

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çok Katlı Ge, SiGe Nanokristal Oluşumu ve Nanokristalli Metal Oksit Yarıiletken
Kapasitör Uygulaması

Bektaş AKYAZI

KIRIKKALE
OCAK 2011

Fizik Anabilim Dalında Bektaş AKYAZI tarafından hazırlanan Çok Katlı Ge, SiGe Nanokristal Oluşumu ve Nanokristalli Metal Oksit Yarıiletken Kapasitör Uygulaması adlı Yüksek Lisans Tezinin Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. İhsan ULUER
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 : Prof. Dr. Atilla AYDINLI _____
Üye (Danışman) : Prof. Dr. Sedat AĞAN _____
Üye : Yrd. Doç. Dr. Erdem YAŞAR _____

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

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

Prof. Dr. İhsan ULUER
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

ÇOK KATLI Ge, SiGe NANOKRİSTAL OLUŞUMU VE NANOKRİSTALLİ METAL OKSİT YARIİLETKEN KAPASİTÖR UYGULAMASI

AKYAZI, Bektaş

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans tezi

Danışman: Prof. Dr. Sedat AĞAN

Ocak 2011, 56 sayfa

SiGeO içeren bir yapı yüksek sıcaklıkta tavlendiğinde Ge atomları bu yapıdan ayrılırlar ve sistemde bir yandan oluşmaya devam eden SiO_x içerisinde bir araya gelerek kristal yapıyı oluştururlar. Bu tez de bu fikirden yararlanılarak nanokristal oluşturulmuştur. Farklı gaz akış miktarları, tavlama sıcaklıkları ve süreleri kullanılarak Ge naokristal oluşumundaki değişimler gözlemlenmiştir. (1,2) Amorf ince filmler Plazma ile Zenginleştirilmiş Kimyasal Buhar Depolama (PECVD) tekniği ile büyütülmüştür. Ardından yüksek sıcaklık fırınında tavlansarak nanokristaller elde edilmiştir. Oluşturulan kristallerin kristallenme özellikleri, Raman Spektroskopisi kullanılarak kontrol edilmiştir. Nanokristal boyutları X-ışını Kırınımı (XRD) ile gözlemlenmiştir. Malzeme kompozisyonu ise Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) üzerinde bulunan X-ışını Dağılımı Spektroskopisi (EDAX) dedektörü ile ortaya konulmuştur.

Metal Oksit Yarıiletken Kapasitör' ün oksit tabakasına gömülmüş nanokristallerin üretilme amacı; Ge kuantum noktalarının şarj tutma özellikleri incelemektir. Nanokristallerin şarj oldukları akım-gerilim (I-V) eğrilerindeki ani artışlarla gözlemlenmiştir. Ayrıca şarj kapasiteleri de kapasitans-gerilim (C-V) eğrilerindeki histerislerde gözlemlenmiştir. Histerislerdeki en fazla kayma 0,52 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

FABRICATION OF MULTILAYER Ge, SiGe NANOCRYSTALS AND IT' S APPLICATION IN DOT MOS CAPACITOR

AKYAZI, Bektaş

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics, MS. Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Sedat AĞAN

January 2011, 56 pages

When a SiGeO structure annealed at high temperature, Ge atoms segregate from the structure and pile up at the oxide/substrate interface. In this thesis, this idea has been used to grow nanocrystals. Different gas flow rates, annealing temperatures and times were used for understanding the nanostructures' characteristics. Amorphous thin films were grown by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) system. Then, films are annealed at the high temperature furnace. The crystallinity of Ge nanodots have been checked with Raman spectroscopy. X-ray diffraction (XRD) has been used to observe the size of the nanostructures. Composition of the elements of the structures were analysed by Scanning Electron Microscopy (SEM) which has a got an Energy-dispersive X-ray (EDAX) dedector.

The Metal-Oxide-Semiconductor (MOS) Capacitors (MOS-Cs) with Genanocrystals 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. This was ascribed to the transient current of hole charging from p-type Si substrate. In addition, the hysteresis phenomenon has also been observed in C-V measurement. This indicated that the charge storage effect resulted from the formed Ge nanocrystals. The highest obtainable memory window with multilayer Ge nanocrystals was 0,52 V. The resisstant of the ohmic contact has been measured by Transmission Line Method (TLM).

Keywords : Ge Nanocrystal, C-V, Unvoltage Memory, Raman , XRD, SEM, PECVD, TLM.

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması esnasında hiçbir yardımcı esirgemeyen ve biz genç araştırmacılara büyük destek olan, bilimsel deney imkanlarını sonuna kadar bizlerin hizmetine veren, tez yöneticisi hocam, Sayın Prof. Dr. Sedat AĞAN 'a, tez çalışmalarım esnasında, bilimsel konularda daima yardımını gördüğüm hocam Sayın Prof. Dr. Atilla AYDINLI 'ya, deneysel tecrübelerini birebir uygulamalı anlatımlarla benimle paylaşan değerli bilim adamları, Sayın Dr. Ömer SALİHOĞLU 'na ve Sayın Dr. Nader A. P. MOGHADDAM' a, büyük fedakarlıklarla bana destek olan arkadaşlarım Gonca TÜKENMEZ, Engin ÜNALMIŐ, Ayőegöl KIZILIRMAK 'a, tezimin birçok aşamasında yardımlarını gördüğüm Eren Cem KAYIKĐI ve M. Fatih GENİŐEL'e, birçok konuda olduğu gibi, tezimi hazırlamam esnasında da maddi ve manevi konularda yardımlarını esirgemeyen AİLEM 'e son olarak desteklerinden dolayı, 1001 Araő. Projesi 109T129 no' lu proje için TÜBİTAK' a ve Kırıkkale Üniversitesi BAB' a (PROJENO 2009/35) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

| | |
|---|------|
| ÖZET | ii |
| ABSTRACT | iv |
| TEŞEKKÜR | vi |
| İÇİNDEKİLER DİZİNİ | vii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | ix |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | x |
| SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ | xiii |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 1.1 Genel Bakış..... | 1 |
| 2. MATERYAL VE YÖNTEM | 3 |
| 2.1. Ge ve Si Kuantum Noktaları -Nanokristalleri- | 3 |
| 2.1.1. Nanokristal Oluşum Teorileri..... | 7 |
| 2.1.1.1. Klasik Çekirdeklenme Teorisi..... | 7 |
| 2.1.1.2. Ostwald Topaklanması..... | 9 |
| 2.1.2. SiO ₂ Matris İçerisinde Ge Nanokristal Elde Edilmesi..... | 10 |
| 2.2. Metal-Oksit-Yarıiletken-Kapasitörün (MOS-C) Çalışma Prensipleri..... | 11 |
| 2.2.1. MOS-C Yapısı..... | 11 |
| 2.2.2. MOS-C ‘nin Enerji-Bant Diyagramı..... | 11 |
| 2.2.3. MOS-C İçerisindeki Ge nanokristallerin Yük Kapasitesi..... | 13 |
| 2.2.4. Ge Kuantum Noktalarının Yüklenmesi ve Boşalması..... | 17 |
| 2.3. Örneklerin Hazırlanması..... | 18 |
| 2.3.1. Plazma Destekli Kimyasal Buharlaştırma (PECVD) Sistemi..... | 18 |
| 2.3.2. Üretim Basmakları..... | 23 |
| 2.4. Ölçüm Teknikleri..... | 24 |
| 2.4.1. Mikro-Raman Spektroskopisi..... | 24 |
| 2.4.1.1. Raman Şiddeti..... | 28 |
| 2.4.1.2. Raman Seçim Kuralları..... | 28 |
| 2.4.1.3. Raman Deney Düzenegi..... | 31 |
| 2.4.1.3.1. Monokromatör..... | 32 |

| | |
|--|-----------|
| 2.4.2. X-ışını Dağılımı Spektroskopisi..... | 33 |
| 2.4.3. Taramalı Elektron Mikroskobu..... | 34 |
| 2.4.4. X-ışını Kırınımı Spektroskopisi..... | 34 |
| 2.4.5. Elektriksel Karakterizasyon Ölçümleri..... | 36 |
| 3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA..... | 37 |
| 3.1. Karakterizasyon Ölçümleri..... | 37 |
| 3.1.1. X-ışını Kırınımı Spektroskopisi (XRD) Analizleri..... | 37 |
| 3.1.2. Enerji Dağılımı Spektroskopisi (EDAX) Analizleri..... | 38 |
| 3.1.3. Raman Analizleri..... | 41 |
| 3.2. Elektriksel Ölçümler..... | 45 |
| 3.2.1. Geçirgen Çizgi Metodu (TLM) Ölçümleri..... | 45 |
| 3.2.2. Kapasitans-Gerilim Ölçümleri (C-V)..... | 45 |
| 3.2.3. Akım-Gerilim Ölçümleri (I-V)..... | 49 |
| 4. SONUÇLAR..... | 52 |
| KAYNAKLAR..... | 53 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| <u>ÇİZELGE</u> | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| 2.1. Bazı yarıiletken malzemeler için hesaplanmış eksiton Bohr yarıçapı ve yasak enerji aralığının yaklaşık değerleri..... | 6 |
| 2.2. Örneklerin PECVD parametreleri..... | 23 |
| 2.3. Raman spektroskopisinde kullanılan terimler..... | 26 |
| 2.4. Raman seçim kuralları için enine boyuna akustik ve optik fonon modları ve izin geometrilerin gösterimi..... | 29 |
| 2.5. Jobin Yvon (JY) U1000 monokromatörün teknik özellikleri..... | 33 |
| 3.1. Elementlerin yapıdaki oranları..... | 40 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| <u>ŞEKİL</u> | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| 2.1 Yarıiletkenlerde bant geçişleri a) Direkt bant geçişi b) Dolaylı bant geçişi diyagramları..... | 3 |
| 2.2 Yarıiletken malzemelerde enerji bant diyagramının a) Hacimsel yapıdaki yarıiletken malzeme b) Nanokristal boyutundaki yarıiletken malzemeler için gösterimi..... | 4 |
| 2.3 Ge ve Si kantum noktalarında nanokristal çapına bağlı eksiton enerjisinin değişimi..... | 5 |
| 2.4 Sistemin toplam serbest enerjisinin nanokristalin yarıçapına bağlı değişimi..... | 8 |
| 2.5 Küçük kristallerin yüzey alanının hacmine oranı büyüklerinkine göre daha fazladır..... | 9 |
| 2.6 MOS-C yapısının şematik gösterimi..... | 11 |
| 2.7 MOS-C' nin negatif gerilim altındaki enerji-bant diagramı (accumulation)..... | 12 |
| 2.8 MOS-C' nin pozitif gerilim altındaki enerji-bant diagramı (depletion)..... | 13 |
| 2.9 MOS-C' nin yüksek pozitif gerilim altındaki enerji-bant diagramı (inversion)..... | 13 |
| 2.10 V_t ' nin sağa kayması "Alttan Elektron Çekme"..... | 15 |
| 2.11 V_t ' nin sola kayması "Kapıdan Hol Çekme"..... | 15 |
| 2.12 V_t ' nin sola kayması "Alttan Hol Çekme"..... | 16 |
| 2.13 V_t ' nin sağa kayması "Kapıdan Elektron Çekme"..... | 16 |
| 2.14 Pozitif gerilim ile oluşan elektrik alan sayesinde çekilen elektronlar yalıtkan tabakadan tünelleme yaparak Ge Nanokristallere hapsolurlar..... | 17 |
| 2.15 Negatif gerilim ile oluşan elektrik alan sayesinde çekilen holler yalıtkan tabakadan tünelleme yaparak Ge Nanokristallere hapsolurlar..... | 18 |
| 2.16 PECVD sisteminin temsili gösterimi..... | 22 |
| 2.17 Hazırlanan örneklerin yapısı..... | 22 |

| | | |
|------|---|----|
| 2.18 | Örneklerin üretim basamakları..... | 24 |
| 2.19 | Raman saçılması için şematik gösterim..... | 25 |
| 2.20 | Raman saçılmalarının şematik gösterimi..... | 26 |
| 2.21 | Raman spektroskopisi için kullanılan deneysel düzeneğin gösterimi..... | 32 |
| 2.22 | Monokromatörün şematik gösterimi..... | 33 |
| 2.23 | Şekil 2.23. SEM' in basit şematik gösterimi..... | 34 |
| 2.24 | XRD spektrometresinin şematik gösterimi..... | 35 |
| 3.1 | 900 °C de 1 saat tavllanmış, 90, 120 ve 150 sccm gaz akışlı numunelerin XRD grafikleri..... | 37 |
| 3.2 | 900 °C de 1 saat tavllanmış, 150 sccm gaz akışlı numunenin XRD datasına Lorentzian uyarlaması..... | 38 |
| 3.3 | 90 sccm GeH ₄ akıtılarak üretilen örneklerin EDAX analizi..... | 39 |
| 3.4 | 150 sccm GeH ₄ akıtılarak üretilen örneklerin EDAX analizi..... | 39 |
| 3.5 | 150 sccm GeH ₄ akıtılarak üretilen örneklerin EDAX analizi..... | 40 |
| 3.6 | Si ₃ N ₄ kaplı örneklerin FT-IR grafikleri..... | 42 |
| 3.7 | 90 sccm GeH ₄ akıtılarak büyütülen örneklerin Raman pikleri..... | 42 |
| 3.8 | 120 sccm GeH ₄ akıtılarak büyütülen örneklerin Raman pikleri..... | 43 |
| 3.9 | 150 sccm GeH ₄ akıtılarak büyütülen örneklerin Raman pikleri..... | 43 |
| 3.10 | Raman pik genişliklerinin sıcaklık ve akış miktarı ile değişimi..... | 44 |
| 3.11 | Raman kaymalarının sıcaklık ve akış miktarı ile değişimi..... | 44 |
| 3.12 | 450-550 °C Silikonların omik kontak dirençleri..... | 45 |
| 3.13 | Sadece nitrat kaplı örneğin C-V grafiği..... | 46 |
| 3.14 | Nitrat üzerine, nanokristalsiz oksit kaplı örneğin C-V eğrisi..... | 47 |
| 3.15 | GeH ₄ oranlı numunelerin C-V eğrileri a) 900 °C 15 dk. b) 800 °C 60 dk. c) 900 °C 60 dk. d) 800 °C 15dk..... | 47 |
| 3.16 | 120 sccm GeH ₄ oranlı numunelerin C-V eğrileri a) 800 °C 15 dk. b) 900 °C 60 dk. c) 900 °C 15 dk. d) 800 °C 60 dk..... | 48 |
| 3.17 | 150 sccm GeH ₄ oranlı numunelerin C-V eğrileri a) 800 °C 60 dk. b) 900 °C 15 dk. c) 900 °C 60 dk. d) 800 °C 15 dk..... | 48 |
| 3.18 | 5 nm Si ₃ N ₄ kaplı örneğin I-V grafiği..... | 49 |
| 3.19 | Nitrat üzerine, nanokristalsiz oksit kaplı örneğin I-V eğrisi..... | 50 |
| 3.20 | 90 sccm GeH ₄ akıtılarak büyütülen örneklerin I-V grafikleri..... | 50 |
| 3.21 | 120 sccm GeH ₄ akıtılarak büyütülen örneklerin I-V grafikleri..... | 51 |

| | | |
|------|---|----|
| 3.22 | 150 sccm GeH ₄ akıtılarak büyütülen örneklerin I-V grafikleri..... | 51 |
|------|---|----|

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 |
| β | Bohr magnetonu |
| h | Planck Sabiti |
| λ | Dalga boyu |
| P | Momentum |
| c | Işık hızı |

1. GİRİŞ

1.1. Genel Bakış

Nano-ölçek seviyesinde malzemelerin özellikleri makroskobik ölçekten tamamen farklı olup nano-ölçeğe doğru yaklaşıldıkça birçok özel ve yararlı özellikler ortaya çıkmaktadır. Örneğin, iletim özellikleri (momentum, enerji ve kütle) artık sürekli değil, kesikli olarak tarif edilmektedir. Benzer şekilde, optik, elektronik, manyetik ve kimyasal davranışlar artık klasik değil kuantumlu tanımlanmaktadır. Azalan boyutlar ile birlikte parçacıklar için artık klasik fiziğin yaklaşımları geçersiz kalmakta ve parçacıkların özelliklerini belirleyen kuantum fiziği teorileri baskın çıkmaktadır. Nano parçacıkların fiziksel ve kimyasal özellikleri aynı maddenin büyük parçalarında farklılık gösterir. Farklılık gösteren bu özellikler renk, çözünürlülük, madde mukavemeti, mobilite, kimyasal reaksiyonlar ve biyolojik aktivitelerdir. Yarıiletkenlerde elektronun ve deşigin (hole) dalga boyları λ_e, λ_h , eksiton Bohr yarıçapı a_B , örgü sabiti a_L den epeyce büyüktür. Dolayısıyla bir, iki ya da üç boyutta λ_e, λ_h ve a_B den karşılaştırılabilir derecede küçük fakat a_L den büyük parçacıklar yapmak mümkündür. Modern teknolojinin avantajlarıyla düşük boyutlu parçacıklar yapmak mümkündür. Si ve Ge yapıların daha fazla ilgi çekmesi taşıyıcı dalga fonksiyonu üzerindeki hapis etkisindedir. Bu etki nano parçacığın çapı eksiton(elektron – deşik çifti) Bohr yarıçapından daha az olduğunda fark edilir olduğu öngörülür (4.9 nm in bulk c-Si). Yarıiletken nanokristaller küçük boyutlu kuantum noktalarıdır. Bir atomda olduğu gibi, nanokristallerdeki enerji seviyeleri de elektronların hapsine bağlı olarak kuantize olmuştur. Nanokristaller içindeki elektron ve deşik (hole) enerji seviyeleri kuantum noktasının çapıyla orantılıdır: Nanokristaller ne kadar küçük olursa enerji seviyeleri arasındaki fark da o kadar büyük olur. Bütün optiksel ve elektronik özellikler elektron seviyelerinin enerjilerine ve yoğunluğuna bağlı olduğu için, bu küçük yapıların boyutlarıyla oynayarak bu özellikler değiştirilebilir.

Bir elektronun değerlilik bandından iletkenlik bandına geçmek üzere bir foton tarafından uyarıldığında, fotonun soğurulması yarıiletkenin bant aralığının dolaylı ya

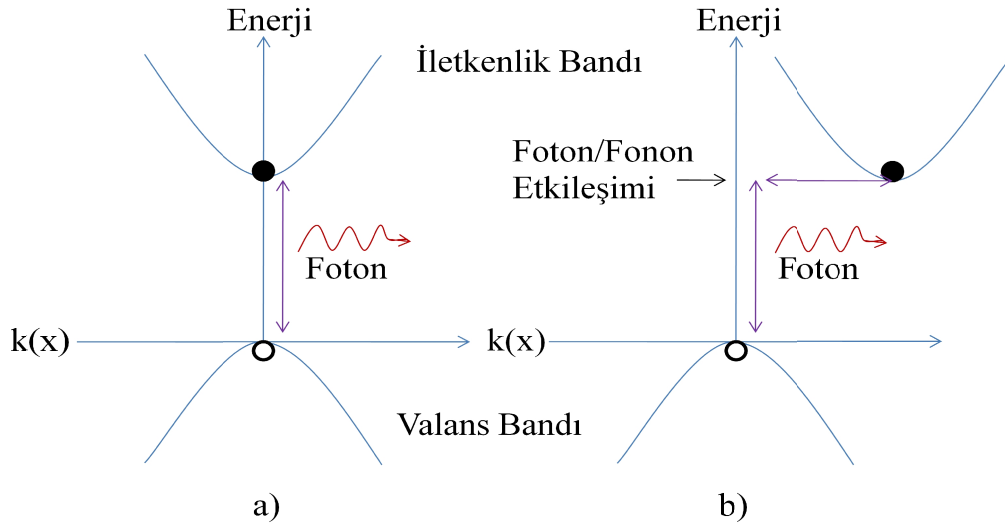
da dolaysız olup olmamasıyla yakından ilgilidir. Gelen fotonun momentumu elektronunkine göre ihmal edilebilir olduğundan, elektron dalga boyu vektörünü değiştirmeden enerji kazanır. GaAs için, değerlilik bandının maksimumunda bulunan bir elektron, tam üzerindeki iletkenlik bandı minimumuna doğrudan dikey bir geçiş yapar. Si gibi yarıiletkenlerde ise, uyarılmış elektron sıfırdan farklı dalga boyu vektörüne sahip iletkenlik bant minimumuna ulaşmak için ek momentuma ihtiyaç duyar. Elektronlar bu momentumu bir fonon ile etkileşerek kazanır. Fonon gibi üçüncü bir parçacıkla etkileşim ihtiyacı duyulması, dolaysız soğurulmayı dolaylı soğurmaya göre çok daha az olası yapar. Aynı şey iletkenlik bandından değerlilik bandına geçiş için de geçerlidir. Bu nedenle Si oldukça etkisiz bir ışık yayıcısıdır. Yapılan çalışmalarda SiO_x matrisinin içine yerleştirilmiş yarıiletken nanokristallerin bu sorunun çözümünde kullanılabileceği gösterilmiştir, daha iyi ışımaya performansı ve bu yapılardan hızlı bellek üretebilme olanağı sağladığından tercih edilmektedirler. (3) Ge nanokristaller kullanılarak SiO_x matris içerisinde oluşturulan bellek uygulamaları gelecekte oluşturulacak uygulamalara ışık tutacak niteliktedir. Bu konudaki çalışmalar nanokristallerin içerisinde bulunduğu matrisin özelliklerine de bağlı olarak değişken özellikler gösterdiğini belirlemiştir. Bu yüzden görünür bölgede etkili ışımaya elde edebilmek için farklı matrislere olan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır.

Son yıllarda gerilimsiz hafıza birimleri Silikon tabanlı elektronik cihazlar için önemli bir hal almıştır. (4) 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 (5), yazma/silme hızı (6), düşük güç tüketimi (7), düşük maliyet (8) ve sisteme direk olarak uygulanabilme (9).

2. MATERYAL VE YÖNTEM

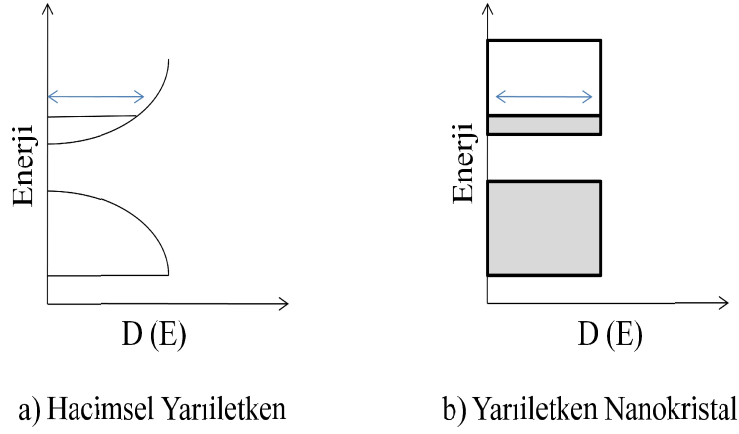
2.1. Ge ve Si Kuantum Noktaları -Nanokristalleri-

Silisyum ve germanyumun dolaylı bant yapısına sahip olduğu bilinmektedir. İletkenlik bandının minimumu ve valans bandının maksimumu arasındaki fark E_g yasak enerji aralığı olarak tanımlanmaktadır. 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 ihtiyaç duyar. Elektronlar bu momentumu bir fonon ile etkileşerek kazanır. 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.



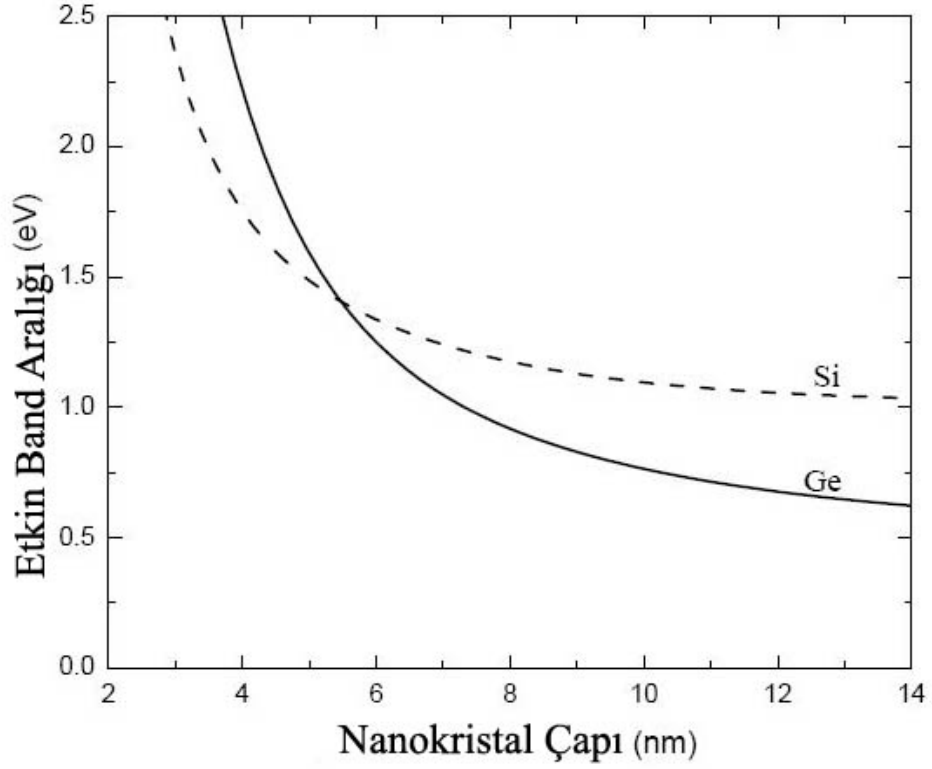
Şekil 2.1. Yarıiletkenlerde bant geçişleri a) Direkt bant geçişi b) Dolaylı bant geçişi diyagramları.

Örneğin GaAs da iletkenlik bantının minimumu ve valans bantının maksimum enerjisi aynı k değerindedir. 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 silikon tabanlı bir malzeme geliştirmekle olabilecektir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda; SiO_x 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 ötürü 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 kantum noktalarında nanokristal çapına bağlı eksiton enerjisinin değişimi (10)

Şekil 2.3. e bakıldığında nanokristal çapının artması eksiton enerjisinin azalması anlamına gelmektedir. Silisyumun yapmış olduğu ışıma değeri görünür bölgeye kaymakta buda nanokristal boyutlardaki Si için geniş bir kullanım potansiyeli sağlamaktadır. Silisyum temelli nano yapıların görünür bölgede fotoışına ve elektrolüminesans yapabildikleri gözlemlenmiştir (11-12). 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

| Yarıiletken Malzeme | Eksiton Bohr Yarıçapı | Yasak Enerji Aralığı |
|---------------------|--|----------------------|
| CuCl | 13 Å ⁰ | 3.4 eV |
| ZnSe | 84 Å ⁰ | 2.58 eV |
| CdS | 56 Å ⁰ | 2.53 eV |
| CdSe | 106 Å ⁰ | 1.74 eV |
| CdTe | 150 Å ⁰ | 1.50 eV |
| GaAs | 280 Å ⁰ | 1.43 eV |
| Si | 37 Å ⁰ (boyuna) 90 Å ⁰ (enine) | 1.11 eV |
| Ge | 50 Å ⁰ (boyuna) 200 Å ⁰ (enine) | 0.67 eV |
| PbS | 400 Å ⁰ | 0.41 eV |

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 nazaran 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 (13,14).

Silisyuma benzer olarak germanyumda dolaylı bant aralığı nedeni ile iyi bir ışık yayıcı değildir. Enerji verilerek valans bantdan iletim bantına geçen elektronla, oluşan delik çiftine eksiton adı verilir. Kuantum nokta yapılar hala yarıiletken olduğu için enerji seviyeleri, yasak bant, iletim bandı, 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 olarak adlandırılır. Eksiton Yarıçapı germanyum da 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 (15).

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 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.

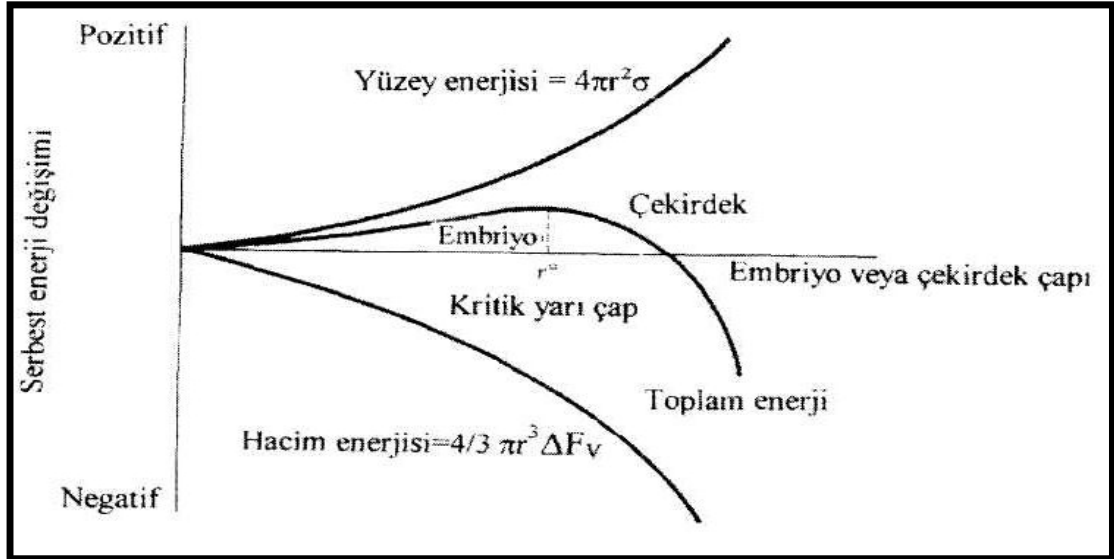
2.1.1.1. Klasik Çekirdeklenme Teorisi

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 (16). 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, σ serbest yüzey enerjisi ve F_v negatif değişen hacim serbest enerjisidir.



Şekil 2.4. Sistemin toplam serbest enerjisinin nanokristalin yarıçapına bağlı değişimi

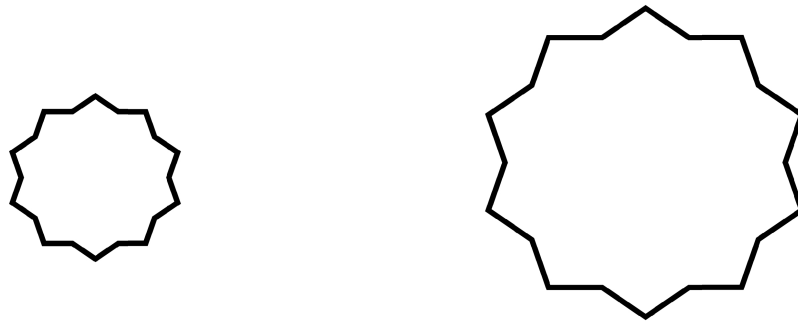
Serbest enerjideki değişiklik, nanokristalin boyutuna bağlıdır (Şekil 2.4). Nanokristal çok küçükse, nanokristalin daha fazla büyümesi serbest enerjinin yükselmesine neden olabilecektir. Eğer, nanokristal kritik çekirdek yarı çapından (r^*) büyükse, nanokristalin boyutu arttığında toplam enerji azalır. Oluşan katı karardır 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 nedenle kinetik olarak, birçok küçük kristalin oluşumu daha kolay gözükmektedir. Küçük kristallerin yüzey alanının hacmine oranı (Şekil 2.5.) büyüklerinkine göre daha büyüktür. Yüzeydeki moleküller, içerdekilere olan 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 yutulur) daha düşük bir enerji seviyesine ulaşacaklardır. Bu olayda Ostwald Topaklanması olarak adlandırılmaktadır.



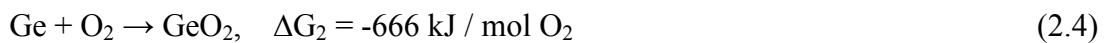
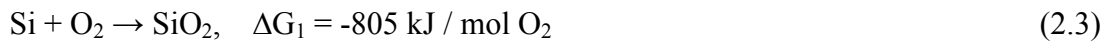
Şekil 2.5. Küçük kristallerin yüzey alanının hacmine oranı büyüklerinkine göre daha fazladır

Yukarıdaki teorilere dayanarak, SiO₂ 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 SiO₂ matrisi içerisinde yarıiletken nanokristaller oluşturulmuş olurlar (17).

2.1.2. SiO_x 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. (18) Bugüne kadar birçok bilim adamı oksit matris içersine kuantum noktaların gömülmesini amaçlamıştır. Bununla ilgili farklı yöntemler geliştirilmiştir.

SiO₂ ve GeO₂ oluşum sıcaklıkları arasındaki büyük farktan dolayı, Silisyum Germanyuma oranla daha aktiftir .



Bir SiGe filmi oksitlenebileceği atmosfere maruz kalacak olursa, Si ve Ge aynı anda SiO₂ ve GeO₂ oluşturacak şekilde oksitlenmeye başlarlar. Oluşum ısılarının farkından dolayı GeO₂, serbest Si ların olduğu yerde yeterince kararlı değildir. Böylece indirgenme reaksiyonu ile ara yüzey reaksiyonu aynı anda oluşarak, GeO₂ den Ge atomları kopar ve daha fazla miktarda SiO₂ oluşur. Bu olay ortamda serbest Si kalmayana kadar devam eder.



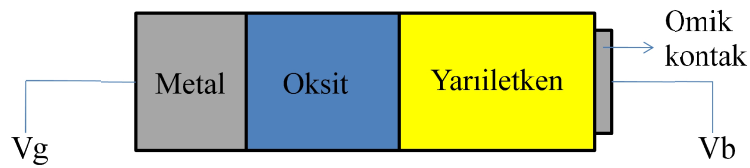
Bu şekilde artakalan SiGe ile büyüyen SiO₂ arasındaki ara yüzeyde ayrılmış Ge atomları birikir. SiO₂ büyürken özellikle SiO₂ çevresinde artakalan SiGe alaşımı içerisindeki germanyumun kademeli bir artışı söz konusudur. Sonuç olarak Si, SiO₂ oluşturacak şekilde tamamen oksitlenir. Altaş ile oluşan SiO₂ arasındaki ara yüzeyde Ge atomları toplanır.

Bu şekilde SiO_x matrisi içerisinde elde edilen kuantum nokta yapılar için kuantum hapsinden söz etmek mümkün olacaktır (19). 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 incelemiştir (20-21).

2.2. MOS-C 'ün Çalışma Prensipleri

2.2.1. MOS-C Yapısı

MOS-C ; Metal Oksit Yarıiletken Kapasitör anlamına gelmektedir. Daha genel tanımı Metal Yalıtkan Yarıiletken Kapasitördür.



Şekil 2.6. MOS-C yapısının şematik gösterimi

2.2.2. MOS-C 'nin Enerji-Bant Diyagramı

MOS-C' nin ilgilenmemiz gereken üç farklı bölgesi bulunur : (a) Hol birikmesi (accumulation), (b) Boşaltılmış Bölge (depletion), (c) Tersinme (inversion).

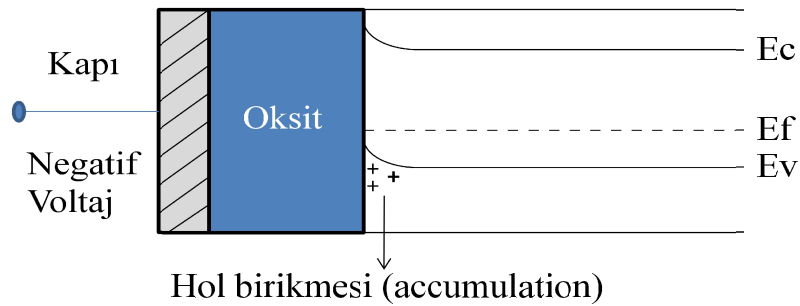
Şekil 2.7’ de hol birikmesi olayında ortaya çıkan enerji-bant diyagramı gösterilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi Kapıya uygulanan negatif gerilim sayesinde yarıiletkende bant bükülme olayı gerçekleşir. Valans bandı fermi seviyesine yaklaşır. Yani bu banttaki hollerin iletken hale geçme olasılıkları artmış olur. Bu olaya “Hol birikmesi-accumulation-“ denir.

Negatif gerilim azaltılıp yerine pozitif gerilim verilirse:

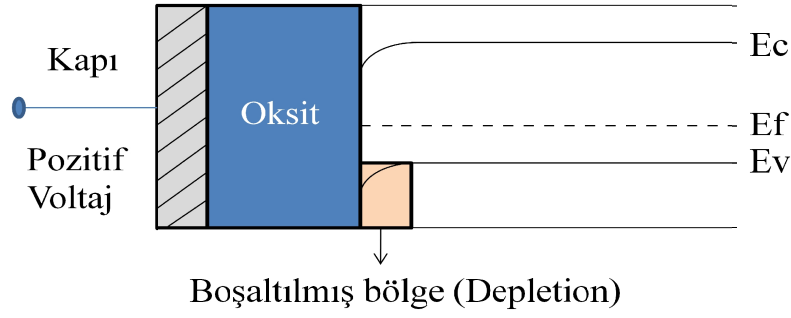
Bu durumda bant bükülmesi ters durumda olur (Şekil 2.8.) Elektrik alan sayesinde holler itilmeye, elektronlar çekilmeye başlanır fakat taşıyıcıların tepki sürelerinden dolayı holler tamamen itilmeden, hollerin yakınına gelen elektronlarla holler tekrar bir araya gelir ve yok olurlar. Böylece yarıiletkende boşaltılmış bölge oluşmasını sağlarlar.

Eğer pozitif gerilim yüksek bir değere ulaşırsa:

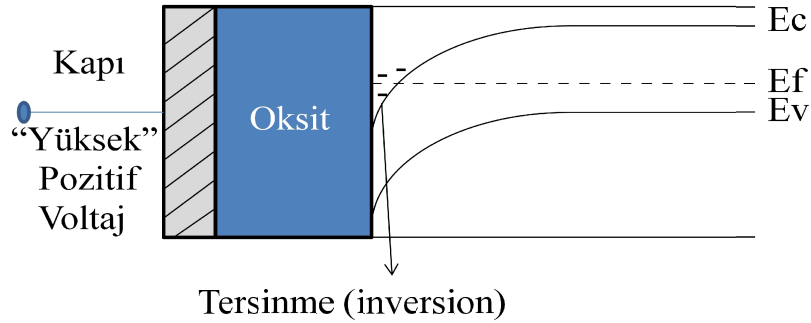
Bant bükülmesi o kadar çok olur ki yarıiletkenin iletkenlik bandı fermi seviyesinin altına düşer. Fermi seviyesi ile iletkenlik bandı arasında kalan elektronlar sayesinde İnversion-tersinme- (Şekil 2.9.) denilen olay gerçekleşir.



Şekil 2.7. MOS-C’ nin negatif gerilim altındaki enerji-bant diyagramı (accumulation)



Şekil 2.8. MOS-C' nin pozitif gerilim altındaki enerji-bant diagramı (depletion)



Şekil 2.9. MOS-C' nin yüksek pozitif gerilim altındaki enerji-bant diagramı (inversion)

2.2.3. MOS-C İçerisindeki Ge nanokristallerin Yük Kapasitesi

Altaş' 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. (22,23)

Kapasitans-gerilim (C-V) tekniği şarj tutma olayına ışık tutabilecek önemli bir ölçüm tekniğidir. (24) 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 alltaştaki elektronlar alttaşın yüzeyine, yani tünelleme oksitinin başladığı yere birikmeye başlarlar. (25) Yeterli enerjiye sahip olduklarında da tünelleme oksitinden tünelleme yaparak Ge nanokristallerin içlerine düşerler. Bu duruma “Alttaştan Elektron Çekme” denir. Şekil 2.10. da gösterilen C-V eğrilerindeki eşik gerilimi (V_t) kayması sağ tarafa olur. Takip eden eşitliğe bakacak olursak,

$$V_T = \phi_{ms} - \frac{Q_i}{C_i} + \frac{-Q_d}{C_i} + 2\phi_s \quad (2.6)$$

V_t eşik gerilimi, ϕ_{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.

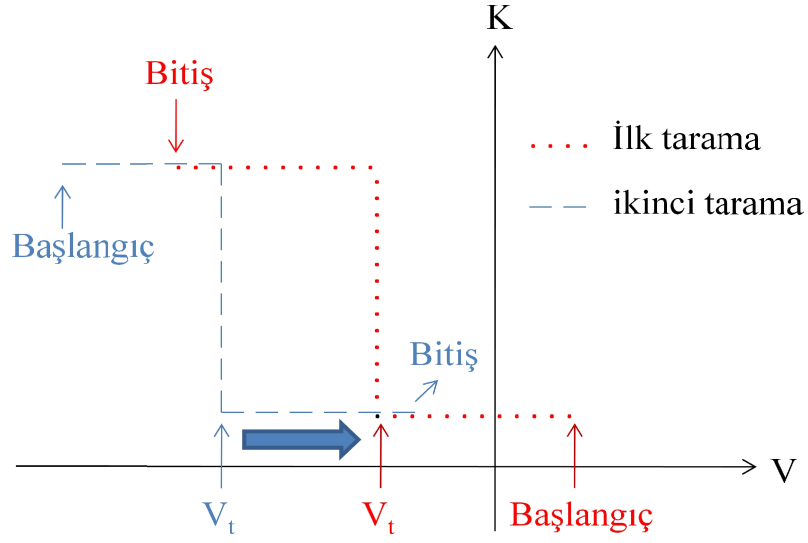
2. Eğer Kapı metalinin altındaki kontrol oksiti kalitesiz ya da çok ince ise holler, kontrol oksitinden tünelleme yaparak Ge nanokristallerin içlerine düşerler. Bu duruma “Kapıdan Hol Çekme” denir. Şekil 2.11. de gösterilen C-V eğrilerindeki eşik gerilimi (V_t) kayması sol tarafa olur.

Benzer şekilde negatif gerilim uygulandığında da iki farklı durum oluşur:

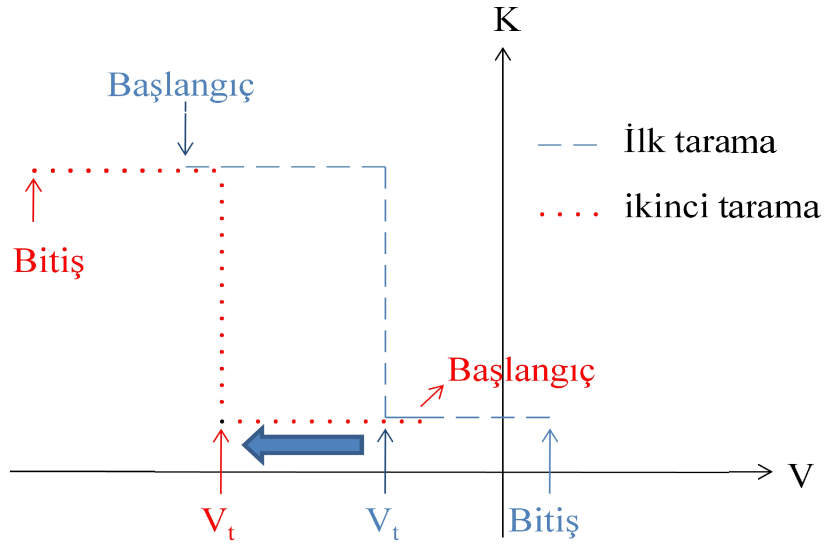
3. Uygulanan negatif gerilim sayesinde alltaştaki holler alttaşın yüzeyine, yani tünelleme oksitinin başladığı yere birikmeye başlarlar. Yeterli enerjiye sahip olduklarında da tünelleme oksitinden tünelleme yaparak Ge nanokristallerin içlerine düşerler. Bu duruma “Alttaştan Hol Çekme” denir. Şekil 2.12. de gösterilen 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

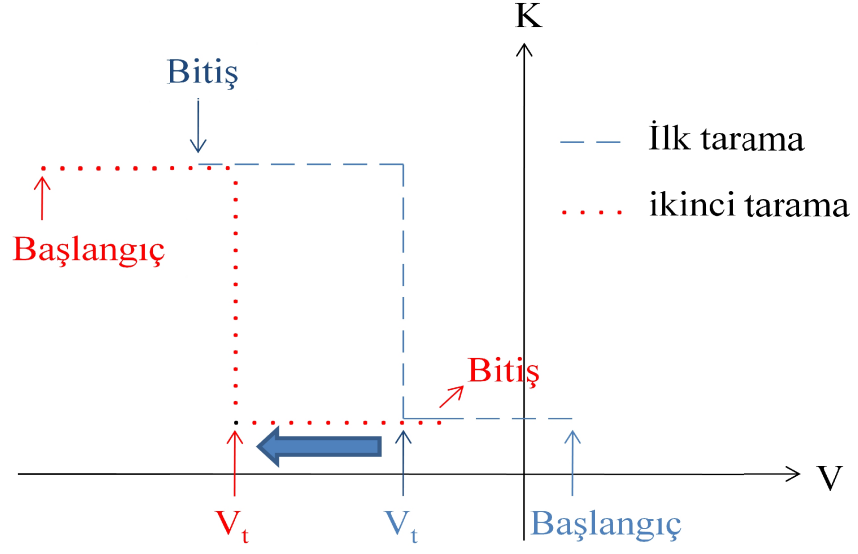
duruma “Kapıdan Elektron Çekme” denir. Şekil 2.13. te gösterilen C-V eğrilerindeki eşik gerilimi (V_t) kayması sağ tarafa olur.



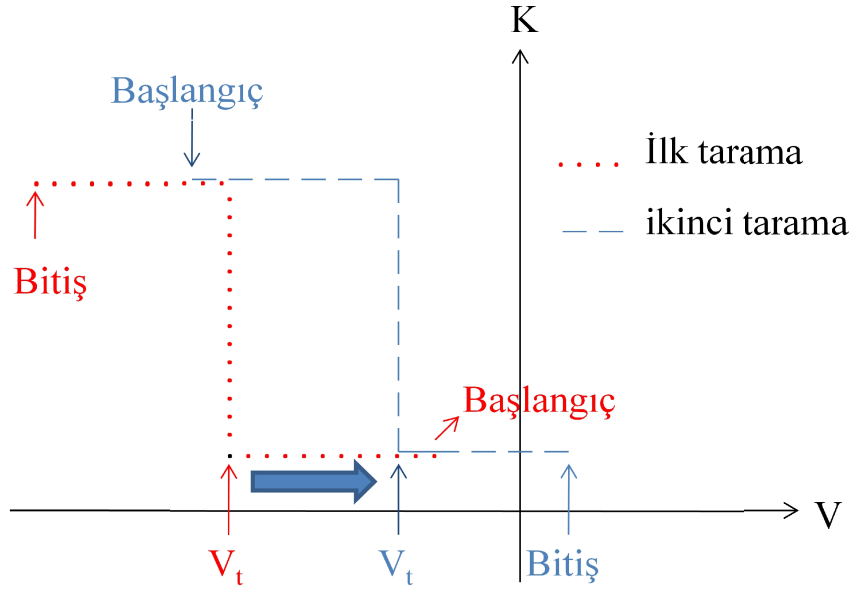
Şekil 2.10. V_t 'nin sağa kayması “Altaştan Elektron Çekme”



Şekil 2.11. V_t 'nin sola kayması “Kapıdan Hol Çekme”



Şekil 2.12. V_t ' nin sağa kayması "Alttaştan Hol Çekme"

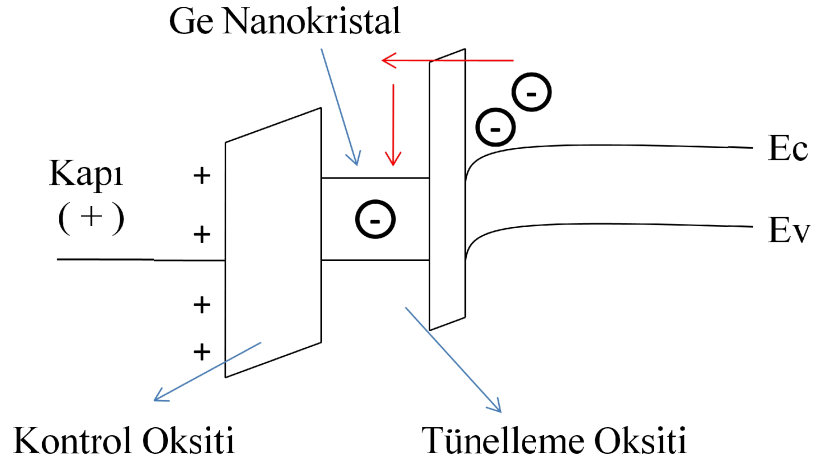


Şekil 2.13. V_t ' nin sağa kayması "Kapıdan Elektron Çekme"

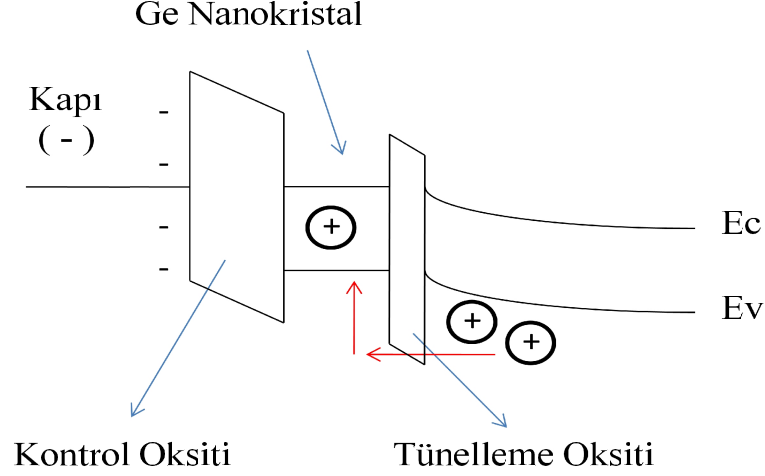
2.2.4. Ge Kuantum Noktalarının Yüklenmesi ve Boşalması

Ge nanokristallerin yüklenmesi ve boşalması, Fowler-Nordheim tünellemesi (16) ile en iyi açıklanabilir. Fowler-Nordheim tünellemesi, elektrik alan sayesinde oluşur. Yüksek bir pozitif gerilim, kapı metaline uygulandığında enerji-bant diyagramı Şekil 2.14. deki gibi olur. Pozitif gerilim sayesinde bant bükülmesi gerçekleşir ve p-tipi silikonun iletkenlik bandındaki elektronlar yalıtkan SiO_2 tabakasından tünelleme yaparak Ge kuantum kuyularına düşerler. (27) Böylece sistem yüklenmiş olur. Sistem ters besleme yapılmadığı sürece nanokristaller yük tutacaklardır.

Kapı metaline negatif gerilim uygulanırsa, oluşacak enerji bant diagramı Şekil 2.15. 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 2.14. Pozitif gerilim ile oluşan elektrik alan sayesinde çekilen elektronlar yalıtkan tabakadan tünelleme yaparak Ge Nanokristallere hapsolurlar.



Şekil 2.15. Negatif gerilim ile oluşan elektrik alan sayesinde çekilen elektrınlar yalıtkan tabakadan tünelleme yaparak Ge Nanokristallere hapsolurlar.

2.3. Örneklerin Hazırlanması

Alttaş olarak; P Tipi, 1-10ohm-cm, Silikon (100) seçilmiştir. Silikon 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 silikon Şekil 2.16. da gösterilen PECVD çemberine yüklenmiştir. PECVD sisteminde büyütülen ince filmlerin yapısı Şekil 2.17. de gösterilmiştir. Örnekler büyütülme işleminden sonra yüksek sıcaklık fırınında tavlantmıştır. Depolama 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 SiH₄, GeH₄, N₂O gibi gerekli bulunan gazları bileşenlerine ayırır ve altaş 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 basıncı 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 (28). Elde edilen filmler üzerine yapılan deneylerden yola çıkarak benzer şekilde ideal SiO_x : 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 etkileşimleri sağlamak açısından kullanılan etkili bir kimyasal ortamdır (29). 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 (30).

Kimyasal buhar depolama tekniği yarıiletken teknolojisinde en çok kullanılan ince film metodlarından birisidir. Bu yolla, 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 modellenir.

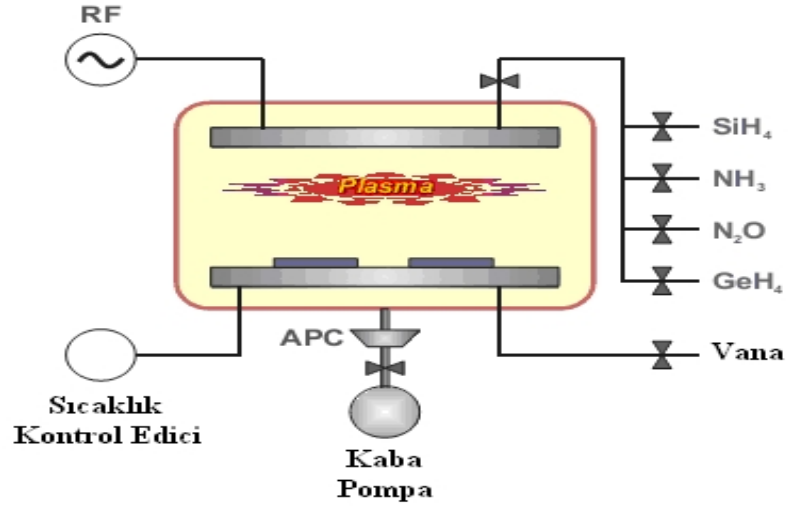
$$R = r_0 e^{-(e_a/k_B T)} \quad (\text{düşük sıcaklık}) \quad (2.8)$$

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 (31).

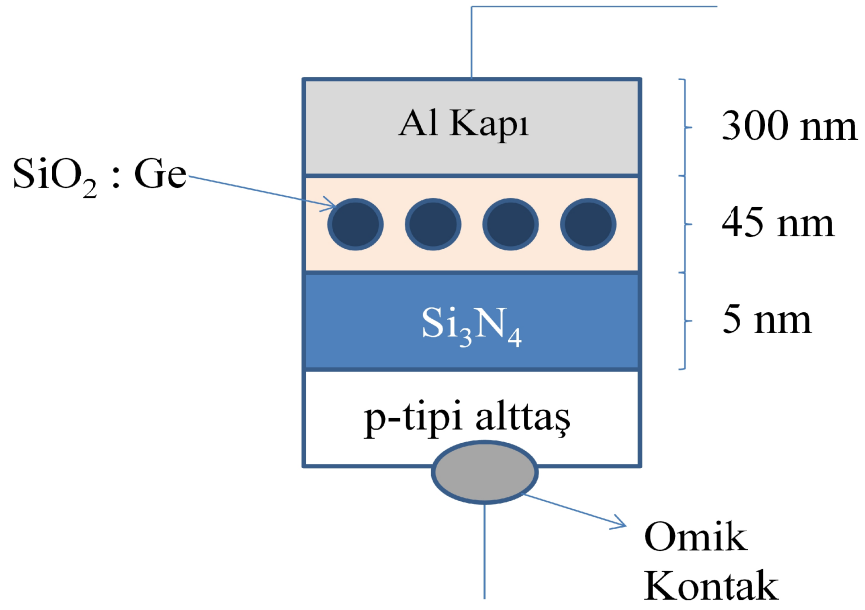
Düşük ve yüksek sıcaklıklarda, yüzeye difüz eden madde miktarı difüzyon katsayısı ile sıcaklık arasında aşağıdaki denklem ile ifade edilir.

$$D \approx T^{1.5-2} \text{ (yüksek sıcaklık)} \quad (2.9)$$

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 kullandık ve 350 °C sıcaklığı sabit olarak belirledik.



Şekil 2.16. PECVD sisteminin temsili gösterimi



Şekil 2.17. Hazırlanan örneklerin yapısı

Çizelge 2.2. Örneklerin PECVD parametreleri

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

RF; Si₃N₄ Katmanı için 3W, SiO₂ : Ge Katmanı için 10W' tır.

Gaz Kaynakları : SiH₄ : N₂ içerisinde 2% SiH₄, GeH₄ : N₂ içerisinde 2%GeH₄, N₂O,

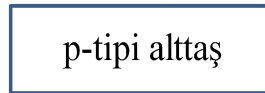
NH₃, N₂, He ve NH₃ : Saf

Alttaş Sıcaklığı : Si₃N₄ için 200 °C, SiO₂ için 350 °C

Tavlama Şartları : Farklı GeH₄ oranları için 800 ve 900 °C, 15 ve 60 dakika olmak üzere toplam 12 örnek yapılmıştır.

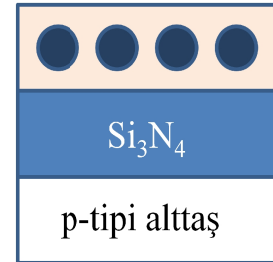
2.3.2. Üretim Basamakları

1.



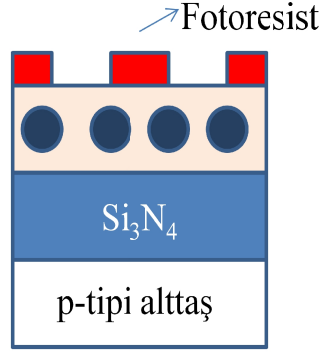
Silikon alttaş temizliği
ACE, IPA, DI ve HF

2.

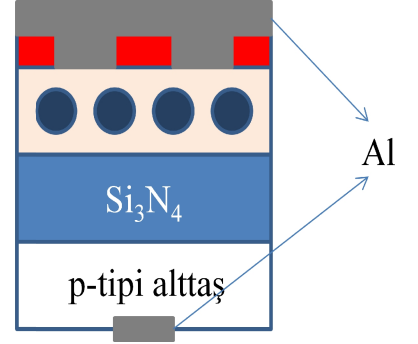


PECVD ile Si₃N₄
ve SiO₂ : Ge Katmanları
Büyütülmesi ve Tavlama
işlemleri

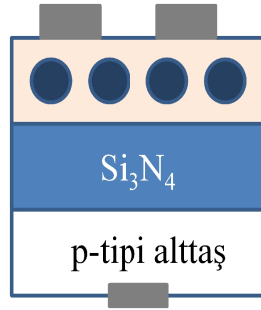
3. Farklı boyutlarda maskeleme yapılması



4. Metalizasyon



5.



Fotoresist kaldırılması
Ve omik kontak için sistemin düşük
Sıcaklıkta tavllanması

Şekil 2.18. Örneklerin üretim basamakları

2.4. Ölçüm Teknikleri

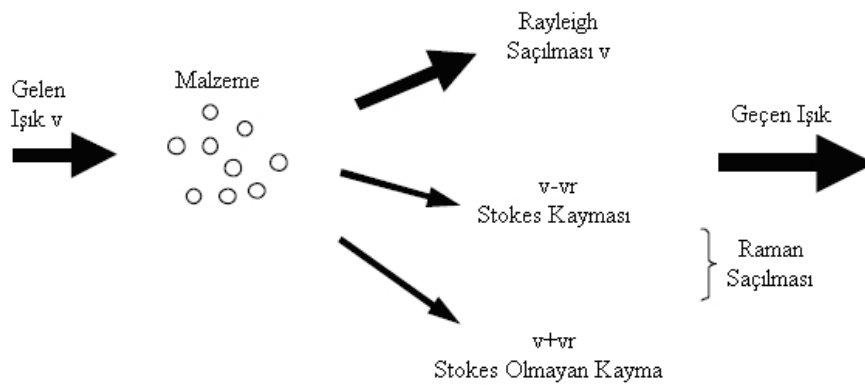
2.4.1. Mikro-Raman Spektroskopisi

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. Yayıgın 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. (32) Raman spektroskopisi, katı kimyasal yapıların analizinde güçlü ve tahribatsız bir

tekniktir. Esasında, Ge-Ge bağları için parmak izi kanıtı sağlar ve böylelikle SiO₂ gibi bir matrisin içindeki Ge nanokristallerin oluşumu kolaylıkla gözlenebilir.

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.

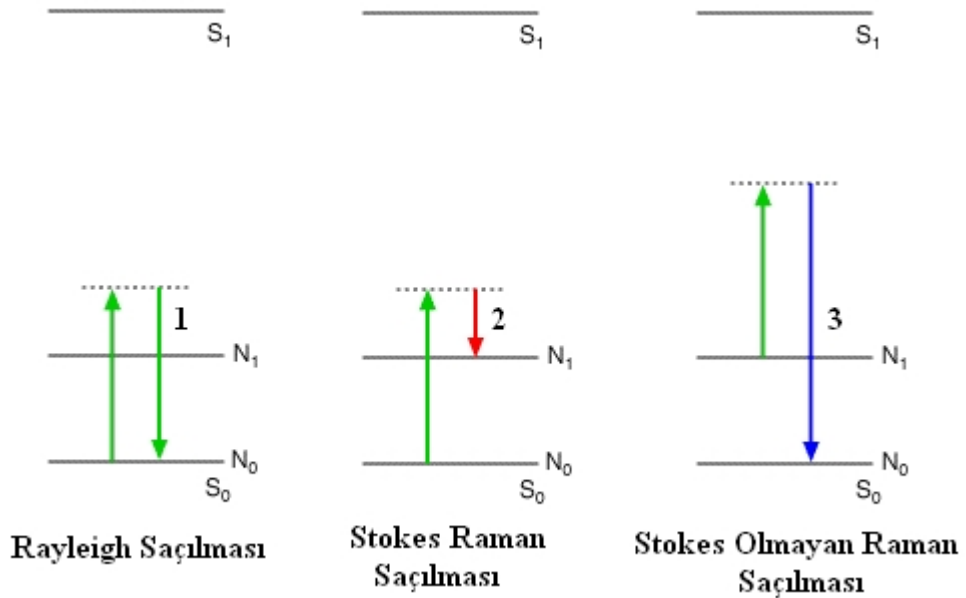
Monokromatik bir ışık demeti malzeme üzerine gönderildiği zaman malzeme üzerinde meydana gelen saçılmaların çoğunluğu fotonların elastik olarak saçılması beklendiğinden elastik olarak gerçekleşmektedir, elastik saçılmalarda atomlar ve moleküller arasında bir enerji değişimi olmaz dolayısıyla da gönderdiğimiz ışık aynı dalga boyunda saçılır. Bununla birlikte bazı durumlarda bu saçılmalara çok daha zayıf şiddetlerde (gelen ışık $\propto 10^{-5}$) (33) 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. (34,35)



Şekil 2.19. Raman saçılması için şematik gösterim

Çizelge 2.3. Raman spektroskopisinde kullanılan terimler

| Stokes Saçılması | Stokes Olmayan Raman Saçılması |
|--|---|
| $\hbar\omega_s = \hbar\omega_i - \hbar\omega_0$ | $\hbar\omega_{As} = \hbar\omega_i + \hbar\omega_0$ |
| $\hbar\vec{k}_s = \hbar\vec{k}_i - \hbar\vec{k}_0$ | $\hbar\vec{k}_{As} = \hbar\vec{k}_i + \hbar\vec{k}_0$ |
| ω_s frekans, \vec{k}_s saçılan fotonun dalga vektörü | ω_{As} frekans, \vec{k}_{As} saçılan fotonun dalga vektörü |
| ω_i frekans, \vec{k}_i gelen fotonun dalga vektörü | |
| ω_0 frekans, \vec{k}_0 vektörel fonon dalgası | |
| Yayımlanan Işığın Şiddeti | |
| $I_s \propto e_i \cdot R \cdot e_s ^2$ şeklinde verilir. e_i gelen ışığın polarizasyonu | |
| e_s saçılan ışığın polarizasyonu, R raman tensörü olarak belirtilmektedir. | |



Şekil 2.20. 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 kuralı 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

2.4.1.1. 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 örneklerle 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. α' : molekülünün kutuplanabilirliği. Önemli bir etkide malzemenin polarizasyona olan bağlılığıdır.

2.4.1.2. 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} polarizabilitiye 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.

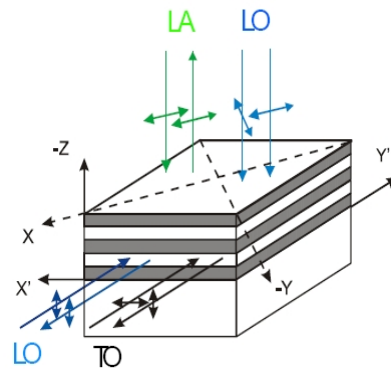
Raman seçim kuralları kullanılarak fonon frekanslarından malzeme hakkında elektron düzeylerinin enerjileri ve elektron fonon etileşmeleri, taşıyıcı konsantrasyonu, kirlilik içerik kompozisyonu, kristal yapısı, kristal salınımları, sıcaklık ve mekanik zor tespiti yapılabilmektedir (36)

Saçılan ışığın şiddeti;

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

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 ν_{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.

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

α 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 α_0 kutuplanabilirlik, yük merkezleri arasındaki uzaklık r_{eq} ve r yük merkezlerinin ayrılma uzaklığı. Yük merkezlerinin ayrılma uzaklığı frekansa ν_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

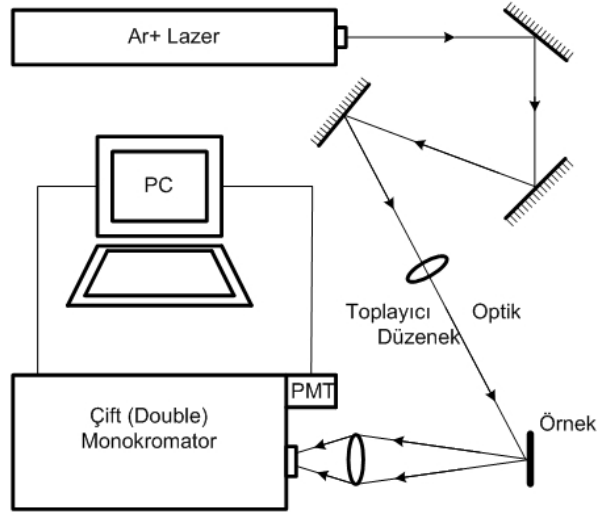
$$\cos x \cdot \cos y = (\cos(x + y) + \cos(x - y)) / 2 ,$$

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

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. (38)

2.4.1.3. Raman Deney Düzenegi

Raman deney düzenegi, Ar iyon lazeri toplayıcı ve odaklayıcı optik monokromatör bilgisayar, dedektör ve bunların bağlı oldukları elektronikten oluşmaktadır. Şekil 2.21. 'den de görüleceği üzere Ar lazerinden gelen ışın örnek aynalar ve mercekler vasıtasıyla üzerine düşürülmüş ve buradan saçılan ışık monokromatör üzerine odaklandırılmıştır. Odaklayıcı mercek örneğin ısınmasını engellemek için silindirik olarak seçilmiştir.



Şekil 2.21. Raman spektroskopisi için kullanılan deneysel düzeneğin gösterimi

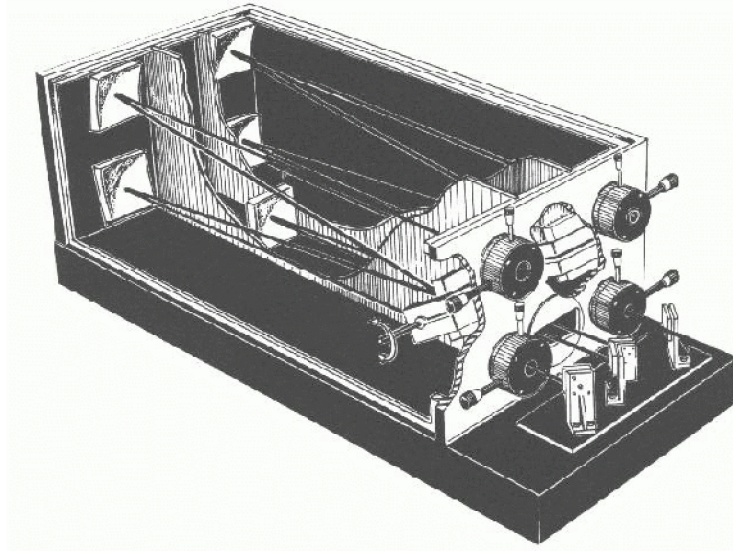
2.4.1.3.1. Monokromatör

Denelerimizde 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 ışınım miktarını tespit edilmesine ihtiyaç duyulan uygulamalarda vazgeçilmez bir düzenek olmasını sağlamaktadır. Basit olarak monokromatörler mekanik bir düzeneğe bağlı kırınım ızgarası ve aynalardan oluşmaktadırlar. 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

| | |
|--|--|
| Odaksal Uzaklık: | 1 metre |
| Açıklık (Aperture): | f/8 |
| Çözünürlük: | 579.1 nm de 0.15 cm^{-1} |
| Doğruluk: | 5000 cm^{-1} 'de 1 cm^{-1} sapma |
| Tekrarlanabilirlik (Reproducibility): | 0.1 cm^{-1} |
| Çalışma Bölgesi: | 320 ile 910 nm arası |



Şekil 2.22. Monokromatörün şematik gösterimi.

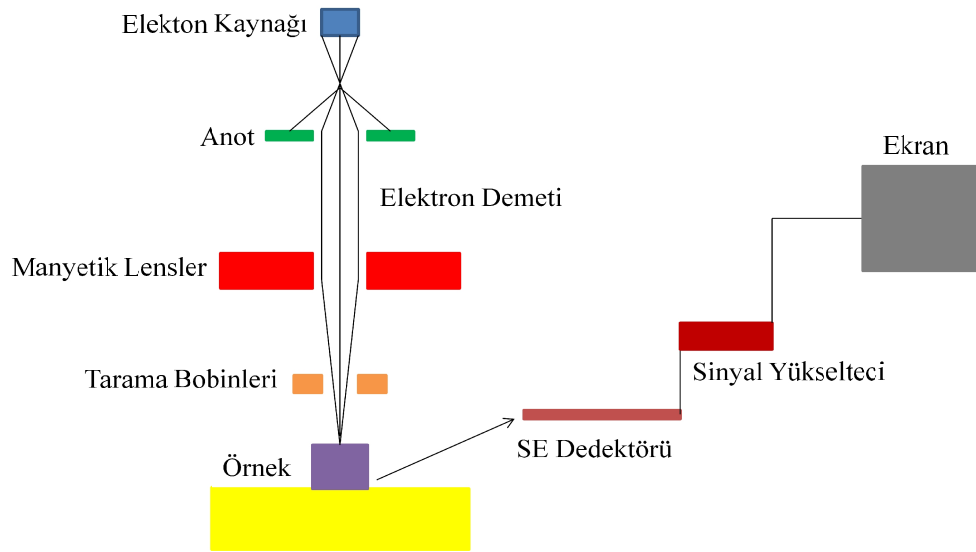
2.4.2. X-Işını Dağılımı Spektroskopisi (EDAX)

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.

2.4.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Bir Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) sisteminde odaklanmış elektron paketi numuneye gönderilir. İkincil elektronlar ya da geri saçılan elektronlar sayesinde görüntüleme yapılır. SEM birincil görüntüleme yöntemi olarak kullanılmaktadır. Malzemelerin yüzey görüntülerini alabilmekle limitlidir.



Şekil 2.23. SEM' in basit şematik gösterimi

2.4.4. X-ışını Kırınımı Spektroskopisi (XRD)

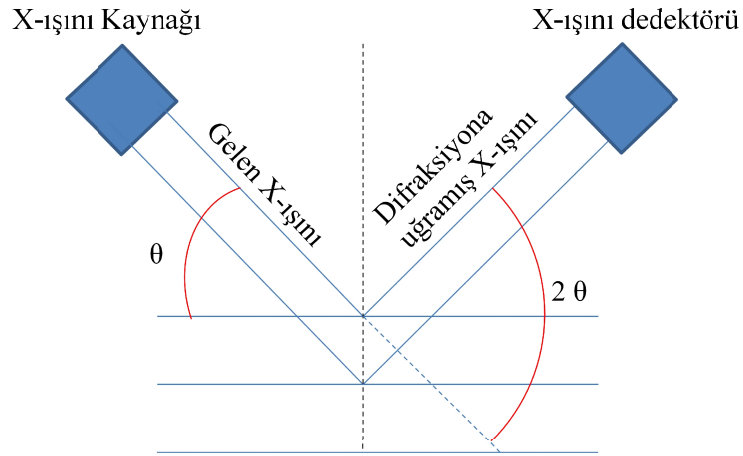
X-ışını difraksiyonu nano yapıları analiz etmek için önemli bir spektroskopi tekniğidir. Bu yöntem kullanılarak malzemenin, kristal yapısı, örgü parametresi, yapının toplam stresi, kristal boyutu gibi özelliklerine ulaşılabilir. Bu spektroskopi yöntemi kullanılırken sisteme entegre edilmiş XRD difraktometresinden yararlanır.

Bu difraktometre numunelere gönderilen Cu $K\alpha$ (1.5418 Å) 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, θ_{hkl} Bragg açısı, and λ_{hkl} de x-ışınının dalgaboyudur. Bragg piklerini ölçmek için, θ açısının (x-ışınının gelme açısı) belirli bir aralıkta değiştirilir. Bu sırada 2θ açısındaki dedektörde sistemle aynı yönde hareket eder. Böylece numune taranmış olur. Cihazın geometrisi Şekil 2.24' te gösterilmiştir.



Şekil 2.24. 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.

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

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 ulaşılabilir. Bragg piklerinin genişlikleri Scherrer formüllerinde yerlerine konular ve nanokristallerin ortalama boyutları hesaplanır (39).

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

λ , x-ışınının dalga boyu (0.15418 nm), θ Bragg açısı, $K = 1.2090$ ve sabittir. (40)

2.4.5. Elektriksel Karakterizasyon Ölçümleri

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

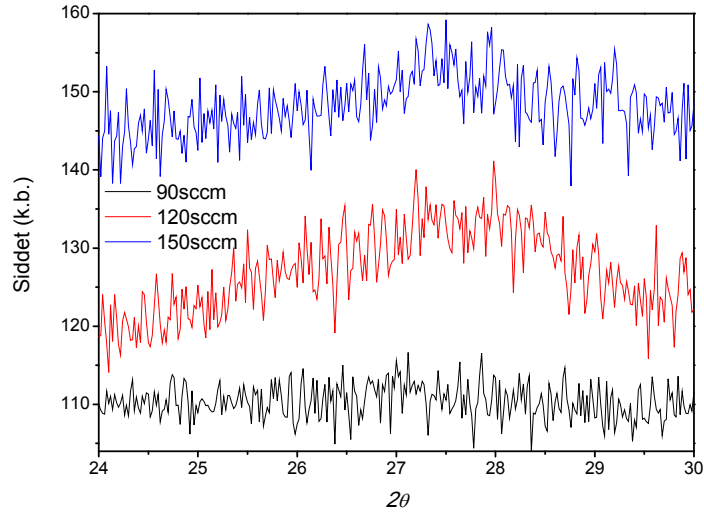
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

3.1. Karakterizasyon Ölçümleri

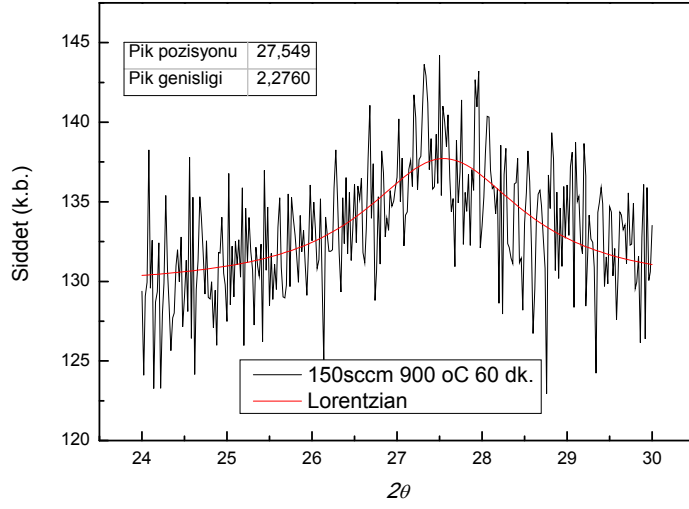
3.1.1. X-ışını Kırınımı (XRD) Analizleri

Kristal boyutları hakkında bilgi almak için XRD ölçümleri alınmıştır. Şekil 3.1. de, 900 °C de 1 saat 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 oluşmuştur. Nanokristal boyutları hesaplamak için piklere önce Lorentz uyarlaması Şekil 3.2. de yapılmıştır. Ardından pik genişliği ve pik pozisyonu bilgileri, Scherrer formülü' nde (41) 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 3.1. 900 °C de 1 saat tavllanmış, 90, 120 ve 150 sccm gaz akışlı numunelerin XRD grafikleri



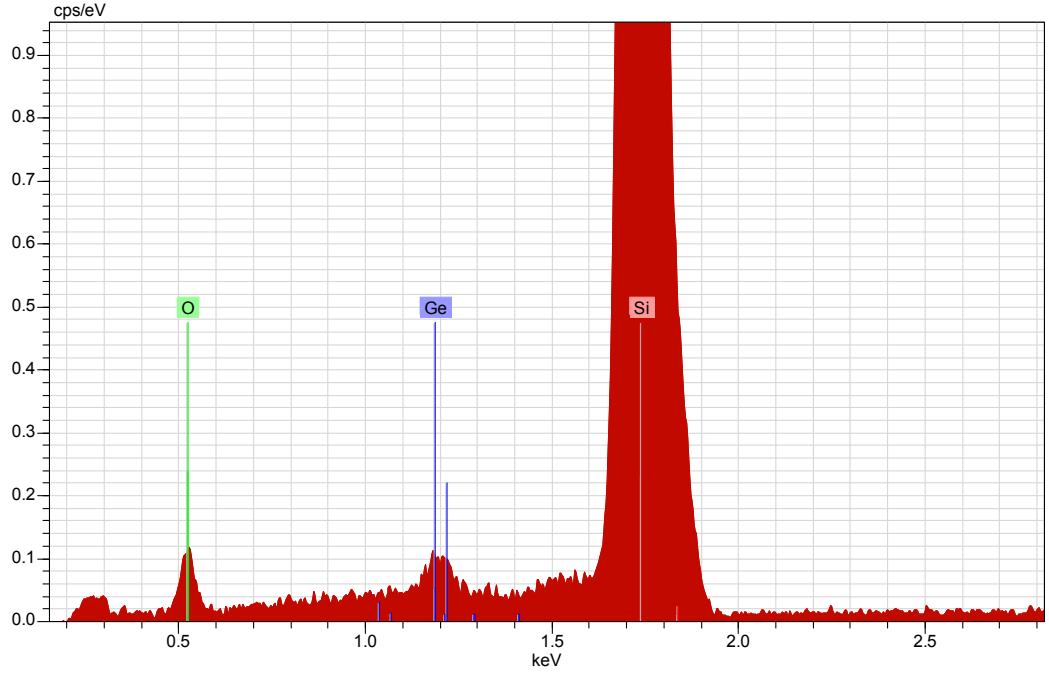
Şekil 3.2. 900 °C de 1 saat tavllanmış, 150 sccm gaz akışlı numunenin XRD datasına Lorentzian uyarlaması

3.1.2. Enerji Dağılımı Spektroskopisi (EDAX) Analizleri

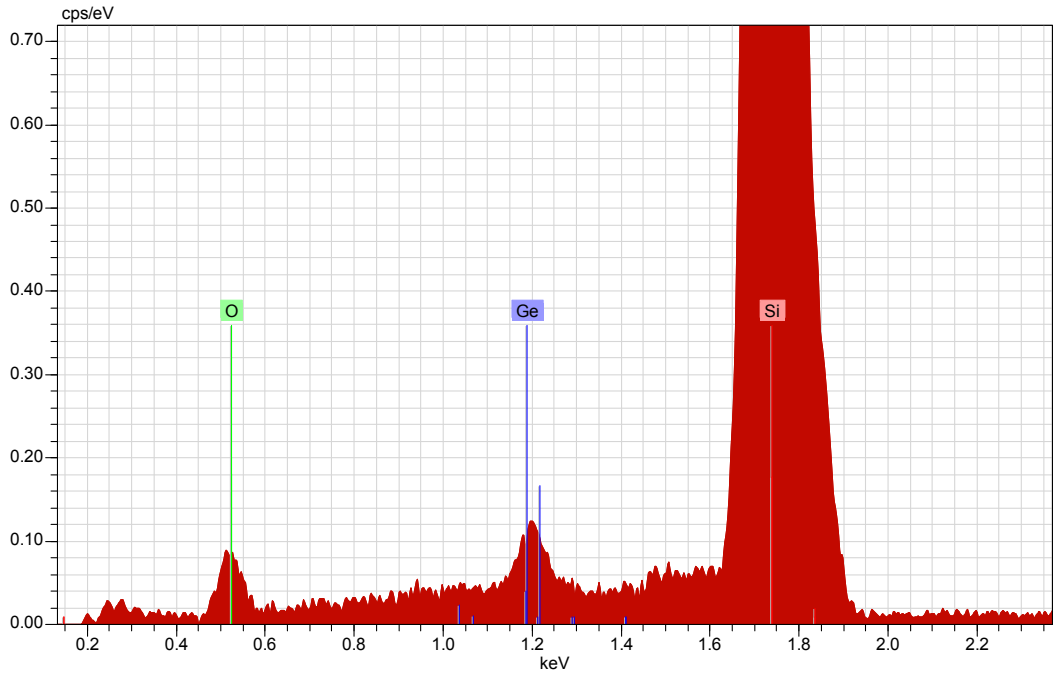
EDAX analizleri taramalı elektron mikroskobu kullanılarak yapılmıştır. Fakat örneklerdeki kristallerin boyutları küçük olduğu için mikroskop görüntüsü alınamamıştır.

EDAX analizlerini yapılırken örneklere kuş bakışı bakılmıştır. Aslında PECVD ile büyütülen asıl silikon miktarı bu analizlerde görülenlerden azdır. Örneklere kuş bakışı bakıldığından dolayı alttaştan gelen silikon sinyali de analiz sonuçlarında görülmektedir.

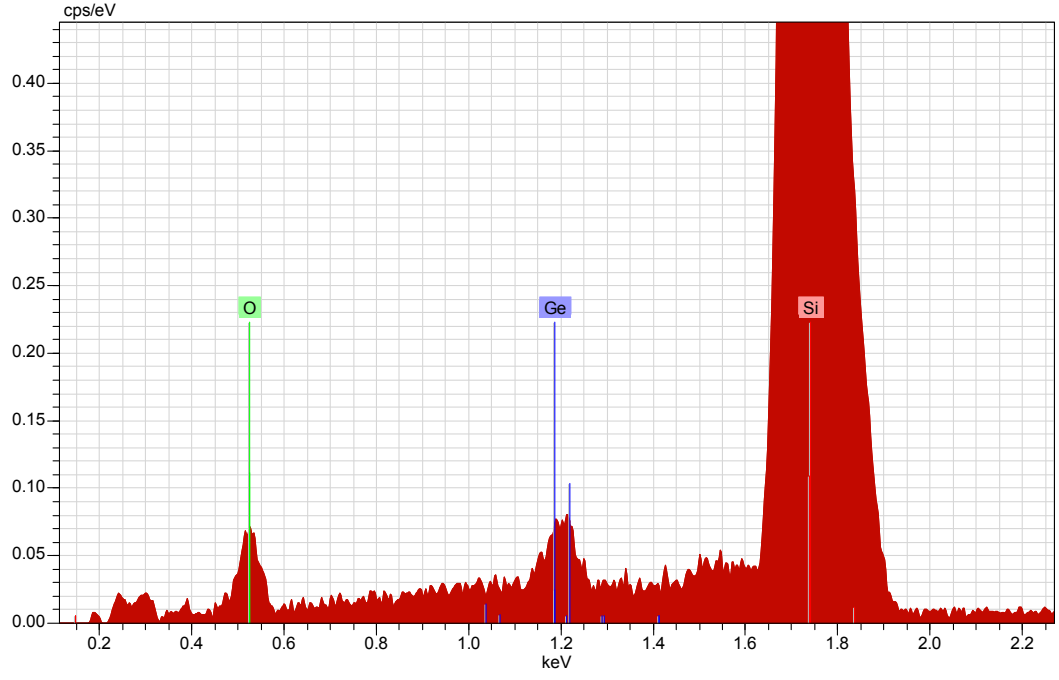
EDAX analizlerinden yapılan kuantum analiz hesapları sonucunda ortaya çıkan element miktarları Çizelge 3.1.' de verilmiştir.



Şekil 3.3. 90 sccm GeH_4 akıtılarak üretilen örneklerin EDAX analizi



Şekil 3.4. 150 sccm GeH_4 akıtılarak üretilen örneklerin EDAX analizi



Şekil 3.5. 150 sccm GeH_4 akıtılarak üretilen örneklerin EDAX analizi.

Çizelge 3.1. Elementlerin yapıdaki oranları.

| Element | Germanyum | Silikon | Oksijen |
|------------------|-----------|---------|---------|
| Gaz Akış Miktarı | | | |
| 90 sccm | % 3,25 | % 64,21 | % 31,12 |
| 120 sccm | % 4,28 | % 63,55 | % 30,18 |
| 150 sccm | % 5,12 | % 62,74 | % 29,86 |

GeH_4 akış hızı arttıkça yapıdaki Ge miktarının arttığı gözlemlenmiştir.

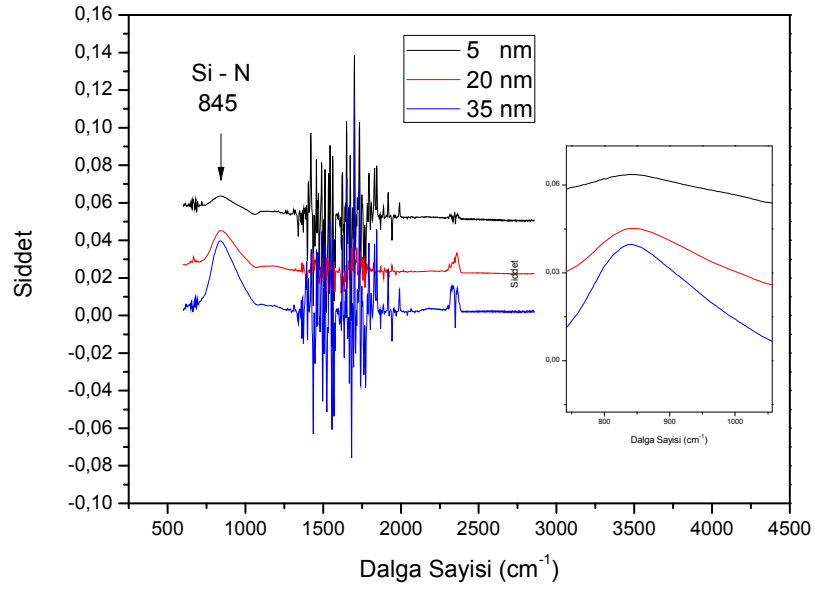
3.1.3. Raman Analizleri

FT-IR ölçümleri: Si_3N_4 'ın çok ince kaplanmasından dolayı alınmıştır. İnce Si_3N_4 filmin, FT-IR ölçümü (Şekil 3.6.) alınarak Si_3N_4 'ın varlığı ispatlanmıştır. 845cm^{-1} de görülen pik Silikon-Nitrojen bağlarının pikidir. (42)

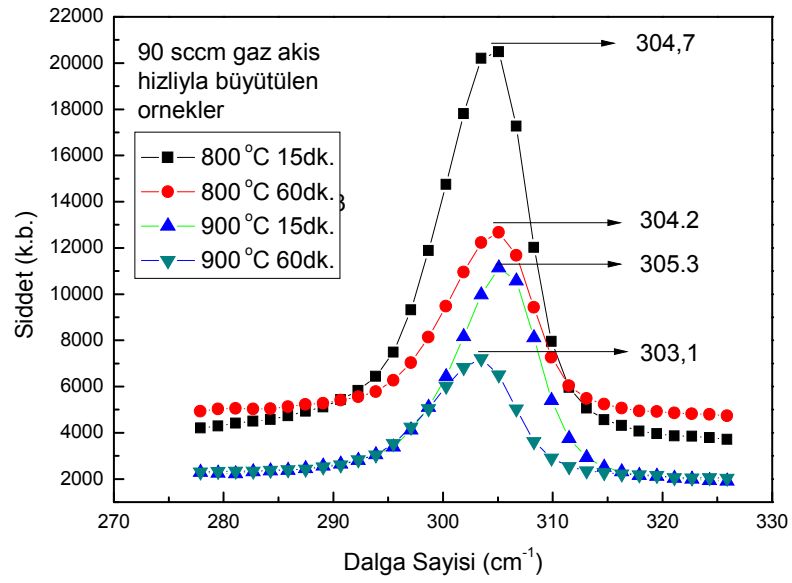
Gaz akışlarına göre gruplandırılmış Raman grafiklerine bakıldığı zaman (Şekil 3.7., 3.8., 3.9.) bütün örneklerin 120 sccm de en iyi kristallendikleri görülmektedir. 120 sccmlilerin arasındaki en iyisi ise $900\text{ }^\circ\text{C}$ 60 dk. tavllanmış örnektir bu örneğin pik genişliği 7.57 cm^{-1} dir. Bütün piklere lorentzian uyarlaması yapılarak pik pozisyonları ve genişlikleri bulunmuştur. Pik pozisyonları tek kristal Germanyumun Raman pikinden sağda çıkmıştır. Bu sistemdeki kristallerin stres altında olduklarını göstermektedir.

120 sccm GeH_4 akıtılarak büyütülen $900\text{ }^\circ\text{C}$ 60 dakika tavllanmış numune en iyi kristallenmesine rağmen, en iyi şarj tutma özelliğini gösteren örnek değildir. Bu durumdan anlaşıldığı üzere şarj tutma özellikleri sadece kristallenmeyle ilgili değildir. Öyleki en iyi şarj tutan örneğin (150 sccm, $900\text{ }^\circ\text{C}$ 15 dk.) pik genişliği 8.98 cm^{-1} dir. Bu örnekte hala kristallenme devam ederken tavlama kesilmiştir ama bu örneğin pik pozisyonu (302.09) tek kristal germanyuma en yakın örnektir. Yani örnek diğerlerine göre daha stressiz kristallenmiştir. Bu durumdan anlaşılacağı gibi stres azaldıkça şarj tutma miktarı artmaktadır. Örneğin en iyi şarj tutan ikinci numunenin (0.47V) pik pozisyonu 303.4 cm^{-1} dir.

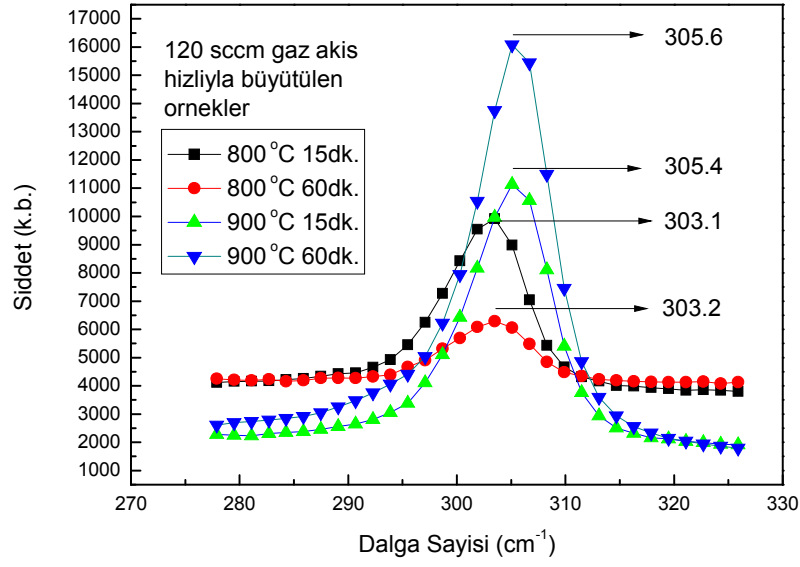
90 sccm lik örnekler de kristallenme olmuştur. Fakat XRD ölçümlerinden anlaşılacağı üzere 2-3 nm boyutlarında oluşmuşlardır. Bu durumda şarj tutma miktarına etki etmektedir. Yani 150 sccm lik örneklerin histerislerine yaklaşan 90 sccmlik örnekler vardır. Bu durumda denilebilir ki kristal boyutları küçük olması da şarj tutma miktarına etki eden bir durumdur.



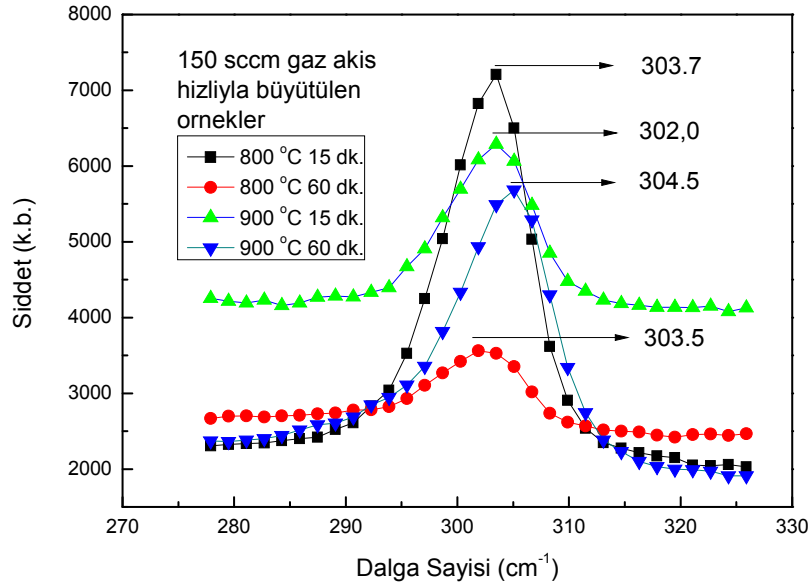
Şekil 3.6. Si₃N₄ kaplı örneklerin FT-IR grafikleri



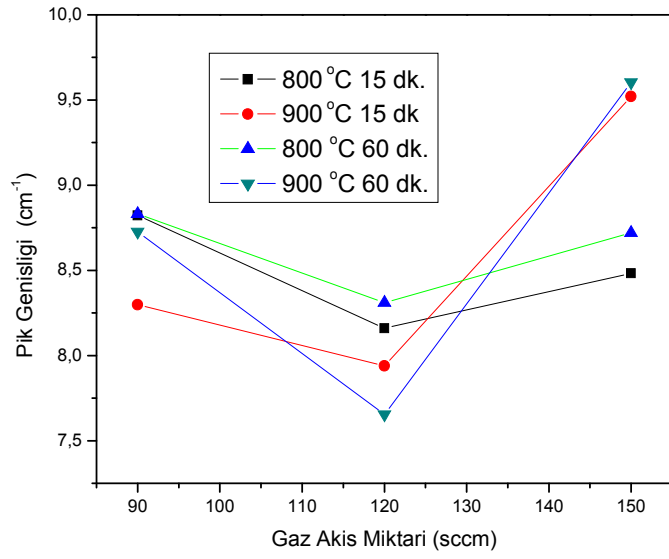
Şekil 3.7. 90 sccm GeH₄ akıtılarak büyütülen örneklerin Raman pikleri



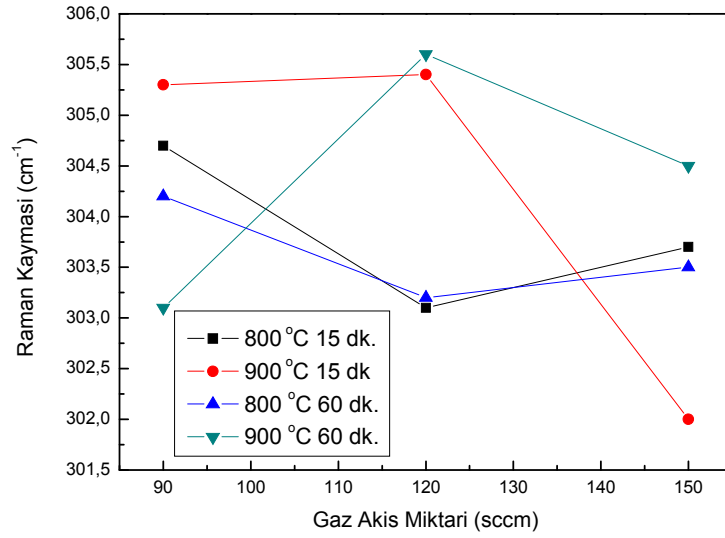
Şekil 3.8. 120 sccm GeH₄ akıtılarak büyütülen örneklerin Raman pikleri



Şekil 3.9. 150 sccm GeH₄ akıtılarak büyütülen örneklerin Raman pikleri



Şekil 3.10. Raman pik genişliklerinin sıcaklık ve akış miktarı ile değişimi

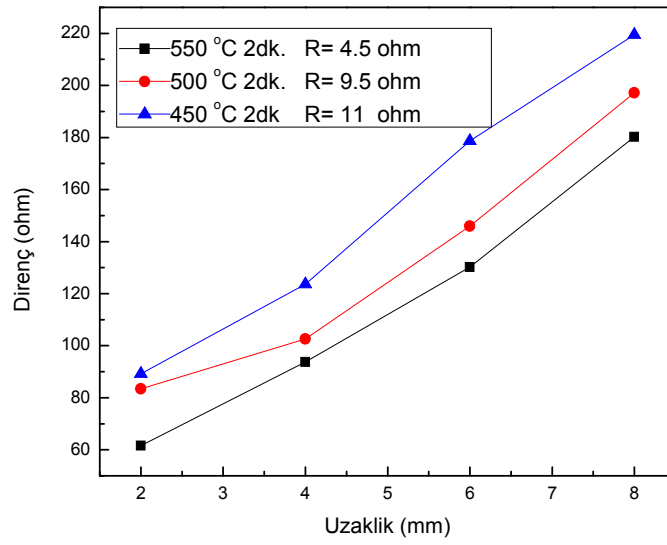


Şekil 3.11. Raman kaymalarının sıcaklık ve akış miktarı ile değişimi

3.2. Elektriksel Ölçümler

3.2.1. Geçirmeli Çizgi Metodu (TLM) Ölçümleri.

450-550 °C sıcaklıklarda 2 dakika tavlanan numelerin omik kontak direçleri TLM ölçümleri alınarak gözlemlenmiştir. Şekil 3.12. da görüldüğü gibi en iyi sonuç 550 °C de 2 dakika tavlanan numune de (4.5 ohm) olarak bulunmuştur.



Şekil 3.12. 450-550 °C Silikonların omik kontak dirençleri

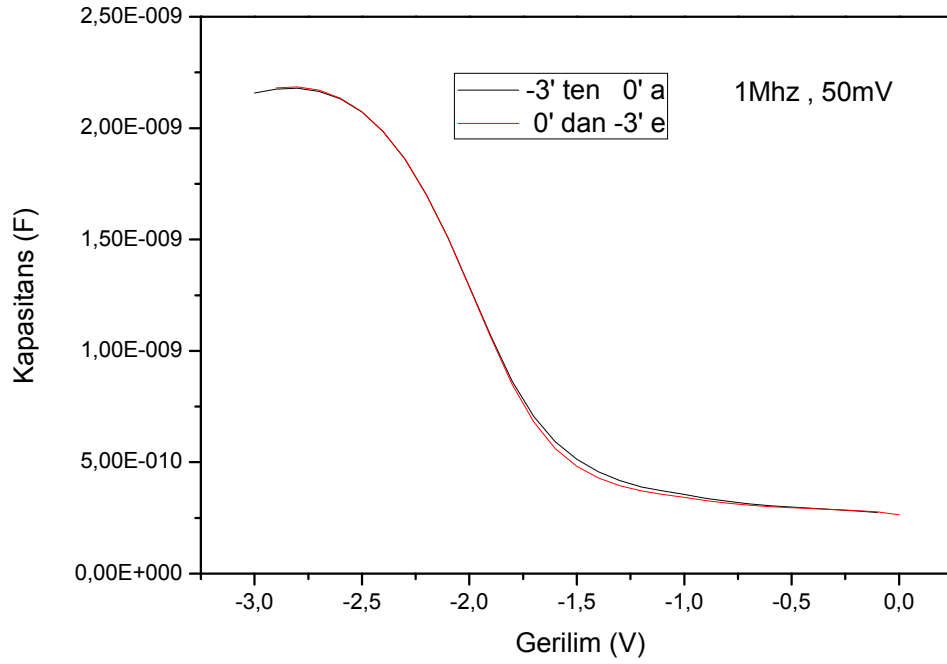
3.2.2. Kapasitans-Gerilim (C-V) Ölçümleri

Örneklerin C-V ölçümleri oda sıcaklığında alınmıştır. Genel olarak [-8V, 0V] arasında, 0.01V/s hızda taranmışlardır. Bahsi geçen gerilim değerleri farklı denemeler sonucunda bulunmuştur. Cihazlar -10V' a kadar dayanmaktadır. 10V geçildiği zaman yalıtkan tabakalar (Si_3N_4 ve SiO_2) iletken hale geçmektedir.

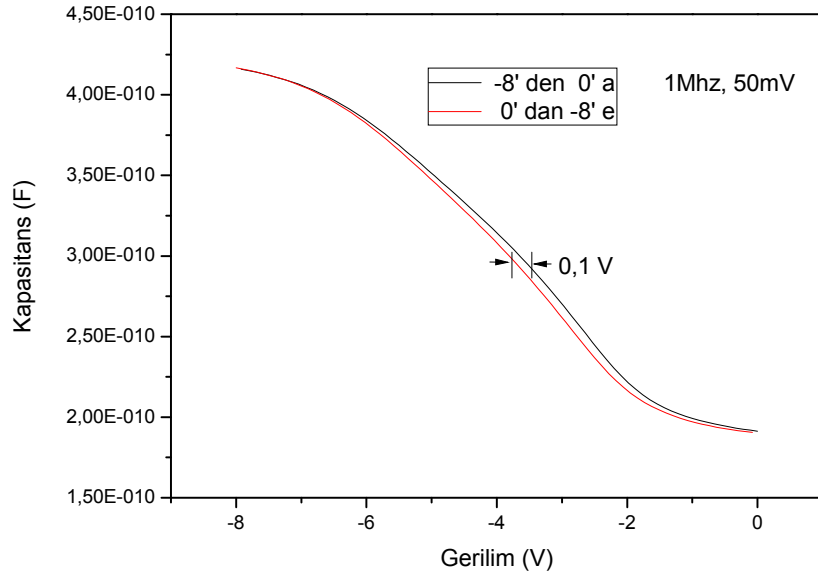
Öncelikle 5 nm silikon nitrat kaplandıktan sonra yapının, kapasitans-gerilim ölçümü alınmıştır. Şekil 3.13. de görüldüğü gibi histerisis gözlemlenmemiştir. Bu yapının kaliteli olduğunun ve şarj tutmadığının bir göstergesidir. 5 nm nitrat üzerine 45 nm

SiO₂ büyütülmüş kontrol örneğinin C-V eğrisi (Şekil 3.14.) ölçülmüştür ve 0.1V histeris görülmüştür. Oksit tabakası içerisindeki enerji seviyelerinin şarj tuttukları gözlemlenmiştir.

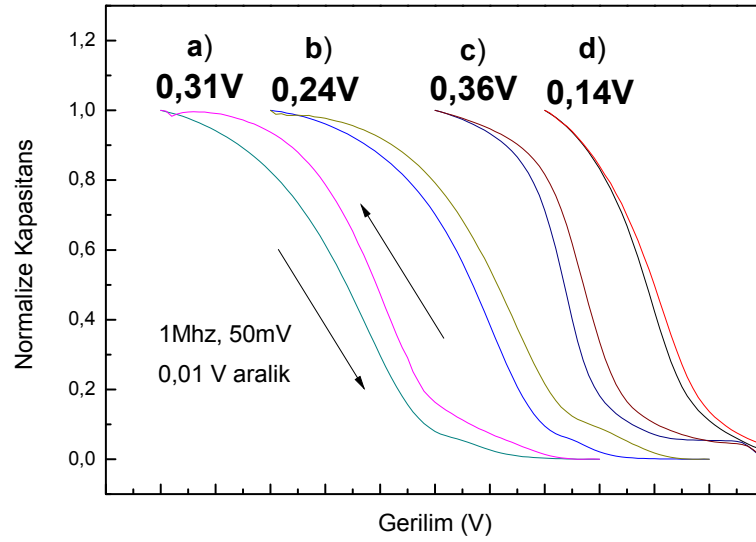
12 örneğin C-V eğrileri GeH₄ akış hızlarına göre gruplandırılmış ve şekil 3.15., 3.16., 3.17. te gösterilmiştir. C-V eğrilerinde en fazla kayma 0.52 V olarak ölçülmüştür. Bu örnek 150 sccm gaz akış oranına sahip 900 °C de 15 dakika tavlanan örnektir. Raman analizleri (3.1.5.) bölümünde 150 scmlık örneğin histerisis eğrisinin neden fazla olduğu konusuna değinilmiştir. En düşük histeris ise 120 sccm gaz akışıyla büyütülmüş ve 800 °C de 60 dk. tavllanmış numune de görülmüştür.



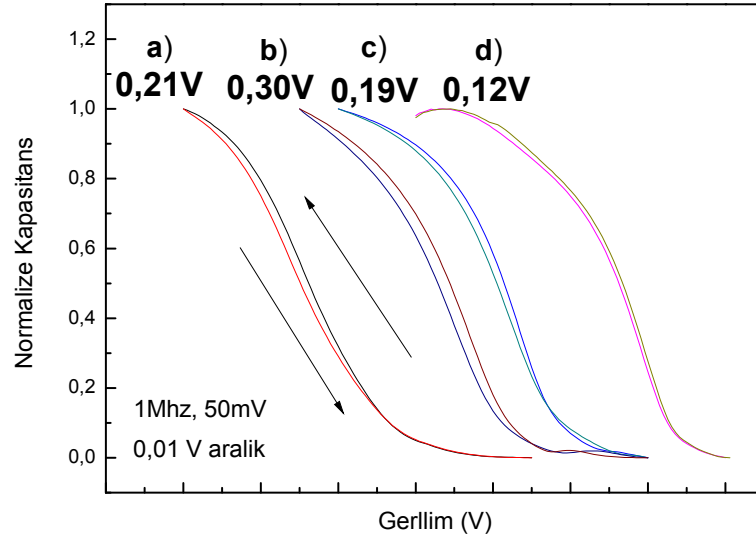
Şekil 3.13. 5 nm nitrat kaplı örneğin C-V grafiği



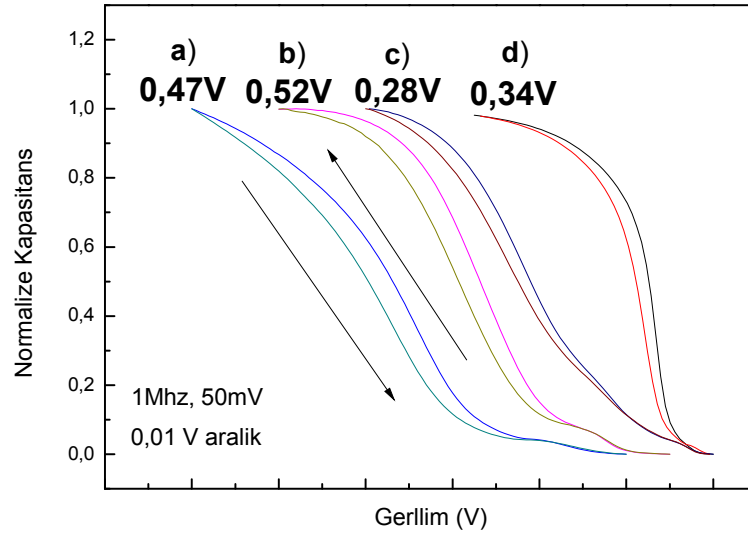
Şekil 3.14. Nitrat üzerine, nanokristalsız oksit kaplı örneğin C-V eğrisi



Şekil 3.15. 90 sccm GeH4 oranlı numunelerin C-V eğrileri a) 900 °C 15dk. b) 800 °C 60 dk. c) 900 °C 60 dk. d) 800 °C 15dk.



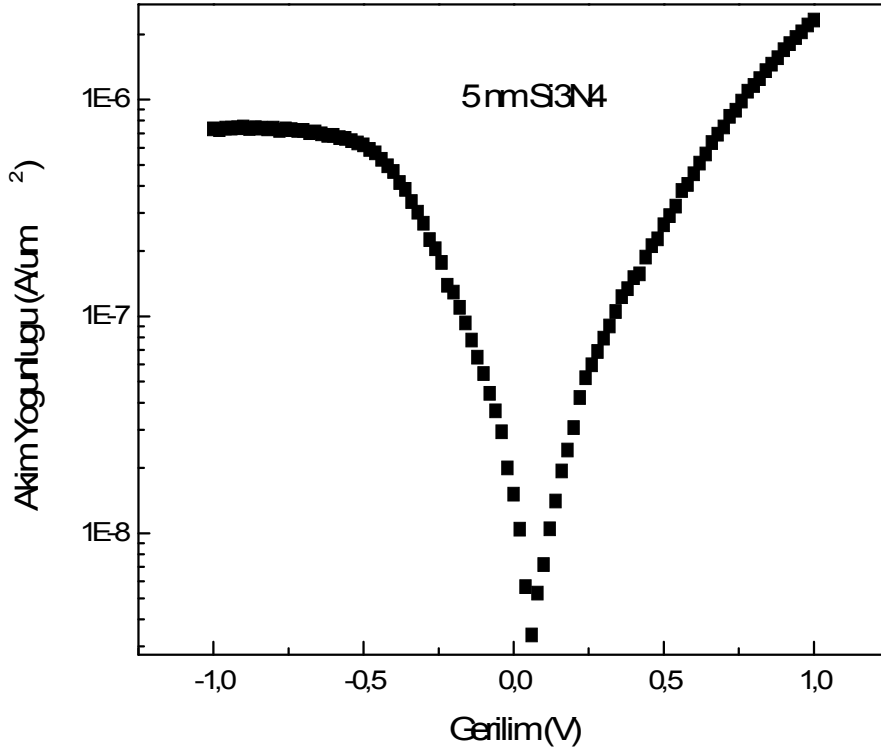
Şekil 3.16. 120 sccm GeH4 oranlı numunelerin C-V eğrileri a) 800 °C 15dk. b) 900 °C 60 dk. c) 900 °C 15 dk. d) 800 °C 60dk.



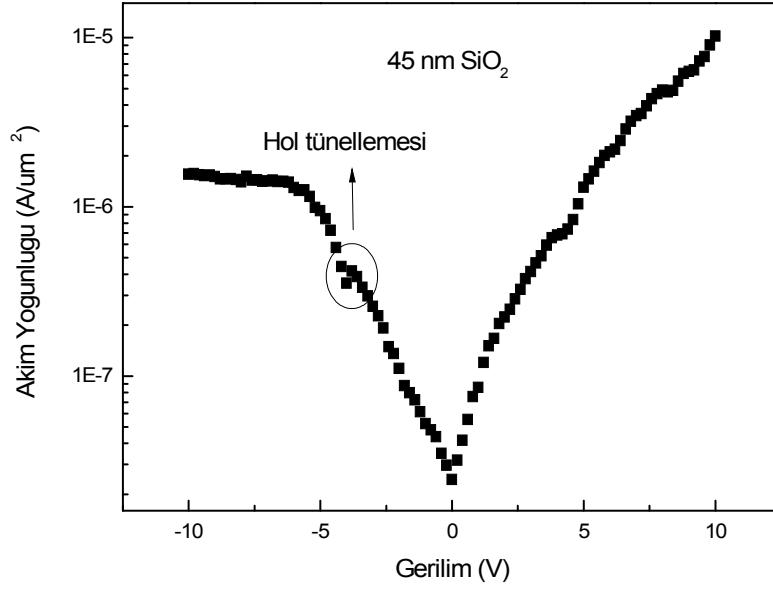
Şekil 3.17. 150 sccm GeH4 oranlı numunelerin C-V eğrileri a) 800 °C 60dk. b) 900 °C 15 dk. c) 900 °C 60 dk. d) 800 °C 15dk.

3.2.3. Akım-Gerilim (I-V) Ölçümleri

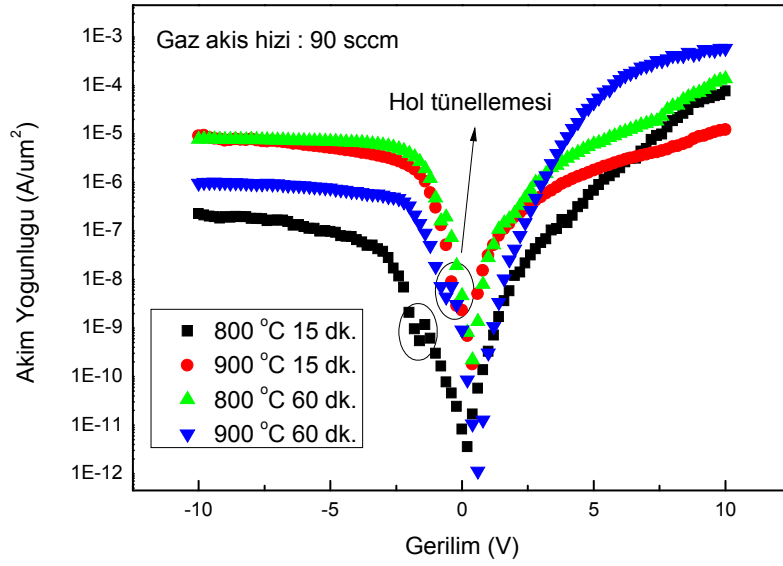
C-V ölçümlerinde yapıldığı gibi öncelikle Silikon-nitrat ve Silikon-dioksit kaplı örneklerin I-V eğrileri alınmıştır. Nitrat katmanının kaliteli bir yalıtkan olduğu I-V (Şekil 3.18.) grafiğinde görülmektedir. Yapıda kaçak akım miktarı düşüktür. Si_3N_4 kaplı örnek dışındaki örneklerin hepsi -10V, 10V arasında, 0.05V/s hızla taranmıştır. Gaz akış hızlarına göre gruplandırılarak Şekil 3.20., 3.21., 3.22. de gösterilmiştir. Grafiklerde hol tünellemesi olayı görülmektedir. I-V grafiklerinde ani düşüşler tünelleme olduğunun göstergesidir.



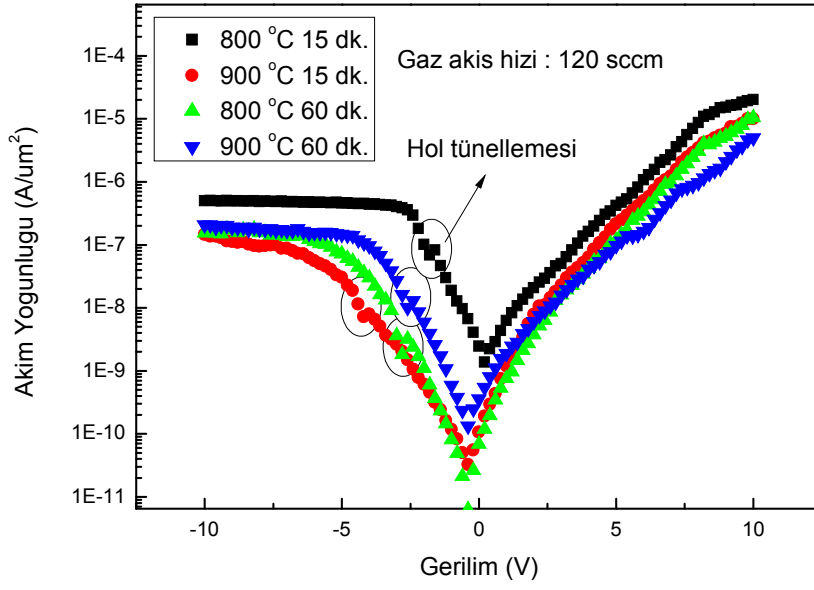
Şekil 3.18 5 nm Si_3N_4 kaplı örneğin I-V grafiği



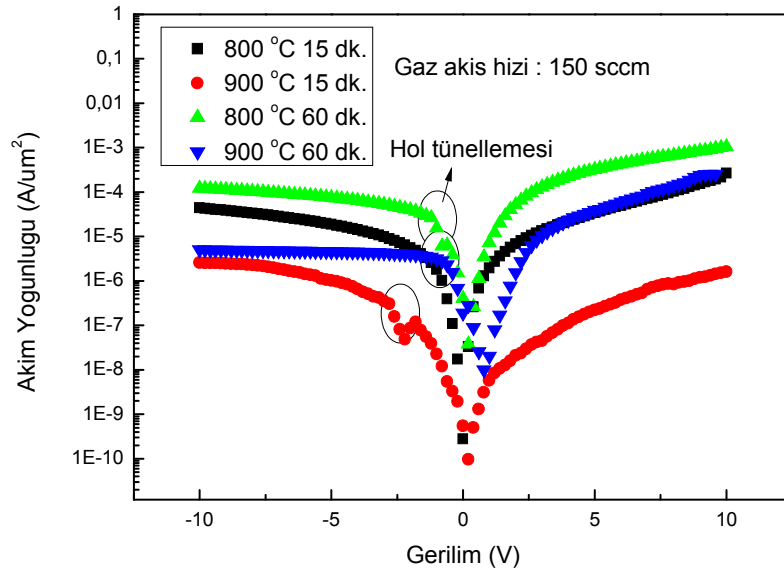
Şekil 3.19. Nitrat üzerine, nanokristalsız oksit kaplı örneğin I-V eğrisi



Şekil 3.20. 90 sccm GeH₄ akıtılarak büyütülen örneklerin I-V grafikleri



Şekil 3.21. 120 sccm GeH_4 akıtılarak büyütülen örneklerin I-V grafikleri



Şekil 3.22 150 sccm GeH_4 akıtılarak büyütülen örneklerin I-V grafikleri

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tezde germanyum nanokristal oluşumu ve nanokristallerin MOS-C yapısına uygulanması incelenmiştir. Nanokristaller tavlanaarak oluşturulacağından tavlama şartlarıyla oynanmıştır. 800 °C ve 900 °C sıcaklık olarak seçilmiştir. Bu değerler germanyumun erime sıcaklığı göz önünde bulunarak seçilmiştir. Sıcaklık değerlerine ek olarak 15 dk. ve 60 dakikalık tavlama süreleri seçilerek süre ve sıcaklığın nanokristal oluşumuna etkisi gözlemlenmiştir. PECVD de örnekler üretilirken kullanılan GeH₄ gaz miktarının da üç farklı değer (90,120,150 sccm) seçilmesiyle nanokristal oluşumuna etki edebilecek üç faktör incelenmiş, oniki farklı örnek yapılmıştır. Raman ve XRD analizlerinden görüldüğü üzere, kısa süre yüksek sıcaklık ya da uzun süre düşük sıcaklığın, nanokristal oluşumu için ideal olduğu, gaz akış miktarlarının değişmesiyle de nanokristal boyutlarının değiştiği gözlemlenmiştir.

Nanokristalli yapılar elde edildikten sonra Metal-Oksit-Yarıiletken-Kapasitör (MOS-C) yapısına uygulanmıştır. Oniki örnek cihaz haline getirilip Geçirgen Çizgi Metodu (TLM), Akım-Gerilim (I-V) ve Kapasitans-Gerilim (C-V) ölçümleri alınmıştır. Kapasitan-Gerilim ölçümleri nanokristallerin şarj kapasitelerini, Akım-Gerilim ölçümleri kaçak akım miktarını, TLM ölçümleri ise omik kontak direncini ölçmek için yapılmıştır. Kapasitans gerilim eğrilerindeki histerislere bakıldığında en iyi kristallenen örneklerin en iyi şarj tutma özelliği göstermediği görülmektedir. İyi kristallenme şarj kapasitesi için önemli bir etkidir fakat nanokristal boyutu ve kristal oluşum şartları da şarj tutma kapasitesine etki etmektedir. Elde edilen bütün sonuçlar ışığında germanyum nanokristal içeren metal-oksit-yarıiletken-kapasitörlerin gelecekteki flaş bellek uygulamaları için iyi birer aday olabilecekleri söylenebilir. (43)

KAYNAKLAR

- (1) Agan S., Celik Aktas A., Zuo, J. M., Dana, A., Aydınlı, A., Synthesis and size differentiation of Ge nanocrystals in amorphous SiO₂, Appl. Phys., A 83, 107–110, 2006.
- (2) Agan, S., Dana, A. and Aydınlı, A., TEM studies of Ge nanocrystal formation in PECVD grown SiO₂:Ge/SiO₂ multilayers, J. Phys., Condens. Matter 18,5037– 5045, 2006.
- (3) Choi, W. K., Chim, W. K., Heng, C. L., Teo, L. W., Ho, V., Antoniadis, D. A. and Fitzgerald, E. A., Observation of memory effect in germanium nanocrystals embedded in an amorphous silicon oxide matrix of metal-insulator semiconductor structure, Applied Physics Letters, Vol. 80, Number 11, 2002.
- (4) Kapetanakis E., Normand P., Tsoukalas D., Beltsios K., Beltsios, S., Zhang, J., S. and Berg, J., Charge storage and interface states effects in Si nanocrystal memory obtained using low-energy Si implantation and annealing, Applied Physics Letters, Vol 77, Number 21, 2000.
- (5) Tiwari, S., Rona, F., Chan, K., Shi, L. and Hanafi, H., A silicon nanocrystals based memory, Appl. Phys. Lett., vol. 68, p. 1377, 1996.
- (6) 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.
- (7) 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.
- (8) Zacharias, M. and Weigand, R., A comparative study of Ge nanocrystals in Si_xGe_yO_z alloys and SiO_x/GeO_y multilayers, J. Appl. Phys., vol. 81, p.2384, 1997.
- (9) 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.
- (10) Takagahara M., Takeda, K., Theory of quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials, Physical Review B. Volume 46 number 23, 1992.

- (11) Melnikov, D.V., Chelikowsky, J.R., Ab Initio Absorption Spectra of germanium Nanocrystals, *Solid State Commun.* 127, 361, 2003.
- (12) 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.
- (13) 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
- (14) Böer, K. W., *Survey of Semiconductor Physics*, Van Nostrand Reinhold, NY, 1990.
- (15) Maeda, Y., Visible Photoluminescence from Nanocrystallite Ge Embedded in A Glassy SiO₂ Matrix: Evidence in Support of the Quantum Confinement Mechanism, *Phys. Rev. B* vol. 51, pp. 1658, 1995.
- (16) Oxtoby, D. W., Nucleation of First-Order Phase Transitions, *Acc. Chem. Res.*, 31 (2), pp., 91–97, 1998.
- (17) 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 SiO₂, *Materials Science and Engineering B* Vol. 69-70, Pages 380-385, 2000.
- (18) Baron, T., Pelissier, B., Perniola, L., Mazen, F., Hartmann, J. M. and Rolland, G., Chemical vapor deposition of Ge nanocrystals on SiO₂, *Applied Physic Letters* Vol 83, Number 7, 2003.
- (19) Niquet, Y. M., Allan, G., Delerue, C. and Lannoo, M., Quantum confinement in germanium nanocrystals, *Applied Physic Letters*, Vol 77, Number 8, 2000.
- (20) 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.
- (21) 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.
- (22) 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.

- (23) Kanoun, M., Busseret, 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.
- (24) 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 SiO₂ films containing Ge nanocrystals produced by ion implantation and annealing *Applied Physics Letters*, 88, 071916, 2006.
- (25) 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.
- (26) Lenzlinger, M., Snow E. H., Fowler Nordheim Tunneling into Thermally Grown SiO₂, *Journal Of Applied Physics*, Vol. 40, 1, pp. 278-283, 1969.
- (27) 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.
- (28) Gerling, M. and Dietrich B., *Semicond. Science Technology*, Raman scattering in strained Si_{1-x}Ge_x layers under hydrostatic pressure, 16, 614-618, 2001.
- (29) 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.
- (30) 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.
- (31) Robinson, J. and Holbrook, K. A., *Collisionless Multiphoton Dissociation of SF₆: A Statistical Thermodynamic Process Unimolecular Reactions*. New York: Wiley Interscience, 1972.
- (32) 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.
- (33) Ferraro, J.R., Nakamoto, K., *Introductory Raman Spectroscopy*, Academic Press, San Diego, 1995.
- (34) Loader, J., *Basic Laser Raman Spectroscopy*, Heyden & Son, London, 1970.

- (35) Straughan, B. P. and Walker, S., Spectroscopy, Chapman and Hill, London, Vol. 2, 198, pp. 225-258, 1962.
- (36) Long, D., Raman Spectroscopy, McGraw-Hill, New York, 1971.
- (37) James, I. D. Jr. and Crouch, S. R., Petrochemical Analysis, Upper Saddle River: Prentice-Hall, 1988.
- (38) Skoog, D. A., Holler, F. J. and Nieman, T. A., Principles of Instrumental Analysis. Philadelphia, Harcourt, 1998.
- (39) Langford, J. I. and Wilson, A. J. C., J. Appl. Cryst., 11, 102, 1978.
- (40) Sanchez-Bajo, F. and Cumbreira, F. L., J. Appl. Cryst., 30, 427, 1997.
- (41) Langford, J. I. and Wilson, A. J. C., Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size, J. Appl. Cryst. 11, pp. 102-113, 1978.
- (42) Busca, G., Lorenzelli, V., Baraton, M.I., Quintard, P. and Marchand, R., FT-IR characterization of silicon nitride Si_3N_4 and silicon oxynitride Si_2ON_2 surfaces, Journal of Molecular Structure vol. 143, 1-2, pp. 525-528, 2004.
- (43) Tu, C.-H., Changa, T.-C., Liu, P.-T., Liu, H.-C., Sze, S. M., Chang, C.-Y., Improved memory window for Ge nanocrystals embedded in SiON layer, Applied Physics Letters, 89, 162105, 2006.