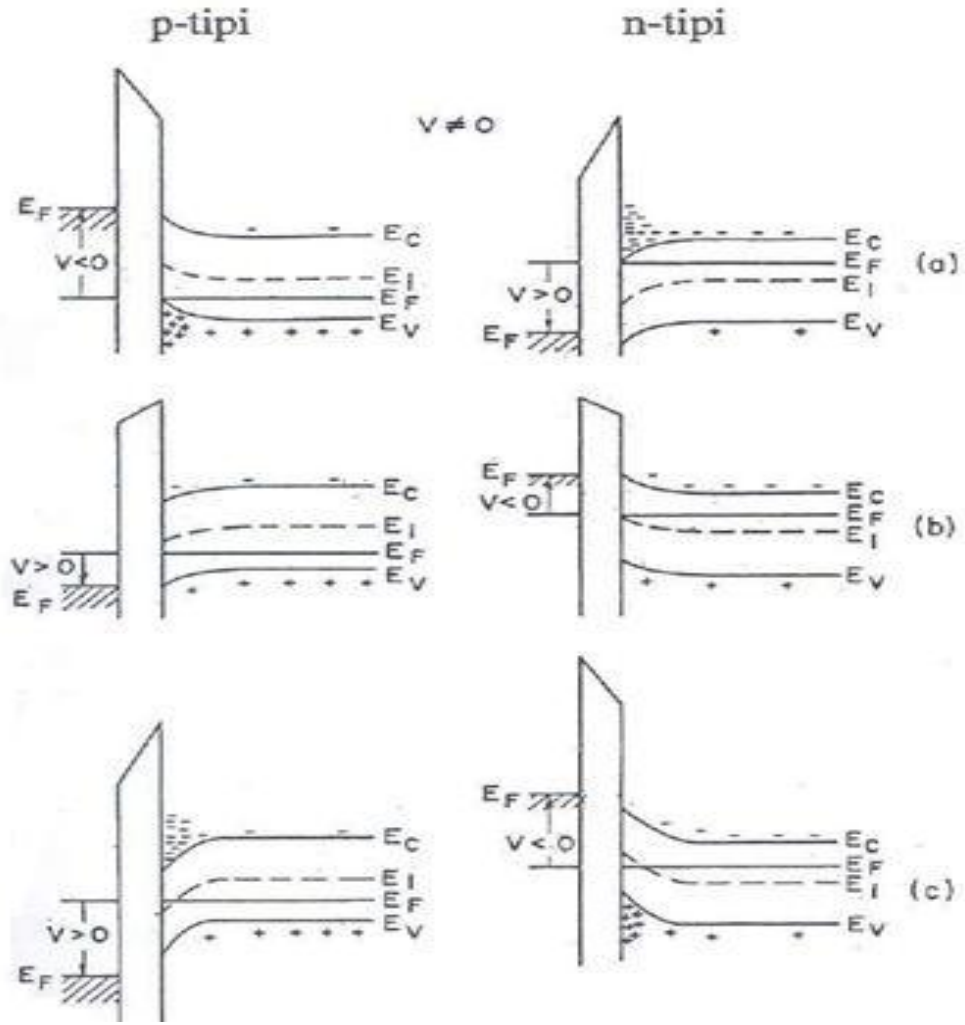
$$C_D = \epsilon_{Si} \cdot \epsilon_0 / d \quad (2.2)$$

ifadesi ile hesaplanır. Buradaki  $d$  tük enim bölgesinin genişliği,  $\epsilon_{Si}$  ise silikona bağlı dielektrik sabitidir ve değeri 11.9'dur.

Uygulanan geçit gerilimiyle yarıiletken malzemenin tük enim bölgesi genişliği artar. Buna bağlı olarak tük enim bölgesi kapasitansı ve MOS kapasitörün kapasitansı azalır.

#### **2.1.4. Terslenme (İnversion)**

Metal geçide uygulanan pozitif gerilim yüksek değerlere ulaştığında metal fermi seviyesi alçalacaktır. Bu durumda aşırı boşaltma ile holler tamamen yüzeyden ayrılırken serbest elektronlar iletim bandının oluşturduğu cepte birikecektir. Bu durumda yarıiletken yüzeyindeki hol yoğunluğu, yarıiletkenin iç kısımlarındaki hol yoğunluğundan küçük olmaya başlar ve bantlar aşağı doğru bükülür. (Şekil c) İletkenlik bandının yarıiletken yüzeyine yakın bölgelerinde, elektronlar toplanmaya başlar. Yarıiletken yüzeyinde, uygulanan gerilimle değişen ' $\omega$ ' genişliğinde bir bölgede, hollerin azaldığı bir tük enim bölgesi oluşur. Hollerin azaldığı MOS yapıda gerçekleşen bu olaya terslenme (inversion) olayı denir. Bu olayda bantlar aşağı doğru bükülür ve çoğunluk taşıyıcı durumundaki deşikler arayüzey bölgesinde tük enirler. Uygulanan gerilim arttığında, tük enim tabakası yük dengesi için çok sayıda alıcı iyonları sağlamakla genişler.



Şekil 2.4.  $V \neq 0$  durumunda ideal MOS-C yapının enerji-bant şeması

a) Toplanma b) Tükenim c) Terslenme

### 2.1.5. MOS-C içerisindeki Ge Nanokristallerin Yük Kapasitesi

Alttaş' tan elektron veya hol çekilmesi, MOS-C' nin en temel çalışma prensibidir. Elektronlar veya holler, metal ve yarıiletken arasındaki yalıtkan tabakadan tünelleme yaparak nanokristallerin içerisine çekilirler. Böylece yüklenme veya boşalma gerçekleşir. [11,12]

Kapasitans-gerilim (C-V) tekniği şarj tutma olayına ışık tutabilecek önemli bir ölçüm tekniğidir. [13] Kuantum noktalarına düşen (Ge nanokristal ya da yapıdaki oksit tabakalarındaki enerji seviyelerine) elektronlar/holler C-V eğrilerinde kaymalara sebep olmaktadır. Yani MOS-C nin eşik gerilimini değiştirmektedirler. Kapı metaline pozitif gerilim uygulandığında C-V eğrilerinde iki farklı durum oluşur:

1. Uygulanan pozitif gerilim sayesinde alttaşdaki elektronlar alttaşın yüzeyine, yani tünelleme oksitinin başladığı yere birikmeye başlarlar.[14] Yeterli enerjiye sahip olduklarında da tünelleme oksitinden tünelleme yaparak Ge nanokristallerin içlerine düşerler. Bu duruma “Alttaştan Elektron Çekme” denir. Eşitliğe bakacak olursak,

$$V_T = \phi_{ms} - \frac{Q_i}{C_i} + \frac{-Q_d}{C_i} + 2 \phi_s \quad (2.3)$$

$V_t$  eşik gerilimi,  $\phi_{ms}$  metal ve yarıiletken arasındaki çalışma fonksiyonu farkı,  $Q_i$  çekilen yük,  $Q_d$  boşalmış bölgedeki yük,  $C_i$  oksitten dolayı oluşan kapasitansın birim alana bölünmüş hali, Eşik geriliminin tersinme noktası ise yüzey potansiyelinin  $2 \phi_s$  olduğu değer olarak formülde tanımlanmıştır.

2. Eğer Kapı metalinin altındaki kontrol oksiti kalitesiz ya da çok ince ise holler, kontrol oksitinden tünelleme yaparak Ge nanokristallerin içlerine düşerler. Bu duruma “Kapıdan Hol Çekme” denir. C-V eğrilerindeki eşik gerilimi ( $V_t$ ) kayması sol tarafa olur.

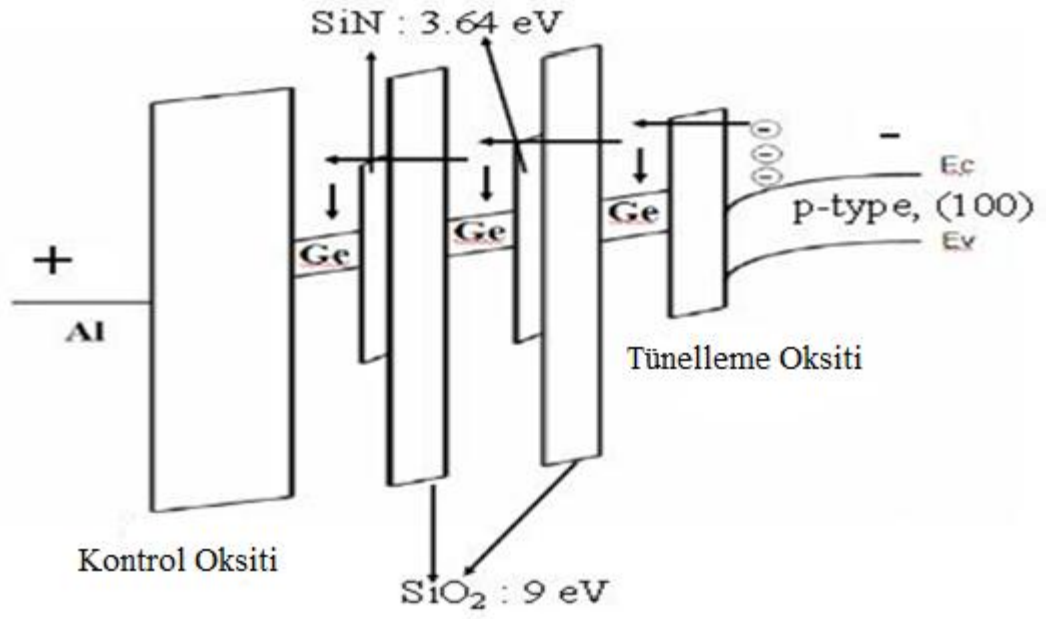
Benzer şekilde negatif gerilim uygulandığında da iki farklı durum oluşur:

3. Uygulanan negatif gerilim sayesinde alltaştaki holler alltaştın yüzeyine, yani tünelleme oksitinin başladığı yere birikmeye başlarlar. Yeterli enerjiye sahip olduklarında da tünelleme oksitinden tünelleme yaparak Ge nanokristallerin içlerine düşerler. Bu duruma “Altaştan Hol Çekme” denir. C-V eğrilerindeki eşik gerilimi ( $V_t$ ) kayması sol tarafa olur.

4. Eğer Kapı metalinin altındaki kontrol oksiti kalitesiz ya da çok ince ise elektronlar, kontrol oksitinden tünelleme yaparak Ge nanokristallerin içlerine düşerler. Bu duruma “Kapıdan Elektron Çekme” denir. C-V eğrilerindeki eşik gerilimi ( $V_t$ ) kayması sağ tarafa olur.

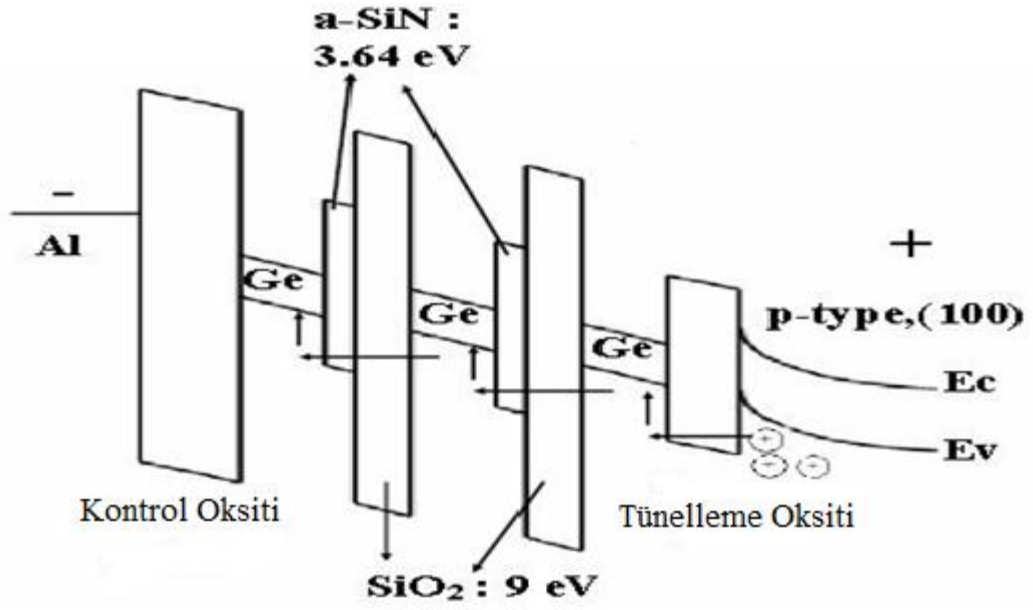
## **2.2. Çok katlı Nanokristalli MOS-C yapının dolup boşalması**

Ge nanokristallerin yüklenmesi ve boşalması, Fowler-Nordheim tünellemesi [15] ile en iyi açıklanabilir. Fowler-Nordheim tünellemesi, elektrik alan sayesinde oluşur. Yüksek bir pozitif gerilim, kapı metaline uygulandığında enerji-bant diyagramı Şekil2.6. daki gibi olur. Pozitif gerilim sayesinde bant bükülmesi gerçekleşir ve p-tipi silikonun iletkenlik bandındaki elektronlar yalıtkan  $\text{SiO}_2$  tabakasından tünelleme yaparak Ge kuantum kuyularına düşerler. [16] Böylece sistem yüklenmiş olur. Sistem ters besleme yapılmadığı sürece nanokristaller yük tutacaklardır.



**Şekil 2.5.** Pozitif gerilim ile oluşan elektrik alan sayesinde çekilen elektronlar yalıtkan tabakadan tünelleme yaparak Ge nano kristallere hapsolurlar.

Kapı metaline negatif gerilim uygulanırsa, oluşacak enerji bant diagramı ise Şekil2.7. de gösterilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi yalıtkanlık bandındaki holler elektrik alan etkisinde kalırlar ve daha önce elektron tutan kuantum kuyularına çekilirler. Böylece elektron hol birleşmesi gerçekleşir ve sistem boşalmış olur.



**Şekil 2.6.** Negatif gerilim ile oluşan elektrik alan sayesinde çekilen elektrınlar yalıtkan tabakadan tünelleme yaparak Ge Nanokristallere hapsolurlar.

### 2.3. Yarıiletken Nanokristallerde Enerji Seviyeleri

Silisyum bilindiği gibi elektronik endüstrisinde en çok kullanılan yarı iletken materyaldir diğeri ise germanyumdur. Germanyum ve silisyum tek kristal bir yapıya sahiptir. Mono kristal yapı her köşesinde bir atom bulunan düzgün dörtgen şeklindeki bir hücrenin dört yönde tekrarlanması ile oluşur bu karbonun elmas halindeki yapısına benzer. Eğer kristal saf değilse, içinde yabancı atom varsa veya kristalin işlenmesi sırasında sıcaklığın etkisi ile malzemedeki düzensizlik oluşturur. Bu düzensizlikler kristalin elektriksel özellikleri üzerinde olumsuz etki yapar bunun için elektronikte kullanılacak malzemenin mümkün olduğu kadar saf olması istenir. On

milyarda bir saflık yeterli bir saflıktır (yani on milyarda bir atom yabancı atom yeterli kabul edilebilir). Doğadaki kristal yapıdaki malzemelerin çoğu polikristal (çoklu kristal yapıya sahiptir). Bu nedenle elektronik malzeme üretimine uygun değildir. Atomik yapıları dikkate alındığında silisyumun da germanyumun da son elektron yörüngelerinde 4'er elektron bulunur, fakat toplam elektron sayısı dikkate alındığında germanyumun 32, silisyumun 14 elektronu vardır. Bunun anlamı, elektron sayısı fazla olan malzeme atomun çekim kuvvetinden daha çabuk kurtulacağı için daha küçük bir enerji ile iletken olabileceğidir. Bir örnek vermek gerekirse germanyum diyotun iletme geçme voltajı 0,3 volt iken silisyumun 0,7 voltur. Yani iletim konusunda silisyum daha istikrarlı bir malzemedir. Germanyum yukarıda anlatılan atomik yapısı yüzünden özelliğini daha çabuk kaybedebilen bir malzemedir. İşte bu nedenden dolayı silisyum daha çok tercih edilir.

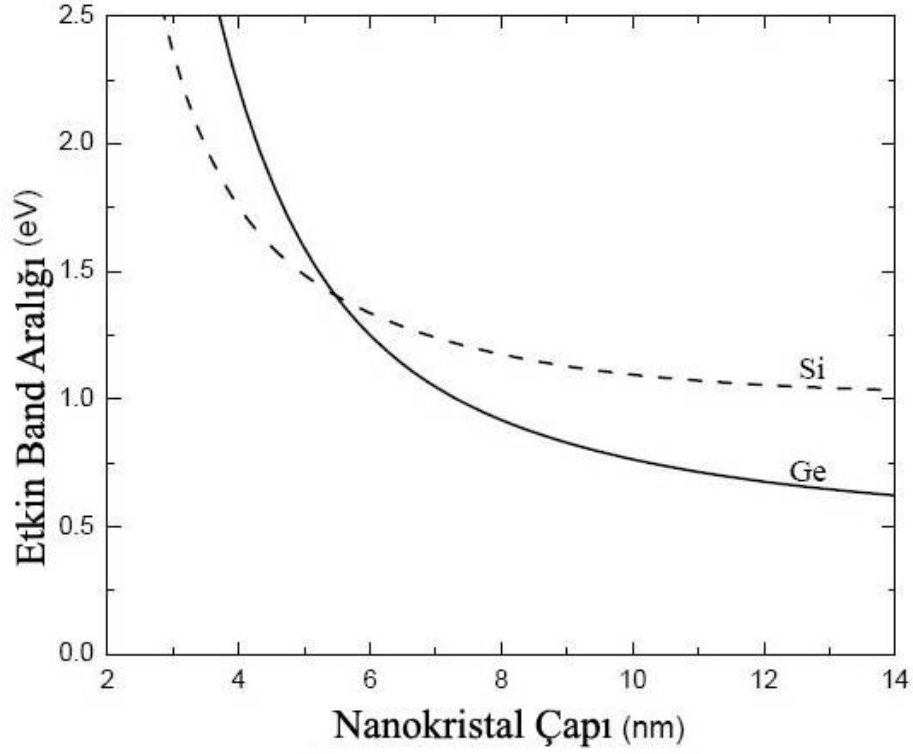
Işıyan yarıiletken malzemelerin hemen hepsi, sahip oldukları etkili ışık salma özelliklerinden dolayı GaAs ve InP gibi bileşik yarı iletken malzemelerden yapılmaktadırlar. GaAs ve InP gibi III-V grup yarıiletken malzemeler üstün elektriksel ve optik özelliklere sahiptir, GaAs ve InP elektronik teknolojisinde, optoelektronik uygulamalarında, mikrodalga uygulamalarında, LED' ler ve foto detektörlerden fiber optiğe kadar birçok alanda kullanılmaktadırlar [17].

Ge nanokristallerinin yapısını inceleme çalışmaları ile ilgili olarak ilk çalışma çığlama yardımı ile büyütülmüş Ge filmlerinde tavlamanın etkisi ile oluşturulan Ge nanokristalleri ile başlamıştır [18].

Nano yapılar üzerinde yapılan optik çalışmalarda çok küçük boyutlarda kuantum hapis etkisi ile birlikte görünür bölge Fotoluminesans üzerine yoğunlaşmıştır. Kuantum hapis etkisinin bir etkisi olarak Silisyum nanokristallerden görünür bölgede ayarlanabilir bir dalga boyu aralığında ışımaya elde edilmektedir.

Ge nanokristallerinde görülen optiksel ve elektroniksel özelliklerin Si nanokristallerinden düşük boyutlarda ekziton Bohr çapının daha büyük olması nedeni ile daha etkili olacağı deneysel ve teorik olarak gözlemlenmiştir. Bu nanokristalleri kullanarak fotodetektör [19], ışık yayıcı [20], tek elektron transistörü [21], fotonik yapı [22], kuantum bilgisayar [23], doğrusal olmayan optik ortam [24] ve ışığa duyarlı elementler [25] elde etmek mümkündür.

Etkin kütle yaklaşımı, elektron ve deşiklerin hapsedilmelerine bağlı olarak boyuta-bağılı birtakım özelliklerini verir. Ge ve Si yarıiletkenlerin ekziton enerjileri kristal yarıçapının fonksiyonu olarak Şekil 2.8 'de gösterilmiştir [26].



**Şekil 2.7.** Yarıiletken nanokristallerde band aralığının nano kristal çapına bağlı değişim grafiği [26]

Germanyum ekziton Bohr yarıçapı ve özel band yapısından dolayı önemli avantajlara sahiptir. Germanyumun ekzitonik bohr yarıçapı yaklaşık 24,3 nm dir, bu Si için 4,9 nm dir [27]. Ge kristallerinin atomik Bohr çapının Si nanokristallerinden daha büyük olmasından dolayı Ge kristali Si kristaline nazaran daha büyük çaplarda daha fazla ayarlanılabilir bant aralığı enerji yapısına sahiptir. Sonuç olarak kuantum hapis etkisi Ge nanokristalleri için kabul edilir ve belirgin şekilde Si nanokristallerine göre ön plandadır. Ayrıca Ge kristalinin doğrudan band geçişi 0,898 eV iken Si kristalinin 3,03 eV tur [28]. Küçük nanokristallerin deneysel olarak daha zor kontrol edilebileceği göz önüne alınırsa Ge nanokristali Si nanokristaline göre tercih edilebilir bir konuma gelmektedir.



## 2.4.Ge Nanokristaller

### 2.4.1. Nanokristal Oluşum Teorileri

PECVD tekniğinde filmin büyütülmesinden sonra nanokristal gözlenmesi beklenemez, ortamda bulunan atomlar nispeten kinetik enerjileri açısından zayıftırlar ve bir araya gelmek için belirli bir enerjiye ihtiyaç duyarlar. Fırınlama sırasında, kristal yapıların gelişimi difüzyon mekanizması yolu ile oluşur. Ostwald topaklanması olarak bilinen bu teoriye göre, fırının sıcaklığına ve fırınlanma 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.

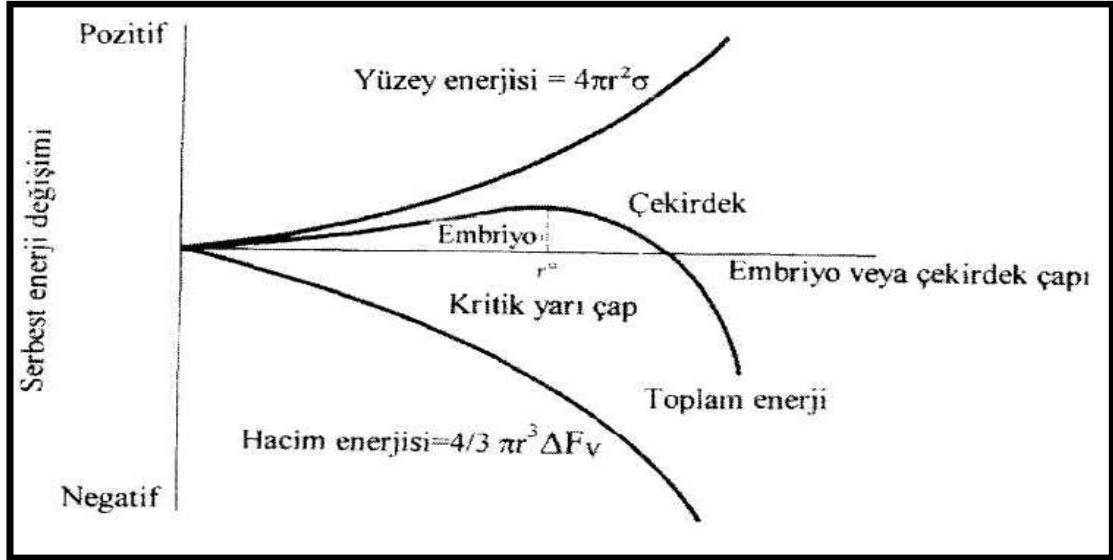
Parçacıkların kümelenme teorisi, W.Ostwald tarafından 1900 yılında ele alınmış olup, ancak bundan yaklaşık 40 yıl önce ilk yayın basılabilmıştır. Modern parçacık kümelenme teorisi ise Lifshitz ve Slyezov [29] ve C. Wagner [30] tarafından modellenmiş olup G. W. Greenwood [31] tarafından model geliştirilmiştir. Günümüzde ise bu teori, yalıtkan matrisler içinde oluşturulan nanokristallere de uygulanabilmektedir [32]

### 2.4.2. 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 [33]. Nanokristal oluştuğunda, toplam serbest enerji değişimi, hacim serbest enerjisinde azalma ve yüzey serbest enerjisinde ise bir artış gösterir. Böylece toplam serbest enerji,

$$\Delta F = 4/3 \pi r^3 \Delta F_v + 4 \pi r^2 \sigma \quad (2.4)$$

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 2.8.** Sistemin toplam serbest enerjisinin nanokristalin yarıçapına bağlı değişimi

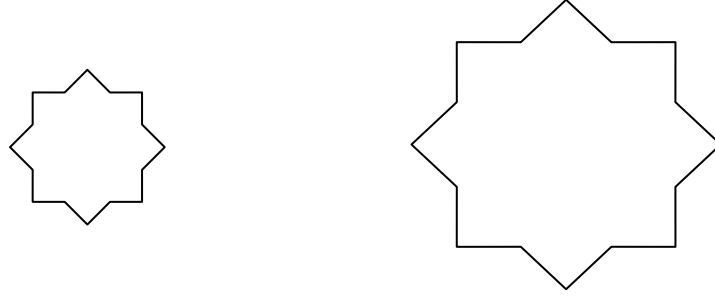
Serbest enerjideki değişiklik, nanokristalin boyutuna bağlıdır (Şekil 2.9). Nanokristal çok küçükse, nanokristalin daha fazla büyümesi serbest enerjinin yükselmesine neden olabilecektir. Eğer, nanokristal kritik çekirdek yarı çapından ( $r^*$ ) büyükse, nanokristalin boyutu arttığında toplam enerji azalır. Oluşan katı kararludur ve çekirdeklenme oluşmuştur. Artık çekirdek olarak adlandırılan katı parçasının büyümesi başlar. Bu nedenle,  $r^*$  kritik bir yarıçaptır ve

$$r^* = - 2 \sigma / \Delta F_v \quad (2.5)$$

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.

### 2.4.3. Ostwald Topaklanması

Ostwald topaklanması, büyük kristallerin küçük kristallere oranla enerjik olarak daha çok tercih edildiğinden kendiliğinden gelişen bir olaydır. Kinetik olarak birçok küçük kristalin oluşumu tercih edilirken (küçük parçacıklar daha kolay çekirdek oluşturabilirler), termodinamik olarak daha büyük olanlar tercih edilirler. Kinetik açıdan, birçok küçük kristal oluşumu daha kolaydır. Fakat küçük kristallerin yüzey alanının hacmine oranı büyük kristallerinkine göre daha fazladır. Yüzeydeki moleküller, içerde iyi bir şekilde düzenlenmiş ve paketlenmiş olanlardan enerji bakımından daha az kararlıdır. Büyük kristaller, daha büyük hacim yüzey alanı oranıyla daha düşük bir enerji seviyesine sahiptirler. Küçük kristaller sahip oldukları enerjilerini azaltmak isteyeceklerdir. Böylece, küçük kristaller büyük kristallere dönüşerek (büyük kristaller tarafından yutulurak) daha düşük bir enerji seviyesine ulaşacaklardır. Gelişimin ilk safhalarından sonra, gelişim durmaz [34], daha küçük gruplar sistem tarafından yüzey potansiyelini indirmek amacıyla daha büyük olanlara dönüştürülür. Sonuç olarak, gruplaşma evresi hacim oranı sabit kalır. Bir parçacığın atom kayıp hızı, ya parçacık-matris ara yüzünden transfer hızı ya da parçacıktan matrise doğru bir difüzyon tarafından kontrol edilir. Bu durumların her ikisi de Lifshitz-Wagner teorisine dahildir. Deneysel araştırmalardan [35,36,37,38] uyumlu öbeklerin gelişiminin difüzyon kontrollü olduğu anlaşılmıştır. Lifshitz-Wagner teorisi [39], istatistiksel bir analiz yaparak farklı bir yaklaşım ortaya çıkarmaktadır. Bu teori değişik boyuttaki parçacıkların sistemde var olduklarını göz önünde bulundurmaktadır. Bu teori yarı-kararlı-durum (quasi-steady-state) parçacık büyüklük dağılımına, orijinal büyüklük dağılımından bağımsız olarak ulaşıldığını öne sürmektedir.

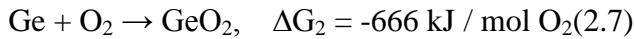
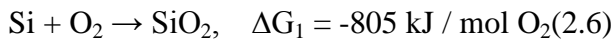


**Şekil2.9.** Küçük kristallerin yüzey alanının hacmine oranı büyüklerinkine göre daha fazladır.

### 2.5. SiO<sub>x</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. [40] 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.



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 ların 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 artakalan 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. Alttaş ile oluşan SiO<sub>2</sub> arasındaki ara yüzeyde Ge atomları toplanır.

Bu şekilde SiO<sub>x</sub> matrisi içerisinde elde edilen kuantum nokta yapılar için kuantum hapsinden söz etmek mümkün olacaktır [41]. Kuantum noktaların büyüklükleri nano ölçekte küçüldükçe kuantum hapis enerjisi de daha önemli bir hal alır. Farklı guruplar kuantum noktaların boyut ve geometrisine bağlı olarak yüklenme (şarj) sürelerini incelemişlerdir [42-43].

## **2.6. Örneklerin Üretim Aşamaları**

### **2.6.1. Silisyum Kristalin Bazı Temel Özellikleri**

Silisyum doğada bol miktarda, silikat ve silisyum dioksit (kum) bileşikleri halinde bulunur. Saf bir silisyum kristalinin oda sıcaklığında (300 K) bazı temel fiziksel özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir. Silisyum dioksitin (SiO<sub>2</sub>) elektrik arkında redüklenmesi ile elde edilen silisyum saf olmaması nedeniyle, silanlı (SiH<sub>4</sub>) bir bileşiğe dönüştürülür. Sıvı olan bu bileşik, kademeli distilasyon yöntemi ile ayrılır ve silisyumu içeren kısım kendi başına veya hidrojen atmosferinde ısıtılarak saf silisyuma ulaşılır. Bu yöntemlerle kimyasal saflığa getirilen silisyum yarıiletkeni henüz elektronik aygıt yapımı için yeterli saflıkta değildir. Bu nedenle fiziksel saflaştırma yöntemi kullanılır. Bölgesel eritme adı verilen yöntemde, bazı safsızlık maddelerinin sıvı haldeki yarıiletkende çok daha çabuk çözünmesi gerçeğinden yararlanılarak, yarıiletken istenmeyen safsızlık maddelerinden arındırılır [44]. Bu yöntemle saflaştırılan yarıiletken henüz polikristal özelliğindedir. Bundan sonra yarıiletkenin tek kristal halinde büyütülmesi ve içine arzu edilen öz direnci

sağlayacak safsızlık (katkı) maddelerinin katkılanması gerekir. Katkılanan safsızlığın cinsi yarıiletkenin tipini belirler ve miktarı (n) ise iletkenlik veya öz direncini ( $\rho=1/\sigma=1/\mu q$ ) tayin eder. Katkılanan alıcı atomların ( $N_A$ ) veya verici atomların ( $N_D$ ) sayısı  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 'ten küçükse yarıiletken "düşük katkılı",  $10^{15}$ - $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  civarında ise "orta katkılı" ve  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 'ten büyükse "yüksek katkılı" yarıiletken denir. Düşük katkılı yarıiletkenlerde Fermi enerjisi yasak bandın artasına doğru kayar ve artan sıcaklıkla bu kayma daha da artar.

Özellikleri	
Atom/ $\text{cm}^3$	$5,0 \times 10^{22}$
Atom ağırlığı (kg/mol)	28,09
Kırılma alanı (V/cm)	$3 \times 10^5$
Kristal yapısı	Elmas
Yoğunluğu ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2,328
Dielektrik sabiti	11,9
İletkenlik bandındaki durumların yoğunluğu $N_c$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$2,8 \times 10^{19}$
Valans bandındaki durumların yoğunluğu $N_v$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1,04 \times 10^{19}$
Saf taşıyıcı yoğunluğu $n_i$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1,45 \times 10^{10}$
Saf öz direnci ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$2,3 \times 10^5$
Orgü sabiti (Å)	5,43095
Elektronların etkin kütlesi, $m^*/m_0$	$m_1^*=0,98, m_2^*=0,19$
Deşiklerin etkin kütlesi, $m^*/m_0$	$m_{h1}^*=0,16, m_{h2}^*=0,49$
Elektron yakınlığı, $\chi$ (eV)	4,05
Yasak enerji aralığı (eV)	1,12
Hareketliliği ( $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ )	1500 (elektron için) 450 (deşik için)
Erime sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ )	1415
Azınlık taşıyıcı yaşam süresi (s)	$2,5 \times 10^{-3}$
Termal iletkenlik ( $\text{W}/\text{cm} \cdot ^{\circ}\text{C}$ )	1,5

**Çizelge 2.1.** Silisyum yarıiletkeninin oda sıcaklığındaki (300 K) bazı özellikleri

## 2.6.2. Kristal Temizleme

İdeale yakın bir MOS yapabilmek için kullanılacak yarıiletken kristalin yüzeyi çok temiz olmalıdır. Çünkü iyi temizlenmiş bir yarıiletken birçok sayıda yüzey kusurunu ortadan kaldırır. Bu çalışmada kullanılan kristal fabrikasyon olarak tek tarafı parlatılmış olduğundan mekanik temizleme yapılmadı. Ancak kristal üzerindeki organik ve ağır metal kirlerini gidermek ve yüzeydeki pürüzleri ortadan kaldırmak için bir dizi kimyasal temizleme işlemi yapıldı. MOS-C üretilirken büyütülen yalıtkan tabaka, MOS yapının hem elektriksel hem de dielektrik özelliklerini oldukça etkilemektedir. Bu nedenle Si yaprakların üzerine homojen bir oksit tabakanın büyütülmesi en önemli fabrikasyon adımlarından biridir. Bundan dolayı üzerine oksit büyütülecek yüzey ve onun üzerine oluşturulacak yalıtkan tabaka son derece temiz ve homojen olmalıdır. Homojen yapıyı elde etmek için yapılan kimyasal temizleme basamakları aşağıdaki gibi gerçekleşmiştir.

1. Yarıiletken kristaller önce aseton su içerisinde ultrasonik banyoda yaklaşık 5 dakika kadar yıkandıktan sonra deiyonize su ile durulandı.
2. 20 ml sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) ve 20 ml hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) karışımı içerisinde 5 dakika ultrasonik olarak temizlendi. Yapılan bu işlemde yüzeyin önce tamamen oksitlenip daha sonra oksit tabakalarının tümü kaldırılarak temiz yüzey elde edildi.
3. Deiyonize suda 3 dakika ultrasonik olarak yıkandı.
4. 20 ml %38 saflıktaki hidröflorik asit (HF) ve 100 ml deiyonize su karışımı içerisinde 5 dakika ultrasonik olarak temizlendi. .
5. Son olarak Si yapraklar deiyonize suda ultrasonik olarak 5 dakika durulandı.
6. Yapılan temizleme işlemleri esnasında alttaşın temizliğini koruması ve oksitlenmesini önlemek için kurulama işlemlerinin tamamı azot( $N_2$ ) ile yapılmıştır.

## 2.6.3. Yalıtkan oksit tabakasının oluşturulması

### 2.6.3.1 Plazma ile Güçlendirilmiş Kimyasal Buharlaştırma Sistemi (PECVD)

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. 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 modellenebilir.

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

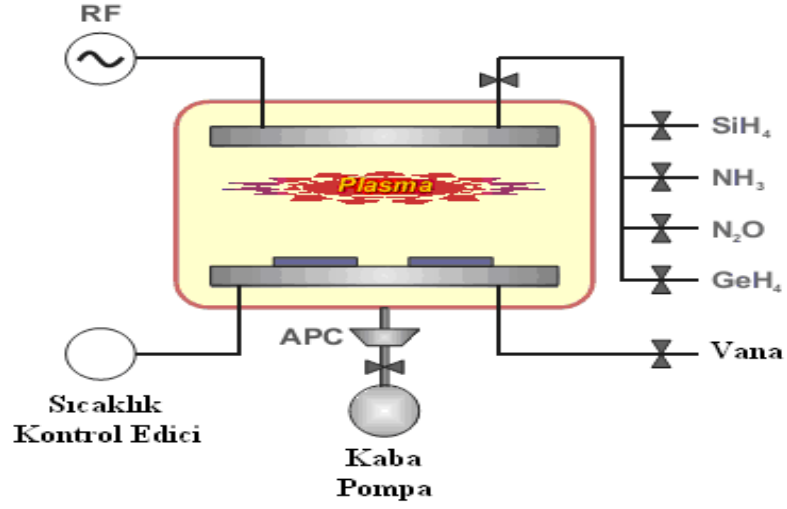
Plazma biriktirme sistemi ise ana hatlarıyla, içerisinde plazmanın elde edildiği reaktör, birbirine paralel, disk şeklinde, iki elektrot, gazların bileşenlerine ayrılması için radyo frekanslı gerilim uygulayan RF jeneratörü, reaktöre kontrollü bir şekilde gaz akışını sağlayan iğne vana, akış ölçer ve düzenleyicilerin olduğu gaz girişleri ile çıkıştaki mekanik vakum pompasından oluşmaktadır. Paralel iki elektrot arasına doğru akım (DC) uygulanarak elektrik alanının katkısıyla elektrotlar arasında bir kaç pF değerinde bir kapasitans oluşur ve RF sinyali buraya uygulanır. Gazlar anot-katod 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.



PECVD reaksiyonları çizelge 2.2.'de gösterilmiştir.

**Çizelge 2.2.** Plazma ile güçlendirilmiş kimyasal buharlaştırma reaksiyonları [45].

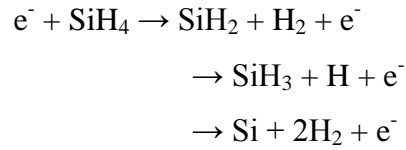
Elektron nötür	
Uyarma	$e^{-} + A \rightarrow A^{*} + e^{-}$
Ayrışma	$e^{-} + AB \rightarrow A + B + e^{-}$
Elektron bağlanma	$e^{-} + A \rightarrow A^{+} + 2e^{-}$
Ayırarak bağlanma	$e^{-} + AB \rightarrow A^{+} + B + 2e^{-}$
Elektron iyon	
Yeniden birleştirme	$e^{-} + A^{+} \rightarrow A$
Ayırarak yeniden birleştirme	$e^{-} + AB \rightarrow A^{-} + B$
Yarı kararlı çarpışma	$A^{*} + G \rightarrow G^{*} + A + e^{-}$
İyon nötür	$A^{+} + BC \rightarrow A^{+} B + C$
Yüzey reaksiyonları	$AB \rightarrow A (\text{film}) + B$ $A^{+} + CB (\text{film}) \rightarrow A^{+} C (\text{film}) + B (\text{film})$



**Şekil 2.10.** Plazma Destekli Kimyasal Buharlaştırma yöntemiyle numunelerin hazırlandığı sistemin şematik gösterimi.

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;

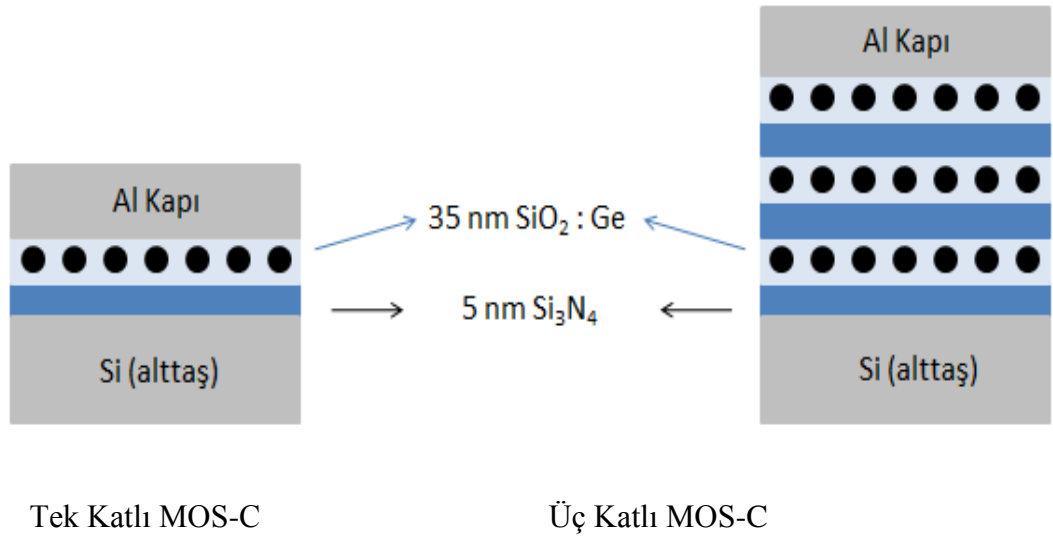


( 2.9 )

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. Bununla birlikte literatürde oluşturma sırasında ortamda bulunan basınç değiştirilerek belirli limitler içerisinde oluşturulan filmler içerisindeki nanokristal yapıların üzerinde oluşan farklı etkiler ile ilgili çalışmalar bulmak mümkün olmaktadır. Plazma elektronların, iyonların radikallerin (çiftlenmemiş elektronlu atom veya moleküller) birbirleri arasında etkileşmeleri sağlamak açısından kullanılan etkili bir kimyasal ortamdır. 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 çıkmaktadır [46].

PECVD sisteminde büyütülen ince filmlerin yapısı Şekil 2.12.de gösterilmiştir. Örnekler büyütülme işleminden sonra yüksek sıcaklık fırınında tavlanmıştır.



**Şekil.2.11.** Hazırlanan örnekler

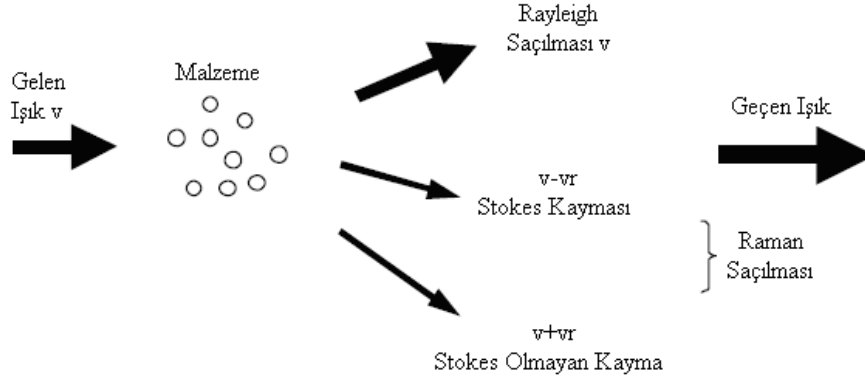
## 2.7. Ölçüm Teknikleri

### 2.7.1. Mikro-Raman Spektroskopisi

Nanokristallerin gözlemlenmesi, nanometrik boyutlardaki parçacıkların ölçümündeki zorluklar sebebiyle önemli bir konudur. Geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) gibi gözlem teknikleri, detaylı bir gözlem için, yüksek çözünürlük kapasitesine sahip olmaları gerekir. Yaygın bir karakterizasyon tekniği olan PL, kuvantumsal boyut etkisini yansıtmak yerine daha ziyade matris içindeki kusurlar gibi diğer ışımaya merkezlerinden kaynaklanabileceği için bazı durumlarda kesin sonuç vermez. [47] Raman spektroskopisi, katı kimyasal yapıların analizinde güçlü ve tahribatsız bir tekniktir. Esasında, Ge-Ge bağları için parmak izi kanıtı sağlar ve böylelikle SiO<sub>2</sub> gibi bir matrisin içindeki Ge nanokristallerin oluşumu kolaylıkla gözlemlenebilir.

İlk olarak 1927 yılında Sir C.V. Raman tarafından organik bileşenleri ve çözeltileri tanımlamak için tasarlanmış olup, bu teknik ile ölçümler, malzemeye zarar vermeden yapılabilmektedir. Raman spektroskopisi tekniği maddelerin kendilerine özel titreşimlerinin tespiti yolu ile malzeme karakterizasyon tekniği olarak kullanılmaktadır. 1970'lerden bu yana ise yarıiletken çalışmalarında sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır.

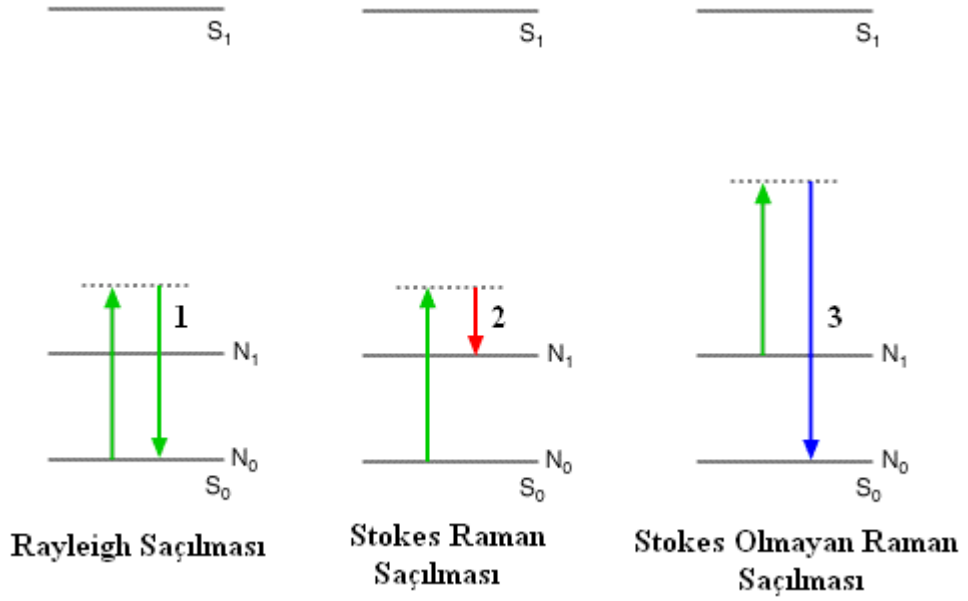
Monokromatik bir ışık demeti malzeme üzerine gönderildiği zaman malzeme üzerinde meydana gelen saçılmaların çoğunluğu fotonların elastik olarak saçılması beklendiğinden elastik olarak gerçekleşmektedir, elastik saçılmalarda atomlar ve moleküller arasında bir enerji değişimi olmaz dolayısıyla da gönderdiğimiz ışık aynı dalga boyunda saçılır. Bununla birlikte bazı durumlarda bu saçılmalara çok daha zayıf şiddetlerde (gelen ışık  $\propto 10^{-5}$ ) [48] elastik olmayan saçılmalar da eşlik edebilmektedir. Monokromatik ışık ile saçılan ışık arasındaki enerji farkı incelendiğinde elastik olmayan saçılma içeriğinin maddeden maddeye göre değiştiği tespit edilmiştir. [49-50]



**Şekil 2.12.** Raman saçılması için şematik gösterim

**Çizelge 2.3.** Raman spektroskopisinde kullanılan terimler

Stokes Saçılması	Stokes Olmayan Raman Saçılması
$\hbar\omega_s = \hbar\omega_i - \hbar\omega_0$	$\hbar\omega_{As} = \hbar\omega_i + \hbar\omega_0$
$\hbar\vec{k}_s = \hbar\vec{k}_i - \hbar\vec{k}_0$	$\hbar\vec{k}_{As} = \hbar\vec{k}_i + \hbar\vec{k}_0$
$\omega_s$ frekans, $\vec{k}_s$ saçılan fotonun dalga vektörü	$\omega_{As}$ frekans, $\vec{k}_{As}$ saçılan fotonun dalga vektörü
$\omega_i$ frekans, $\vec{k}_i$ gelen fotonun dalga vektörü	
$\omega_0$ frekans, $\vec{k}_0$ vektörel fonon dalgası	
<b>Yayımlanan Işığın Şiddeti</b>	
$I_s \propto  e_i \cdot R \cdot e_s ^2$ şeklinde verilir. $e_i$ gelen ışının polarizasyonu	
$e_s$ saçılan ışının polarizasyonu, R raman tensörü olarak belirtilmektedir.	



**Şekil 2.13.** Raman saçılmalarının şematik gösterimi

Malzeme ile ışık arasındaki Raman etkileşimlerinden kaynaklanan çarpışmayı açıklayabilmek için üç olası durumdan söz edebiliriz.

1. Eğer çarpışma elastik ise (1 numara), çarpışmadan sonra fotonun enerjisi değişmez. Elastik olarak gerçekleşen bu etkileşimler 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 çarpışmalar ise Raman saçılmaları olarak adlandırılmaktadır.

2. Eğer titreşim enerjisi çarpışmadan sonra artıyor ise, saçılan fotonun enerjisi de aynı miktarda azalıyor demektir, bu yüzden saçılan ışık gelen ışıktan büyük dalga boylarında gözlemlenebilirler (2 numara). Bu saçılma Stokes kayması olarak adlandırılır. Saçılma işlemlerinde 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 (3 numara). Bu olay ise Stokes olmayan kayma olarak adlandırılır. Böyle bir saçılma sadece molekülün titreşim modlarında bulunduğu

durumlar için geçerlidir yani daha önceden bu molekülün başka bir kaynak tarafından uyarılmaları gerekmektedir.

Raman spektrumunun öne çıkan artıları ve eksileri olarak kısaca şunlar gösterilebilir:

- Farklı seçim kuraları kullanılarak tamamlayıcı bilgilere sahip olunabilir.
- Kolaylıkla uygulanabilir
- Özellikle bir örnek hazırlama metodu bulunmaması
- Büyük bir çalışma bölgesine sahip olması nedeniyle birçok materyallerin deneyleri aynı düzenek üzerinden yapılabilmektedir.
- Düşük sinyal şiddeti ( $10^{-8} \times I_0$ )
- Örneğin bazı durumlarda ışınması / kirliliklerin spektruma katılması veya spektrumu engellemesi

### 2.7.1.1. Raman Şiddeti

Raman bant şiddeti Placzek tarafından teorik olarak Eşitlik 2.10 'da gösterilmiştir. Bu teori de şiddet aşağıdaki formül ile belirlenmektedir.

$$I = cte \frac{(v_0 + v_{\max})^4}{v_{\max}} \cdot \frac{NI_0}{1 - e^{(-hv_{\max} / k_B T)}} [45(\alpha^{1s})^2 + 13(\alpha^{1d})^2] \quad (2.10)$$

Formülden de anlaşılacağı üzere Raman şiddeti şu parametrelere bağlıdır:

$v_0$ : Kullanılan lazerin dalga boyu, büyük dalga boyları düşük şiddette kısa dalga boyları ise yüksek ışınma şiddeti sonucunu doğurmaktadır. Yine de bazı deney düzeneklerinde ölçümü yapılan örneklere de bağımlı kalmak üzere lüminesans etkisini en aza indirebilmek için yüksek dalga boyları tercih edilebilmektedir.

1. N: Raman aktif malzemelerin lazer ışını tarafından aydınlatıldığı bölge miktarını göstermektedir.
2.  $I_0$ : Kullanılan lazer gücü, teorik olarak eğer lazer şiddeti 50 mW yerine 100 mW kullanılacak olursa Raman şiddeti de iki katına çıkacaktır.
3. T: Sıcaklığı temsil etmektedir ve sıcaklıkla olan bağıntı Boltzman denklemlerinden anlaşılabilir.
4.  $\alpha'$ : molekülünün kutuplanabilirliği. Önemli bir etkide malzemenin polarizasyona olan bağlılığıdır.

### 2.7.1.2. Raman Seçim Kuralları

Seçim kuralları ile bir molekülün simetrisinden yararlanılarak sahip olduğu polarizasyon titreşim frekansına yani Raman modlarının aktif olup olmayacağına karar verilebilir. Etkileşmeler sırasında elektronik temel seviyelerinde molekül ile foton arasında toplam açısal momentum korunmaktadır ancak sadece özel geçişlere izin verilmektedir.

Polarizasyona bağımlı Raman spektrumlarında simetrik olmayan molekül titreşimleri yasaklandırılmıştır. Bu kural karşılıklı dışlama kuralı olarak da bilinmektedir.

Eğer bir molekülün normal salınımlarda polarizabilitesi değişiyor ise salınımlar sırasındaki Raman aktif bant şiddeti  $I_{Raman}$  polarizabiliteye bağlı olduğundan bunu Raman aktif salınımlarından tespit edebiliriz:

$$I_{Raman} \propto \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0^2 \quad (2.11)$$

Raman spektroskopisinde hacimli yarıiletkenler seçim kurallarına, momentumun korunumu sebebiyle bağlı kalmaktadırlar.

Raman seçim kuralları kullanılarak fonon frekanslarından malzeme hakkında elektron düzeylerinin enerjileri ve elektron fonon etkileşmeleri, taşıyıcı



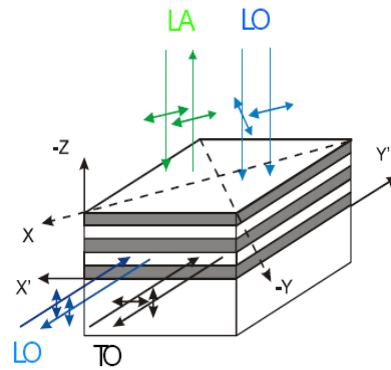
konsantrasyonu, kirlilik içerik kompozisyonu, kristal yapısı, kristal salınımları, sıcaklık ve mekanik zor tespiti yapılabilmektedir [51]

Saçılan ışığın şiddeti;

$$\Phi \approx \sigma(\nu_{ex}) \nu_{ex}^4 E_0 n_i e^{-E_i/k_B T} \quad (2.12)$$

**Çizelge 2.4.** Raman seçim kuralları için enine boyuna akustik ve optik fonon modları ve izin geometrilerinin gösterimi

Fonon	Geometri
LA	$z(x,x)-z,$ $z(x',x')-z$
LO	$z(x,y)-z,$ $z(x',y')-z,$ $y'(x',x')-y'$
TO	$y'(x',z)-y'$



Burada  $\nu_{ex}$  uyarıcı lazer frekansı  $E_0$  lazerin gücü (37)  $\sigma(\nu_{ex})$  terimi kutuplanabilirlik,  $n_i$  durum yoğunluğu,  $e^{-E_i/k_B T}$  Boltzmann faktörü (37) olarak belirtilmektedir. Stokes kaymaları genellikle anti-Stokes saçılmalarından daha yüksek şiddette gerçekleşmektedirler, ancak Stokes olmayan saçılmalar, Stokes saçılmalarından artan sıcaklıkla birlikte temel seviyeden uyarılmış seviyelere çıkarken saçılmalar arasında daha yüksek yüzdeye sahip olmaktadır. Monokromatik ışığın elektrik alanı:

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_{ex}t) \quad (2.13)$$

$E_0$  dalga genişliği. Lazer ile molekül arasındaki elektrik alan altındaki etkileşmeler dipol moment(m) oluşumuna neden olurlar.

$$m = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_{ex}t) \quad (2.14)$$

$\alpha$  malzemenin bir sabiti olup moleküler bant kutuplanabilirliği olarak adlandırılmaktadır. Eğer kutuplanabilirlik bant içerisindeki atomlar ile çekirdek

arasındaki uzaklığın fonksiyonu olarak değişiyor ise bu durumda bu moleküllere Raman aktif molekülleri adı verilir. Kutuplanabilirlik fonksiyonu

$$\alpha = \alpha_0 + (r - r_{eq}) \frac{\partial \alpha}{\partial r} \quad (2.15)$$

olarak verilmektedir, burada  $\alpha_0$  kutuplanabilirlik, yük merkezleri arasındaki uzaklık  $r_{eq}$  ve  $r$  yük merkezlerinin ayrılma uzaklığı. Yük merkezlerinin ayrılma uzaklığı frekansa  $\nu_v$  'ye bağlıdır:

$$r - r_{eq} = r_m \cos(2\pi\nu_v t) \quad (2.16)$$

$r_m$  yük merkezleri arasındaki en fazla uzaklık olarak kabul edip denklemi düzenleyecek olursak:

$$\alpha = \alpha_0 + r_m \cos(2\pi\nu_v t) \frac{\partial \alpha}{\partial r} \quad (2.17)$$

Dipol momentin etkisi yok sayılırsa

$$m = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_{ex} t) + E_0 r_m (\cos(2\pi\nu_v t) \frac{\partial \alpha}{\partial r} \cos(2\pi\nu_{ex} t)) \quad (2.18)$$

Kosinüs fonksiyonun açılımı kullanılacak olursa

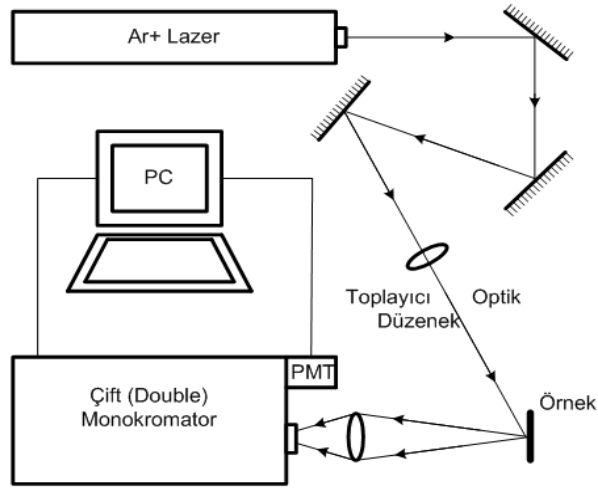
$$\cos x \cdot \cos y = (\cos(x + y) + \cos(x - y)) / 2,$$

$$m = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_{ex} t) + \left( \frac{E_0 r_m}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial r} (\cos(2\pi(\nu_{ex} - \nu_v)t) + \frac{E_0 r_m}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial r} (\cos(2\pi(\nu_{ex} + \nu_v)t) \right) \quad (2.19)$$

bulunacaktır. Bu formülde ilk terim uyarılma dalga boyu ile aynı frekansa sahip olması ile birlikte Rayleigh saçılmalarını temsil etmektedir. İkinci terim Stokes saçılmalarını üçüncü terim ise Stokes olmayan saçılmalarını temsil etmektedir. Formülden de görüleceği üzere Raman saçılmaları lazer frekansından bağımsızdır. [52]

### 2.7.1.3. Raman Deney Düzenegi

Raman deney düzenegi, Ar iyon lazeri toplayıcı ve odaklayıcı optik monokromatör bilgisayar, dedektör ve bunların bağılı oldukları elektronikten oluşmaktadır. Şekil 2.15. 'den de görüleceği üzere Ar lazerinden gelen ışın örnek aynalar ve mercekler vasıtyyla üzerine düşürölmüş ve buradan saçılan ışık monokromatör üzerine odaklandırılmıştır. Odaklayıcı mercek örneğin ısınmasını engellemek için silindirik olarak seçilmiştir.



Şekil 2.14. Raman spektroskopisi için kullanılan deneysel düzenegin gösterimi

#### 2.7.1.3.1. Monokromatör

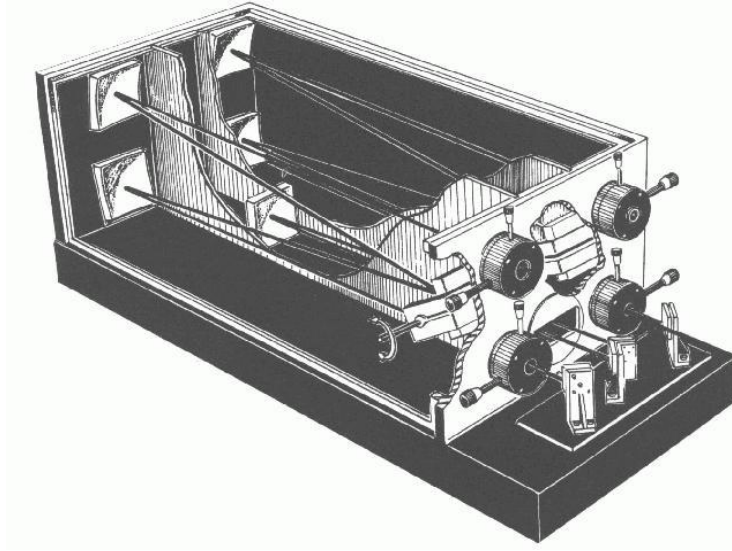
Deneylelerimizde yüksek çözünürlüğe sahip Jobin Yvon (JY) U1000 marka Czerny-Turney tip monokromatör kullandık. Monokromatörler gelen ışığın dalga boyunu istenilen bir dalga boyuna ayarlayabilirler, bu ise saçılma, soğurulma ve benzer değişik dalga boyutlarında ışım miktarını tespit edilmesine ihtiyaç duyulan uygulamalarda vazgeçilmez bir düzenek olmasını 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 niteliği taşıyan Raman ve Fotoluminesans gibi deneyler için ayrılmaz bir bütün haline gelmiştir.

Genel olarak Çizelge 2.5’ te kullanmış olduğumuz monokromatörün teknik özellikleri verilmektedir.

**Çizelge 2.5.** Jobin Yvon (JY) U1000 monokromatörün teknik özellikleri

<b>Odaksal Uzaklık:</b>	1 metre
<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



**Şekil 2.15.** Monokromatörün şematik gösterimi.

### **2.7.2. 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 Elektron demeti, örneklerdeki elementlerin atomlarındaki, elektronları uyararak bir üst enerji seviyelerine çıkarır. Uyarılan elektronlar eski enerji düzeylerine inerken aradaki enerji farkı yüzünden X-ışını salınımı gerçekleşir. Bu X-ışınları karakteristik özellik taşımaktadır. Çıkan X-ışınları incelenerek malzemeyi oluşturan elementler ve elementlerin yapıdaki oranları hakkında bilgilere ulaşılır.

### **2.7.3. X-ışını Kırınımı Spektroskopisi (XRD)**

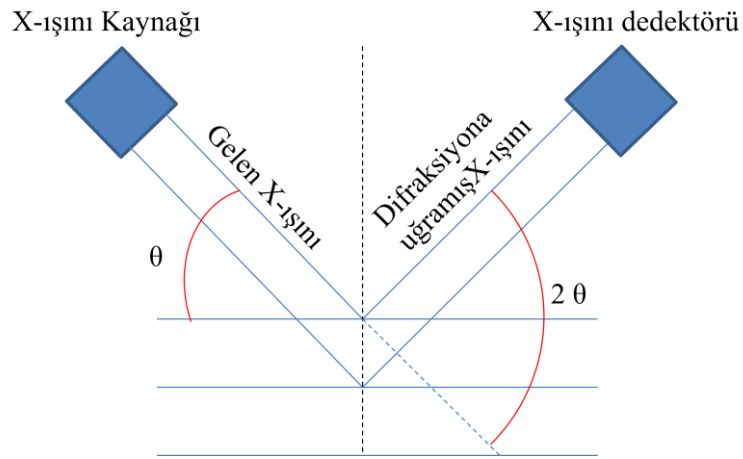
X-ışını difraksiyonu nano yapıları analiz etmek için önemli bir spektroskopi tekniğidir. Bu yöntem kullanılarak malzemenin, kristal yapısı, örgü parametresi, yapının toplam stresi, kristal boyutu gibi özelliklerine ulaşılabilir. Bu spektroskopi yöntemi kullanılırken sisteme entegre edilmiş XRD difraktometresinden yararlanır. Bu difraktometre numunelere gönderilen  $\text{Cu } K\alpha$  ( $1.5418\text{\AA}$ ) ışınının difraksiyona uğramış kısımlarının inceleyerek, kristal düzlemlerini belirler. Difraktometrenin belirlediği düzlem verileri (hkl) kullanılarak nanokristal Germanyum ve Silikon-

Germanyum yapılarının örgü parametreleri aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanabilir:

$$\theta_{hkl} = \arcsin\left(\frac{n_{hkl}\lambda_{hkl}}{2a}\right) \quad (2.20)$$

$$n_{hkl} = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2.21)$$

$n_{hkl}$  Bragg piki,  $h, k, l$  bahsi geçen düzlemlerin miller indisleri,  $a$  örgü parametresi,  $\theta_{hkl}$  Bragg açısı, and  $\lambda_{hkl}$  de kullanılan x-ışınının dalgaboyudur. Bragg piklerini ölçmek için,  $\theta$  açısının (x-ışınının gelme açısı) belirli bir aralıkta değiştirilir. Bu sırada  $2\theta$  açısındaki dedektörde sistemle aynı yönde hareket eder. Böylece numune taranmış olur. Cihazın geometrisi Şekil 2.16' te gösterilmiştir.



Şekil2.16. XRD spektrometresinin şematik gösterimi

Bulunan değişik örgü parametreleri nanokristal örgü parametreleridir. Bu örgü uzaklığı silikonun yoğun fazına yakın olsa da farklılıkları vardır. Bu farklılık miktarı kullanılarak nanokristallerdeki stres miktarı hesaplanabilir.

$$\epsilon = \frac{\Delta a}{a_{bulk}} \quad (2.22)$$

$\Delta a$  bulk' ın (yoğun faz) kristalin örgü parametresi ile nanokristalin örgü parametresi arasındaki farktır.

X-ışınının da elde edilen bilgilerden yararlanılarak, Ortalama nanokristal boyutu bilgisine de ulaşılabılır. Bragg piklerinin genişlikleri Scherrer formüllerinde yerlerine konular ve nanokristallerin ortalama boyutları hesaplanır [53].

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (2.23)$$

$\lambda$ , x-ışınının dalga boyu (0.15418 nm),  $\theta$  Bragg açısı, B=FWHM (maksimum pikteki genişlik), K = 1.2090 ve sabittir. [54]

#### **2.7.4. Elektriksel Karakterizasyon Ölçümleri**

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

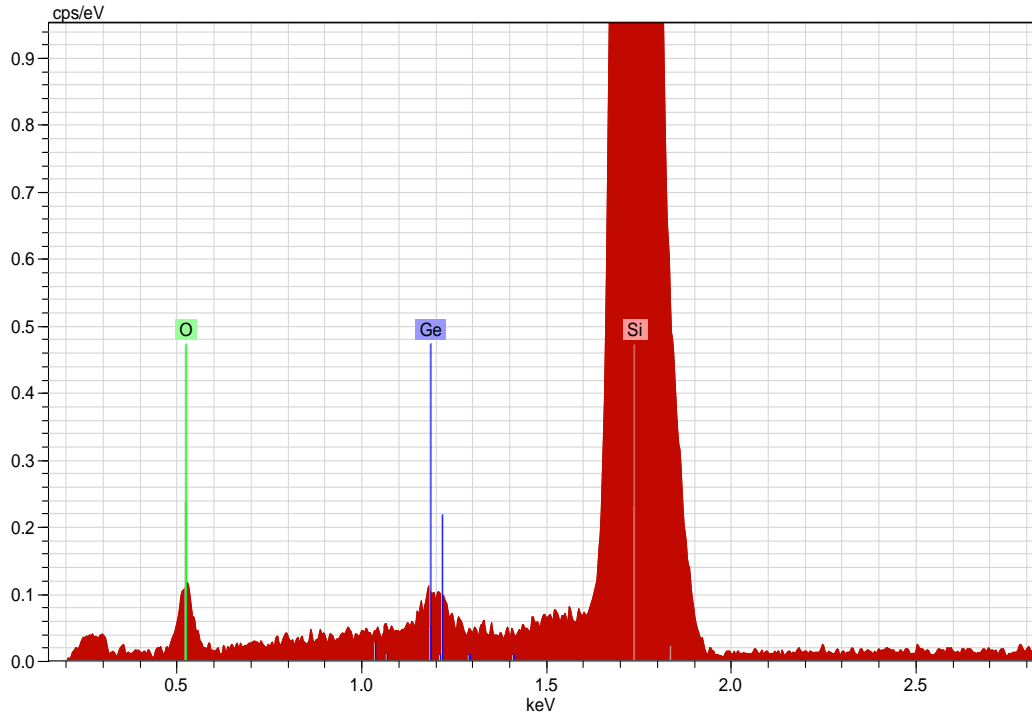
## 3.BULGULAR

### 3.1. Karakterizasyon Ölçümleri

#### 3.1.1. Enerji Dağılımı Spektroskopisi (EDAX) Analizleri

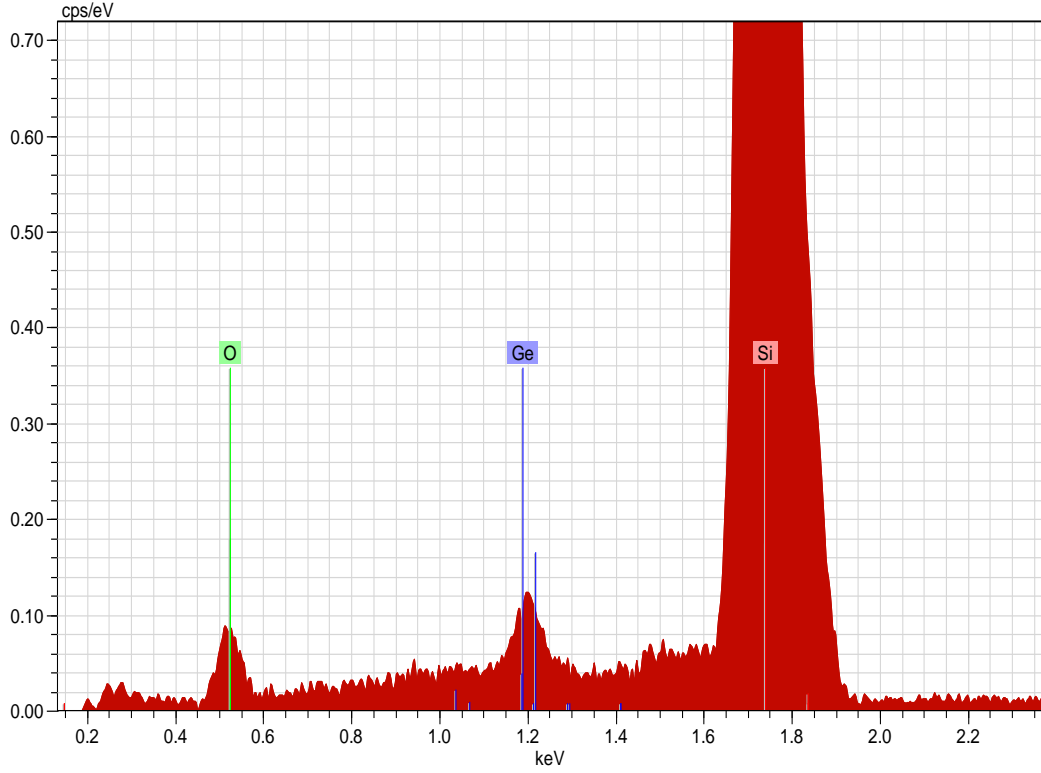
EDAX analizleri, tek katlı (Şekil 3.1.) ve üç katlı (Şekil 3.2.) MOS-C örneklere kuş bakışı bakılarak, JEOL Taramalı Elektron Mikroskobuna (SEM) bağlı EDX dedektörü kullanılarak yapılmıştır. Üretilen örneklerde seçilen belli bir bölgede analiz yapılarak gerçek element değerlerine ulaşılmıştır.

EDAX analizlerinden yapılan kuantum analiz hesapları sonucunda ortaya çıkan elementlerin kütle oranları (% wt) çizelge 3.1.de verilmiştir.



Şekil 3.1. Tek katlı MOS-C





**Şekil 3.2.** Üç katlı MOS-C

**Çizelge 3.1.** Elementlerin yapıdaki kütlece (% wt) oranları.

Element	Germanyum	Silikon	Oksijen
Katman Sayısı			
Tek Katlı	% 5,25	% 62,21	% 31,12
Üç Katlı	% 5,37	% 63,05	% 30,18

Büyütülen örneklerin aynı bölgelerinde yapılan analizlerde elementlerin yapı içerisinde ki yüzeysel oranlarının çok fazla değişmediği ölçülmüştür. Böylece büyütülen örneklerin homojen olduğu anlaşılmaktadır.

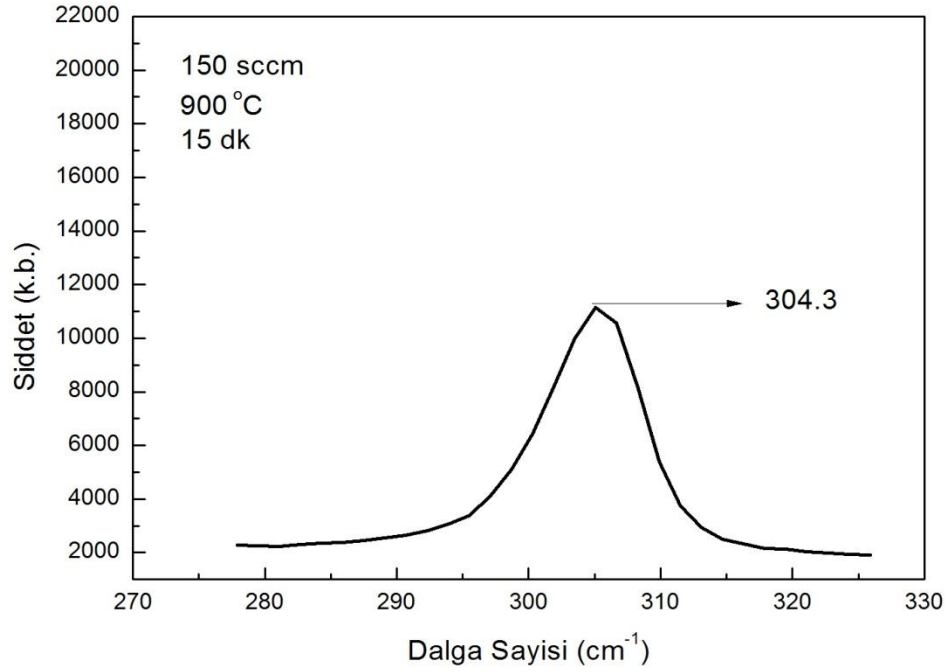
### 3.1.2. Raman Analizleri

Silikon alttaşın 300 deki pikinden dolayı raman örnekleri tek kristal quartz üzerine büyütülmüştür. Quartzlar büyütme şartlarının aynı olmasını sağlamak için, MOS-C

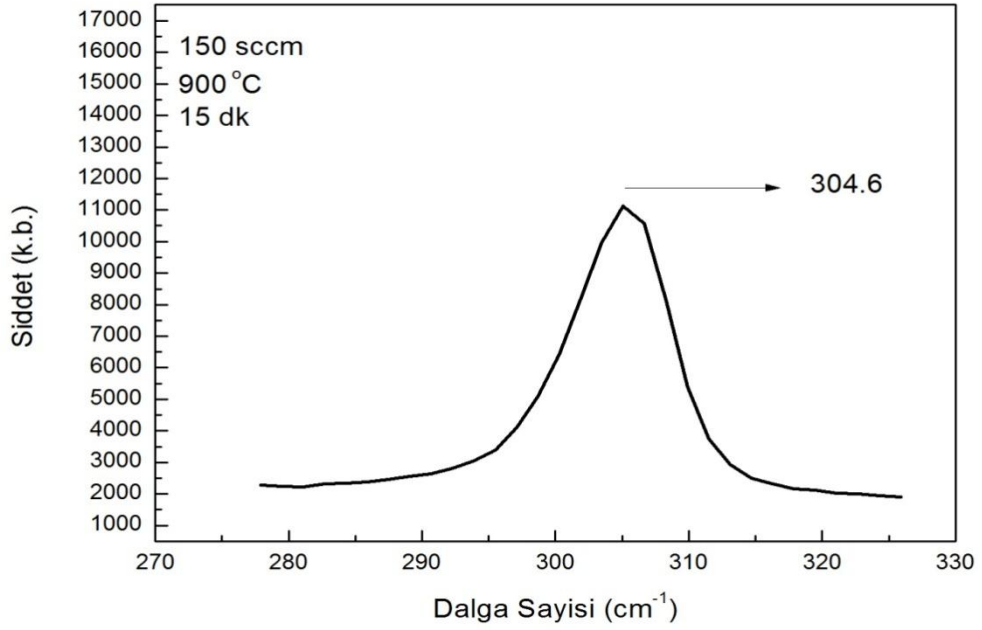
yapılırken PECVD çemberinin içerisine konularak büyütülmüştür. Aynı şekilde tavlama işlemleri de aynı anda yapılmıştır.

Bütün piklere lorentzian uyarlaması yapılarak pik pozisyonları ve genişlikleri bulunmuştur. Pik genişliklerine bakılarak büyütülen iki farklı örnekteki nanokristal büyüklükleri kontrol edilmiştir. Pik pozisyonlarını incelediğimizde ise tek kristal Germanyumun, Raman pikinden sağda çıkmıştır. Bu sistemdeki kristallerin stres altında olduklarını göstermektedir..

Raman grafiklerinde  $300 \text{ cm}^{-1}$  de görülen pik, Ge nano kristallerinin pikidir. Tek katlı MOS-C deki Ge piki Şekil 3.3. deki gibi ve üç katlı MOS-C deki Ge pikide Şekil 3.4. deki gibidir.



**Şekil 3.3.** Tek katlı MOS-C örneğinin raman grafiği



**Şekil 3.4.** Üç katlı MOS-C örneğinin raman grafiği

## 3.2. Elektriksel Ölçümler

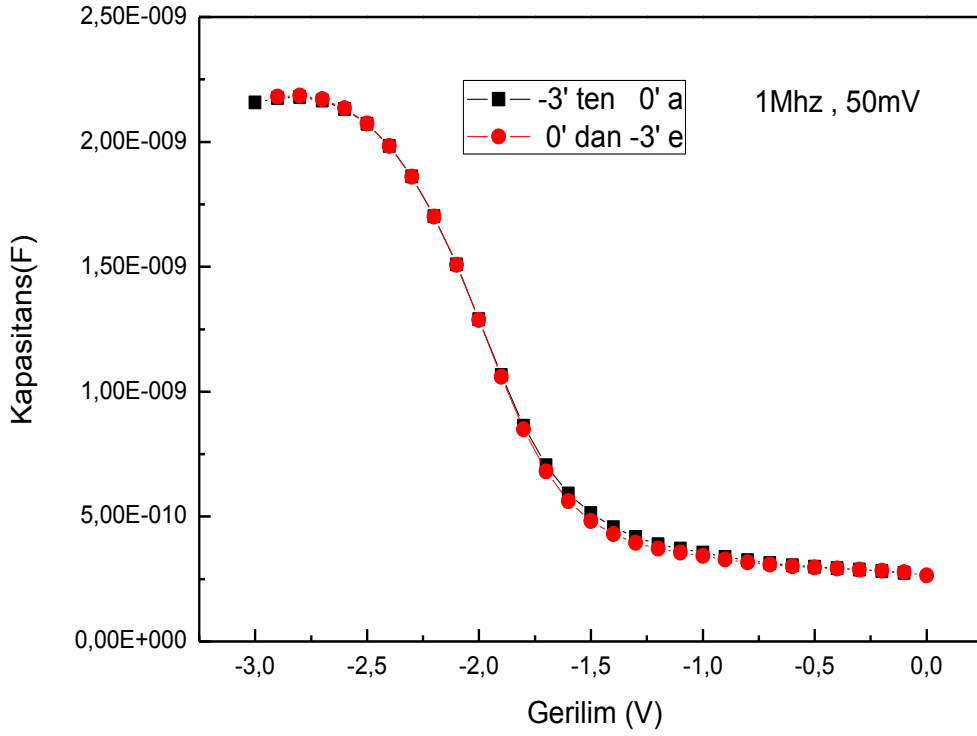
### 3.2.1. Kapasitans-Gerilim (C-V) Ölçümleri

Alttaş temizleme işleminden sonra Si, deneme-yanılma yoluyla elde ettiğimiz yalıtkanlığını yitirmediği minimum kalınlık olan 5 nm SiN ile kaplanmış ve daha sonra bu yapının kapasitans-voltaj ölçümü alınmıştır. Alınan bu ölçümlerde histerisis gözlemlenmemiştir. (Şekil 3.5.) Bu yapının kaliteli olduğunu ve şarz tutmadığının bir göstergesidir.

Ölçülen kapasitans-voltaj eğrilerinde gözlenen histerisislerden, şarz tutma kapasitesi yüksek olan tek katlı MOS-C ' nin büyütme parametreleri referans alınarak, üç katlı MOS-C yapı elde edilmiştir. Büyütmüş olduğumuz tek katlı ve üç katlı MOS-C örneklerinin kapasitans-voltaj (C-V) eğrileri ölçülmüş, Şekil 3.6.ve Şekil 3.7. degözüktüğü gibi iki yapının histerisislerinin farklı olduğu gözlemlenmiştir. Bu farklılıklar bize MOS-C lerde katman sayısı arttıkça şarz tutma özelliklerinin değiştiğini göstermektedir.

Örneklerin kapasitans-voltaj ölçümleri oda sıcaklığında alınmıştır. Genel olarak [-8V, 0V] arasında, 0.01V/s hızda taranmışlardır. Bahsi geçen voltaj değerleri farklı

denemeler sonucunda bulunmuştur. Büyütülen örnekler -10V' a kadar dayanmaktadır. 10V geçildiği zaman yalıtkan tabakalar (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve SiO<sub>2</sub>) iletken hale geçmektedir.



Şekil 3.5.5 nm nitrat kaplı örneğin C-V grafiği

Teorik olarak histerisis hesaplama:

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

$\Delta V_{FB}$ : Histerisis farkı

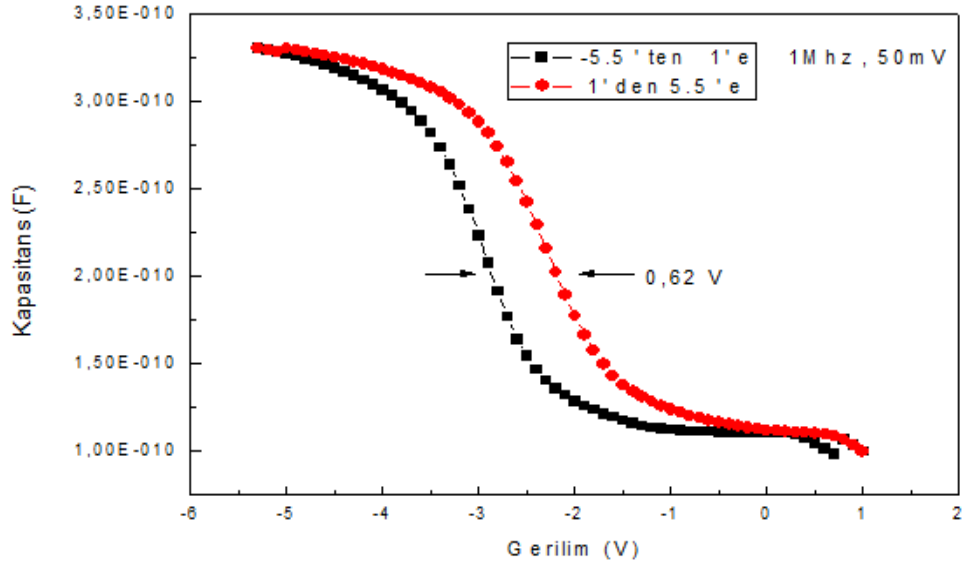
$q_{nc}$ : Nanokristal yükü

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

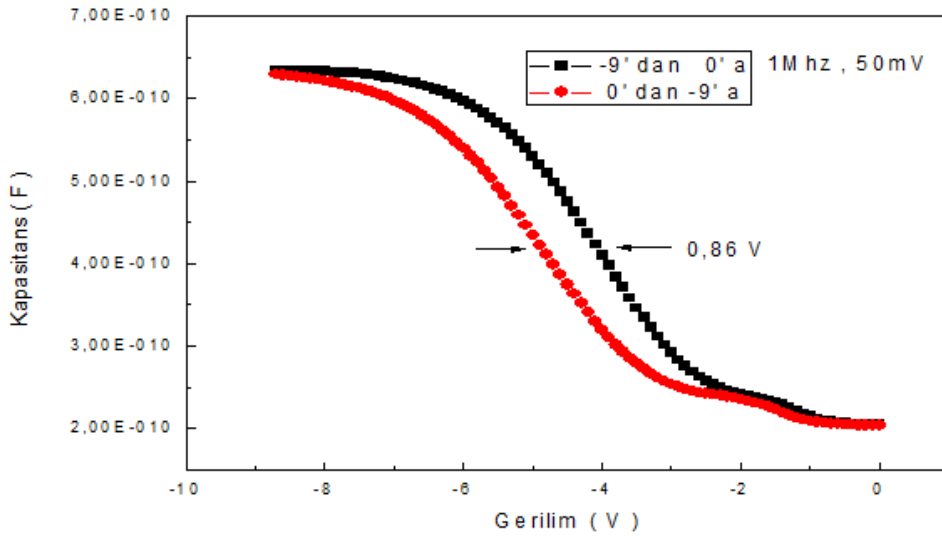
$t_{cox}$ : Kontrol oksidin kalınlığı

$t_{nc}$ : Nanokristalli tabakanın kalınlığı

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



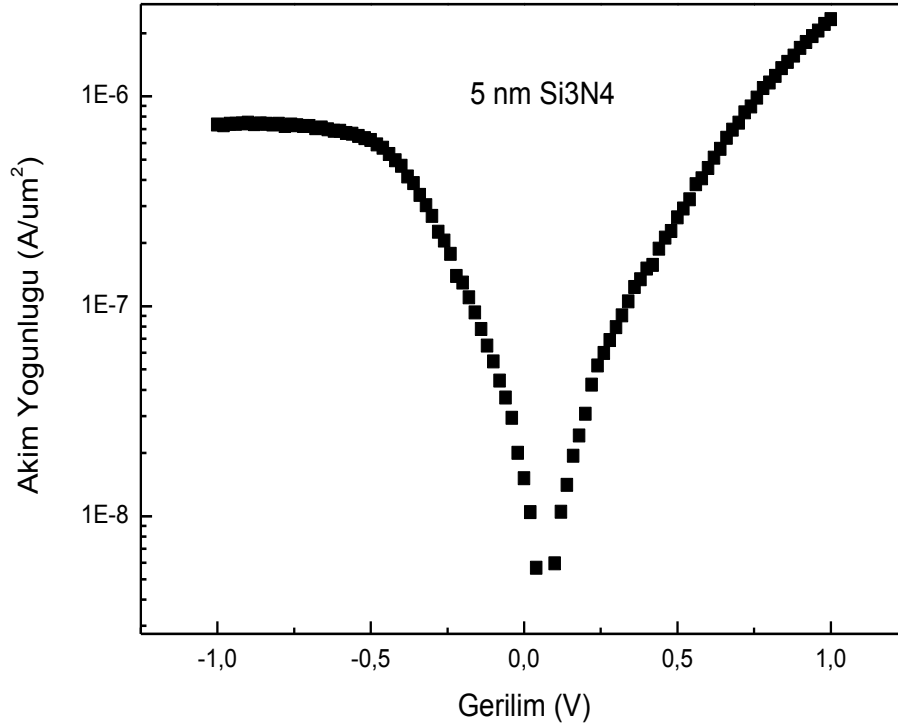
Şekil 3.6. Tek Katlı MOS-C C-V eğrisi



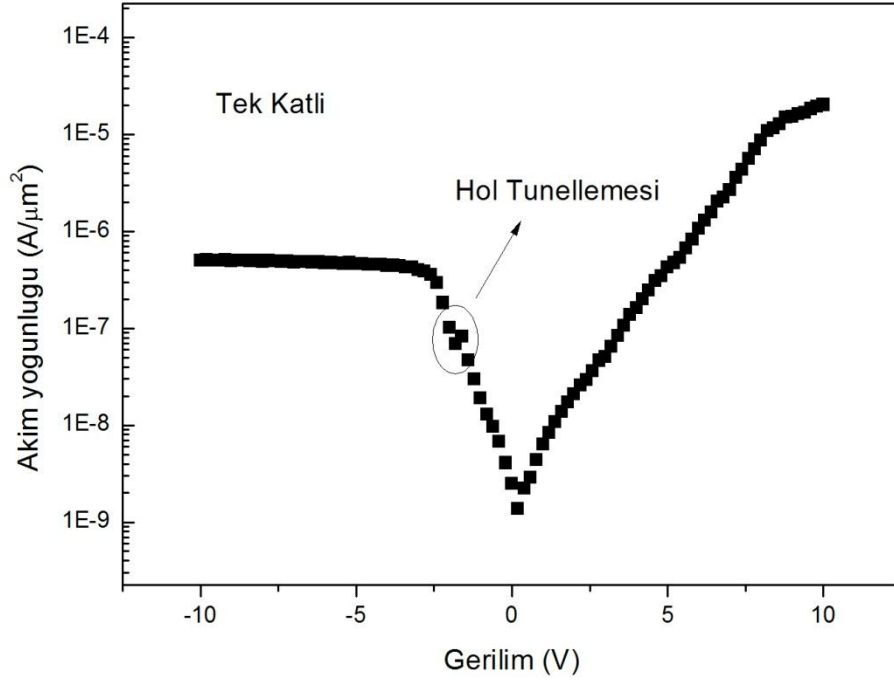
Şekil 3.7. Üç Katlı MOS-C C-V eğrisi

### 3.2.2. Akım-Gerilim (I-V) Ölçümleri

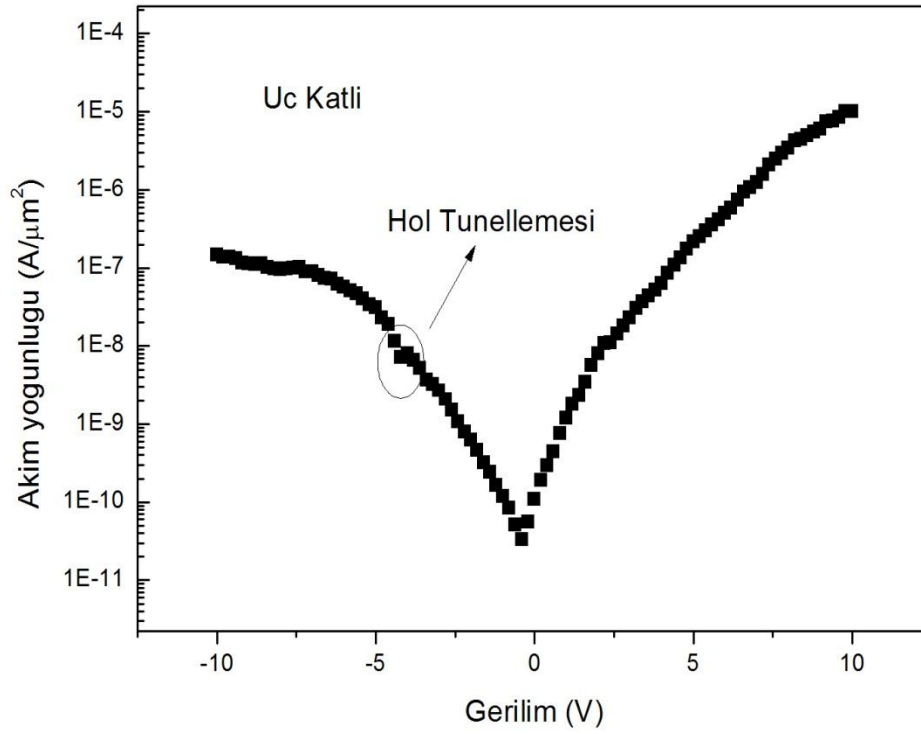
C-V ölçümlerinde yapıldığı gibi öncelikle Silikon-nitrat (Şekil 3.8.) ve örneğinin I-V eğrisi alınmıştır. Nitrat katmanını I-V grafiğini incelediğimizde kaçak akım miktarı düşük olduğundan katmanın kaliteli olduğunu söyleyebiliriz.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kaplı örnek dışındaki örneklerin hepsi -10V, 10V arasında, 0.05V/s hızla taranmıştır. Katman sayılarına göre tek ve üç katlı MOS-C' lere ait I.V grafikleri Şekil 3.9. ve Şekil 3.10.da gösterilmiştir. Grafiklerde hol tünellemesi olayı görülmektedir. I-V grafiklerinde ani düşüşler tünelleme olduğunun göstergesidir. Katman sayısı arttıkça kaçak akım miktarının düştüğü gözlenmiştir.



Şekil 3.8. 5 nm  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kaplı örneğin I-V grafiği



Şekil 3.9. Tek katlı MOS-C örneğinin I-V grafiği



Şekil 3.10.Üç katlı MOS-C örneğinin I-V grafiği

#### 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tezde nanokristalli MOS-C kapasitörlerinin tek katlı ve üç katlı dielektrik yapıya sahip olmasının uygulaması incelenmiştir. Numuneler büyütülürken, Ge erime sıcaklığı dikkate alınarak farklı sıcaklıklarda tavlansmıştır. PECVD' de oksit tabakalar büyütülürken farklı GeH<sub>4</sub>gaz akış oranlarıyla nanokristal oluşumun büyütme parametreleri kalibre edilmiştir. Raman ve XRD analizleri sonucunda kısa süre yüksek sıcaklık ya da uzun süre düşük sıcaklığın, nanokristal oluşumu için ideal olduğu, gaz akış miktarlarının değişmesiyle de nanokristal boyutların değiştiği gözlemlenmiştir [55-56]. Büyütme parametreleri kalibre edildikten sonra Metal-Oksit-Yarıiletken-Kapasitör ( MOS-C ) numuneleri büyütülmüştür [57]. Tek katlı ve üç katlı aynı parametrelerle büyütülen MOS-C ler cihaz haline getirildikten sonra, omik kontak direncini ölçmek için Geçirgen Çizgi Metodu (TLM), Nanokristalli yapının şarj kapasitesini ölçmek için Kapasitans-Gerilim (C-V), kaçak akım miktarını ölçmek için ise Akım-Gerilim (I-V) ölçümleri alınmıştır.

Kapasitans-Gerilim eğrilerindeki histerisislere bakıldığında üç katlı numunenin tek katlı numuneye göre daha iyi şarj tuttuğu gözlemlenmiştir.



## KAYNAKLAR

- [1] Roderick, E. H. and Williams, R. H., (1988). MetalSemiconductor Contacts, Claredon Pres, Second Edition, Oxford.
- [2] Dağdelen, F., Doktora tezi, (2004). Metal-Kompleks Yarıiletken Schottky Diyotların Elektronik Özelliklerinin Belirlenmesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [3] Kapetanakis E., Normand P., Tsoukalas D., Beltsios K., Beltsios, S., Zhang, J., S. and Berg, J., Charge storage and interface states effects in Sinanocrystal memory obtained using low-energy Si implantation and annealing, Applied Physics Letters, Vol 77, Number 21, 2000.
- [4] Tiwari, S., Rona, F., Chan, K., Shi, L. and Hanafi, H., A siliconnanocrystals based memory, Appl. Phys. Lett., vol. 68, p. 1377, 1996.
- [5] Feng, T., Yu, H. B., Dicken, M., Heath, J. R. and Atwater, H. A., Probing the size and density of silicon nanocrystals in nanocrystal memory device applications, Appl. Phys. Lett., vol. 86, p. 033103, 2005.
- [6] Li, P. W., Liao, W. M., Lin, S. W., Chen, P. S., Lu, S. C. and Tsai, M. J., Formation of atomic-scale germanium quantum dots by selective oxidation of SiGe/Si-on insulator, Appl. Phys. Lett. vol. 83, p.4628, 2003.
- [7] Zacharias, M. and Weigand, R., A comparative study of Ge nanocrystals in  $\text{Si}_x\text{Ge}_y\text{O}_z$  alloys and  $\text{SiO}_x/\text{GeO}_y$  multilayers, J.Appl. Phys., vol. 81, p.2384, 1997.
- [8] Huang, S., Banerjee, S., Tung, R. T. and Oda, S., Quantum confinement Energy in nanocrystalline silicon dots from high-frequency conductance measurement, J.Appl. Phys., vol. 94, p.7261, 2003.
- [9] Neamen, D. A., "Semiconductor Physics and Devices 2nd ed.", Mc Graw- Hill, New York, 420-450, 517-523 (1997).
- [10] Tataroğlu, B., "MIS Yapıların Frekans ve Radyasyona Bağlı Temel Elektriksel Parametreler", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 4-5 (2006).
- [11] Kanoun, M., Souifi, A., Baron, T., Mazen, F., Electrical study of Ge Nanocrystal-based metal-oxide-semiconductor structures for p-type nonvolatile memory applications Applied Physic Letters Vol 84, Number 25, 2004.

- [12] Kanoun, M., Buseret, C., Poncet, A., Souifi, A., Baron, T. and Gautier, E., Electronic properties of Ge nanocrystals for non volatile memory applications *Solid-State Electronics*, Vol. 50, 7-8, 2006, pp.1310-1314, 2006.
- [13] Park, C. J., Cho, K. H., Yang, W.-C., Cho, H. Y., Choi, S.-H., Elliman, R. G., Han, J.H., Kim, C., Large capacitance-voltage hysteresis loops in SiO<sub>2</sub> films containing Ge nanocrystals produced by ion implantation and annealing *Applied Physics Letters*, 88, 071916, 2006.
- [14] Choi, C.-H., Goo, J.-S., Oh, T.-Y., Yu, Z., Dutton, R. W., Bayoumi, A., Min, Cao, P. V. V., Vook, D. and Diaz, C. H., MOS *C-V* Characterization of Ultrathin Gate Oxide Thickness (1.3-1.8nm), *IEEE Electron Devices Letters*, Vol. 20, No. 6, 1999.
- [15] Oxtoby, D. W., Nucleation of First-Order Phase Transitions, *Acc. Chem. Res.*, 31 (2), pp., 91-97, 1998.
- [16] Henan, N., Liangcai, W., Zhitang, S. and Chun, H., Memory characteristics of an MOS capacitor structure with double-layer semiconductor and metal heterogeneous nanocrystals, *J. Semicond.*, 30, 114003, 2009.
- [17] Tsu, D.V., Lucovsky, G., Mantini, M.J., Local atomic structure in thin films of silicon nitride and silicon diimide produced by remote plasma-enhanced chemical-vapor deposition. *Phys Rev B*, 33: 7069-76, 1986.
- [18] Kolobov, A.V., Wei, S.Q., Yan, W.S., oyanagi, H., Maeda, Y. and Tanaka, K., *Phys. Rev. B*, 67, 195314, 2003.
- [19] Wang, K.L., Liu J.L. and Jin, G., *J. Cryst Growth* 237-239, 1892, 2002.
- [20] Wang, Y.Q., Kong, G.L., Chen, W.D., Diao, H.W., Chen, C.Y., Zhang, S.B. and Lio, X.B., *Appl. Phys. Lett.*, 81, 4147, 2002.
- [21] Averin D.V. and Likharev, K.K., *J. Low-Temp. Phys.*, 77, 2394, 1986.
- [22] Meseguer, F., Blanco, A., Miguez, H., Garcia-Santamaria, F., Ibisate, M. and Lopez, C., *Coll. Surf.* 202, 281, 2002.
- [23] Shlimak, I., Vagner I. and Safarov, V.I., in *Proceedings of the 25th International Conference on the Physics of Semiconductors*, Springer, Osake, 2000.
- [24] Jie, Y.E., Xiong, Y.N., Wee, A.T.S., Huan, C.H.A. and Ji, W., *Appl. Phys.*

- Let., 77, 3936, 2000.
- [25] Nishii, J., Kintaka, K., Hosono, H., Kawazoe, H., Kato, M. and Muta, K., Phys. Rev. B, 60, 7166, 1999.
- [26] Takagahara, T. and Takeda, K., Theory of quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials. Phys. Rev. B 46, 15578, 1992.
- [27] Gu, G., et al. Growth and electrical transport of germanium nanowires. J. Appl. Phys. 90, 5747, 2001.
- [28] Böer, K.W., Survey of Semiconductor Physics, Van Nostrand Reinhold, NY, 1990.
- [29] Lifshitz, J.M. and Slyozov, V.V., J. Phys. Chem. Solids 19, 35, 1961.
- [30] Wagner, C., Z. Elektrochem. 65, 581, 1961.
- [31] Cahn, J.C., The Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids, Fundamentals of Physics Metallurgy, Institute of Metals : London 103, 1969.
- [32] Bonafos, C., Colombeau, B., Carrada, M., Altibelli A. And Clavarie, A., Mat. Sci. Eng. B 88, 112, 2002.
- [33] Oxtoby, D. W., Nucleation of First-Order Phase Transitions, Acc. Chem. Res., 31 (2), pp., 91–97, 1998.
- [34] Verhoeven, J.D., John Wiley and Sons Fundamentals of Physical Metallurgy, 400, 1975.
- [35] Cahn, J.C., The Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids, Fundamentals of Physics Metallurgy, Institute of Metals : London 103, 1969.
- [36] Bonafos, C., Colombeau, B., Carrada, M., Altibelli A. And Clavarie, A., Mat. Sci. Eng. B 88, 112, 2002.
- [37] Verhoeven, J.D., John Wiley and Sons Fundamentals of Physical Metallurgy, 222, 1975.
- [38] Cahn, J.C., The Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids, Fundamentals of Physics Metallurgy, Institute of Metals: London, 110, 1969.
- [39] Verhoeven, J.D., John Wiley and Sons, Fundamentals of Physical Metallurgy, 402, 1975.

- [40] Baron, T., Pelissier, B., Perniola, L., Mazen, F., Hartmann, J. M. and Rolland, G., Chemical vapor deposition of Ge nanocrystals on SiO<sub>2</sub>, *Applied Physics Letters* Vol 83, Number 7, 2003.
- [41] Niquet, Y. M., Allan, G., Delerue, C. and Lannoo, M., Quantum confinement in germanium nanocrystals, *Applied Physics Letters*, Vol 77, Number 8, 2000.
- [42] 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.
- [43] 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.
- [44] Sharma, B.L., "Metal-Semiconductor Contacts Schottky Barrier Junctions and Their Applications", Plenum Press, New York, 113-118 (1984).
- [45] Kiyotaka Wasa, Makoto Kitabatake, Hideaki Adachi. *Thin film materials technology : sputtering of compound materials* William Andrew, Inc United States p 46,49, 2004.
- [46] Goedheer, W.J., *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 9 page. 507, 2000.
- [47] Das, K., Nanda Goswami, M., Mahapatra, R., Kar, G. S., Dhar A., Acharya, H. N., Maikap S., Lee, J.-H., Ray, S. K., Charge storage and photoluminescence characteristics of silicon oxide embedded Ge nanocrystal trilayer structures, *Applied Physics Letters*, Vol. 84, Number 8, 2003.
- [48] Ferraro, J.R., Nakamoto, K., *Introductory Raman Spectroscopy*, Academic Press, San Diego, 1995.
- [49] Loader, J., *Basic Laser Raman Spectroscopy*, Heyden & Son, London, 1970.
- [50] Straughan, B. P. and Walker, S., *Spectroscopy*, Chapman and Hill, London, Vol. 2, 198, pp. 225-258, 1962.
- [51] Long, D., *Raman Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, 1971.
- [52] Skoog, D. A., Holler, F. J. and Nieman, T. A., *Principles of Instrumental Analysis*. Philadelphia, Harcourt, 1998.
- [53] Langford, J. I. and Wilson, A. J. C., *J. Appl. Cryst.*, 11, 102, 1978.
- [54] Sanchez-Bajo, F. and Cumbreira, F. L., *J. Appl. Cryst.*, 30, 427, 1997.

- [55] Bektaş AKYAZI, E. Cem KAYIKCI, N. Mustafa GÜMÜŞ, Erdem YAŞAR and Sedat AĞAN, “Fabrication of multilayerGe,SiGe nanocrystals and it’ s application in dot MOS capacitor”, NN11 8<sup>th</sup> International Conference on Nanoscience and Nanotechnologies, Temmuz 12-15, Selanik, Yunanistan, (2011).
- [56] S. Ağan, M. and A. Aydınli, “SiGe Nanocrystal formation in PECVD grown SiO<sub>2</sub>: Ge/ SiO<sub>x</sub> /Si/Ge/Si/ SiO<sub>x</sub> multilayers”, International Conference Nanomeeting 2009 26-29 May, 2009, Minsk, BELARUS.
- [57] S. Ağan, A. Aydinli, “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).