

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI
DOKTORA TEZİ

PECVD TEKNİĞİ İLE BÜYÜTÜLMÜŞ İNCE FİMLERDE OLUŞAN Si, Ge ve
SiGe NANOKRİSTALLERİN GEÇİRGEN ELEKTRON MIKROSKOBU
(TEM), RAMAN, FOTOIŞIMA VE ESR SPEKTROSKOPİSİ TEKNİKLERİ İLE
İNCELENMESİ

Bünyamin ŞAHİN

ARALIK 2010

Fizik Anabilim Dalında Bünyamin ŞAHİN tarafından hazırlanan PECVD TEKNİĞİ İLE BÜYÜTÜLMÜŞ İNCE FİLMLERDE OLUŞAN Si, Ge ve SiGe NANOKRİSTALLERİN GEÇİRGEN ELEKTRON MIKROSKOBU (TEM), RAMAN, FOTOİŞİMA VE ESR SPEKTROSKOPİSİ TEKNİKLERİ İLE İNCELENMESİ adlı Doktora Tezinin Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

.../12/2010

Prof. Dr. İhsan ULUER

Anabilim Dalı Başkanı

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

Prof. Dr. Sedat AĞAN

Danışman

Jüri Üyeleri

Başkan	: Prof. Dr. Ali GENCER	_____
Üye (Danışman)	: Prof. Dr. Sedat AĞAN	_____
Üye	: Prof. Dr. Saffet NEZİR	_____
Üye	: Doç. Dr. Erdem Kamil YILDIRIM	_____
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Erdem YAŞAR	_____

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

Prof. Dr. İhsan ULUER

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

PECVD TEKNİĞİ İLE BÜYÜTÜLMÜŞ İNCE FİMLERDE OLUŞAN Si, Ge ve SiGe NANOKRİSTALLERİN GEÇİRGEN ELEKTRON MIKROSKOBU (TEM), RAMAN, FOTOİŞİMA VE ESR SPEKTROSKOPİSİ TEKNİKLERİ İLE İNCELENMESİ

ŞAHİN, Bünyamin

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı, Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Sedat AĞAN

Aralık 2010, 107 sayfa

Bu çalışmada, güncel teknolojik uygulamalarda bir çok araştırmacının dikkatlerini üzerine çekmeyi başaran nano boyutlarda malzeme üretimi amaçlandı. Bu doğrultuda, Plazma Destekli Kimyasal Buharlaştırma Tekniği (PECVD) yardımı ile ince filmler büyütüldü. Büyütülen bu filmler daha sonra nanokristallerin oluşabilmesi için farklı sürelerde ısı tavlama işlemine tabi tutuldu. SiO₂ film içerisinde tavlama sonucu oluşan Si, Ge ve SiGe alaşımlı nanokristallerinin boyut ve boyut dağılımına ilişkin yapısal özellikleri TEM ve Raman spektroskopi teknikleri yardımıyla incelendi. Ge nanokristal içeren silisyum oksit (SiO₂) ince filmler GeH₄, SiH₄ ve N₂O gazlarının farklı akış oranları kullanılarak plazma ortamında büyütüldü. Raman spektroskopisi yardımı ile farklı gaz akış oranlarında büyütülmüş filmlerde ve farklı sürelerdeki tavlamalarda Ge nanokristallerin oluşturulabileceği görüldü. Oluşturulan bu nanokristallerin boyutlarının gaz akış oranı ile tavlama süresine bağlı olduğu çalışmada gösterildi. Ayrıca SiO₂ film içerisinde tavlama sonucu oluşan nanokristallerinin optiksel özelliklerine ilişkin olarak fotoışım ölçümleri alındı. Aynı zamanda bu numunelerdeki yapı kusurlarının varlığını tespit etmek amacıyla γ -ışınları yardımıyla numunelerin Elektron Spin Rezonans (ESR) ölçümleri yardımıyla nanokristaller içindeki kırık

bantlar ve kusurlar ile g-değerlerinin ölçülmesi sonucu kusur merkezlerinin yoğunluğu belirlendi. Elde edilen tüm bu sonuçlar literatürle karşılaştırıldı ve uyum içerisinde olduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler : Si ve Ge Nanokristal, Kuantum nokta yapı, PECVD, ESR, TEM, Fotoışık, Raman Spektroskopisi, Silisyum oksit

ABSTRACT

TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY (TEM), RAMAN,
PHOTOLUMINESCENCE AND ELECTRON SPIN RESONANCE
CHARACTERIZATION OF Si, Ge AND SiGe
NANOCRYSTALS IN THIN FILMS SYNTHESIZED BY PLASMA
ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

SAHİN, Bunyamin

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics, Ph. D. Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Sedat AGAN

December 2010, 107 pages

In this study, we have proposed to produce nano size materials which are promised for technological applications by many scientists. In this aim, thin films have been grown using by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD). After that, grown these films have been annealed to form nanocrystals inside the matrix for different temperature ranges. Due to annealing processes Si, Ge, SiGe nanocrystals in SiO₂ matrix size and size distributions have been investigated using by Transmission Electron Microscopy (TEM) and Raman Spectroscopy. SiO₂ thin films with Ge nanocrystals have been grown GeH₄, SiH₄ and N₂O gases different flow rates using plasma chamber. Ge nanocrystals formations have been observed depends on annealing time and various gas flow rates by Raman Spectroscopy. The results show that nanocrystals sizes depends on annealing time, temperature and flow rates, clearly. Moreover, optical properties have been searched for these nanocrystals using by Photoluminescence (PL). At the same time, defects, in these samples have been obtained from Electron Spin Resonance (ESR) spectroscopy using γ -

ray broken bands and defects with g-parameters measurements inside the nanocrystals defect centers intensity were determined. The results were presented in these thesis, have been showed good agreement with literature.

Key Words: Si and Ge nanocrystals, Qunatum dot, PECVD, ESR, TEM, Photoluminescence, Raman Spectroscopy, Silicon oxide

TEŞEKKÜR

Bu tez alıőmasını gerekleŐtirebilmem için gerekli imkanları oluŐturarak her zaman destek ve anlayıŐını benden esirgemeyen, bilimsel olgunluğa eriŐebilmem için bilgi ve deneyimlerini benimle paylaŐan kıymetli hocam Prof. Dr. Sedat AĞAN bey'e; ince filmlerin bÜyütölmesi ve optik analizlerinde yardımcı olan Bilkent Üniversitesi İleri Araştırma Laboratuvarından Prof. Dr. Atilla AYDINLI'ya, yine çalıŐmalarım esnasında gösterdikleri ilgi ve yardımlarından ötürü başta Sayın Prof. Dr. Saffet Nezir ve Prof. Dr. Ali GENCER Bey olmak üzere tüm bölüm hocalarımıza; ESR spektroskopisi ölçümleri esnasında verdiği destekten ötürü Sayın Yrd. Doç. Dr. Biray AŞIK'a; bu güne değin her zaman yanımda olup maddi ve manevi bana destek veren eŐim ve aileme çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
SİMGELER DİZİNİ	xiv
KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Düşük Boyutlu Yapılar.....	7
2. MATERYAL VE YÖNTEM	10
2.1. Giriş.....	10
2.2. Ge ve Si Kuantum Noktaları.....	11
2.3. SiO ₂ Matris İçerisinde Si ve Ge Nanokristallerin Elde edilmesi.....	15
2.4. Ge Kuantum Noktalarının Oluşumu.....	17
2.5. Nanokristal Oluşum Teorileri.....	18
2.5.1. Klasik Çekirdeklenme (Nucleation) Teorisi.....	19
2.5.2. Ostwald Topaklanması.....	20
2.6. Plazma Destekli Kimyasal Buharlaştırma (PECVD) Yöntemi.....	22
2.7. Tavlama Fırını.....	25
2.7.1. Deneysel Düzenek.....	26
2.7.1.1. Azot Fırını.....	26
2.7.1.2. Vakum Fırını.....	28
2.8. Tem Numunesi Hazırlama.....	29
2.8.1. Yapıştırma ve Zımparalama İşlemleri.....	29
2.8.2. İyon Bombardımanı İle Numune Hazırlama.....	30
2.9. Geçirgen Elektron Mikroskobu (TEM).....	32
2.10. Spektroskopik Yöntemler.....	38
2.10.1. Raman Spektroskopisi.....	39
2.10.1.1. Raman Spektroskopisi Deney Düzeneği.....	42

2.10.1.2. Monokromatör.....	42
2.10.2. Fotoşıma Spektroskopisi.....	44
2.10.2.1. Fotoşıma Spektroskopisinin Uygulamaları.....	44
2.10.2.2. Yarıiletken Malzemelerde Bant Geçişleri.....	45
2.10.2.3. Fotoşıma Deney Düzeneği.....	48
2.10.2.4. Kızıl Ötesi Fotoşıma.....	48
2.10.3. Elektron Spin Resonans (ESR) Spektroskopisi.....	49
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	57
3.1. Giriş.....	57
3.2. PECVD Tekniği İle Film Hazırlama.....	57
3.3. TEM Sonuçları.....	58
3.4. Raman Spektroskopisi Sonuçları.....	72
3.5. Fotoşıma Spektroskopisi Sonuçları.....	79
3.6. Elektron Spin Resonans (ESR) Spektroskopisi Sonuçları.....	82
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	89
KAYNAKLAR.....	93
ÖZGEÇMİŞ.....	106

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Bazı yarıiletken malzemeler için hesaplanmış eksiton Bohr yarıçapı ve yasak enerji aralığının yaklaşık değerleri.....	14
2.2. Jobin Yvon (JY) U1000 marka monokromatörün teknik özellikleri.....	43
3.1. Nanokristallerin oluşturulduğu numunelerin isim ve hazırlanma koşulları.....	58

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Farklı boyutlardaki CdSe (kadmiyum-selenyum) nano parçacıkların yaptığı ışımalar.....	2
1.2. Nanokristal boyutundaki değişime bağlı olarak ışımaya dalga boyundaki değişim.	3
1.3. Nanokristal kompozisyonundaki değişime bağlı olarak ışımaya dalga boyundaki değişim.....	4
1.4. Değişik boyutlardaki sistemler için seviye yoğunluğu: (a) Hacim, (b) Kuantum kuyuları, (c) Kuantum telleri, (d) Kuantum noktaları (Nanokristal).....	8
2.1. Yarıiletkenlerde bant geçişleri a) Direkt bant geçişi b) Dolaylı bant geçişi diyagramları.....	11
2.2. Yarıiletken malzemelerde enerji bant diyagramının a) Hacimsel yapıdaki yarıiletken malzeme b) Nanokristal boyutundaki yarıiletken malzemeler için gösterimi.....	12
2.3. Ge ve Si kuantum noktalarında nanokristal çapına bağlı eksiton enerjisini değişimi.....	13
2.4. Silisyum alttaş üzerinde, silikon dioksit (SiO ₂) matrisi içerisine yerleştirilerek elde edilen yarıiletken nanokristaller.....	16
2.5. Yazma ve programlama zamanının nanokristal boyutuna bağlı değişimi.....	18
2.6. Sistemin toplam serbest enerjisinin nanokristalin yarıçapına bağlı değişimi.....	20
2.7. Küçük kristallerin yüzey alanının hacmine oranı büyüklerinkine göre daha fazladır.....	21
2.8. Plazma Destekli Kimyasal Buharlaştırma (PECVD) sisteminin temsili gösterimi.....	23
2.9. a) Alttaş üzerine SiO ₂ in büyütülmesi b) Oluşan iki katlı yapının üzerine yeniden SiO ₂ içerisinde germanyum nanokristallerin büyütülmesi.....	24

2.10.	İnce filmlerin PECVD yöntemi ile büyütülmesinden sonra tavlama işlemi için kullanılan azot fırınının şematik gösterimi.....	27
2.11.	Tavlama fırını sıcaklığının 1350 °C ye ayarlandıktan sonra fırın içerisinde mesafeye bağlı elde edilen sıcaklık grafiği.....	28
2.12.	İnce filmlerin PECVD yöntemi ile büyütülmesinden sonra tavlama işlemi için kullanılan Vakum fırınının ayrıntılı şeması....	29
2.13.	İyon değirmeninde delinmek üzere bakır pula yapıştırılarak hazırlanmış ve daha sonra delinmiş 2 adet numunenin temsili resmi.....	30
2.14.	TEM numunelerinin hazırlanmasında kullanılan Fischione 1010 model iyon değirmeninin resmi.....	31
2.15.	TEM numunelerinin hazırlanmasında kullanılan küçük açılı iyon değirmeninin şematik gösterimi.....	32
2.16.	Geçirgen Elektron Mikroskopunda görüntü numuneden geçen elektronlarla oluşmaktadır.....	34
2.17.	Geçirgen Elektron Mikroskopunun (TEM) genel görünümü.....	35
2.18.	Geçirgen Elektron Mikroskopunun (TEM) içyapısının ayrıntılı gösterimi	36
2.19.	Gelen ışıkla malzemenin etkileşmesine bağlı olarak elde edilen Raman saçılması olayının temsili gösterimi.....	40
2.20.	Nanokristal boyutuna bağlı olarak Raman şiddet ve kaymasındaki değişim.....	41
2.21.	Raman spektroskopisi ölçüm işlemlerinin gerçekleştirildiği deneysel düzeneğin şematik gösterimi	42
2.22.	Optiksel ölçüm işlemlerinde kullanılan Monokromatörün şematik gösterimi.....	43
2.23.	a) Yarıiletken malzemede temel soğurma şeması b) Yarıiletken malzemede temel soğurma spektrumu.....	46
2.24.	Malzemelerde meydana gelen Eksitonik etkinin şematik gösterimi...	47
2.25.	Optiksel ölçümlerde kullanılan kızılötesi fotoışın deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	49
2.26.	Elektromagnetik spektrumun genel görünümü.....	51

2.27.	Spin kuantum sayısı $S=1/2$ olan bir sistemde spinlerin manyetik alandaki yönelimine karşılık gelen enerji düzeyleri.....	53
2.28.	Elde edilen bir ESR Spektrumunda parametrelerin gösterimi.....	54
2.29.	Tek çizgili bir ESR spektrumunun karakteristik özellikleri: Soğurma ve birinci türev.....	56
3.1.	900 °C de t=30 dakika süreyle tavllanmış 60 sccm Ge katkılı A1 numunesi için 10 nm ölçeğinde elde edilen TEM görüntüsü.....	59
3.2.	900 °C de t=30 dakika süreyle tavllanmış 60 sccm Ge katkılı A1 numunesi için farklı bir bölge elde edilen TEM görüntüsü.....	59
3.3.	900 °C de t=30 dakika süreyle tavllanmış 60 sccm Ge katkılı A1 numunesi için 100 nm ölçeğinde elde edilen TEM görüntüsü.....	60
3.4.	900 °C de t=60 dakika süreyle tavllanmış 60 sccm Ge katkılı A2 numunesi için 5 nm ölçeğinde elde edilen TEM görüntüsü.....	61
3.5.	900 °C de t=60 dakika süreyle tavllanmış 60 sccm Ge katkılı A2 numunesi için 10 nm ölçeğinde elde edilen TEM görüntüsü.....	61
3.6.	900 °C de t=60 dakika süreyle tavllanmış 60 sccm Ge katkılı A2 numunesi için 2 nm ölçeğinde elde edilen TEM görüntüsü.....	62
3.7.	900 °C de t=30 dakika süreyle tavllanmış 90 sccm Ge katkılı A3 numunesi için TEM görüntüsü.....	63
3.8.	900 °C de t=30 dakika süreyle tavllanmış 90 sccm Ge katkılı A3 numunesi için 10 nm ölçeğinde elde edilen TEM görüntüsü.....	63
3.9.	900 °C de t=15 dakika süreyle tavllanmış 60 sccm Ge katkılı B1 numunesi için 5 nm ölçeğinde elde edilen TEM görüntüsü.....	64
3.10.	900 °C de t=15 dakika süreyle tavllanmış 60 sccm Ge katkılı B1 numunesi için 2 nm ölçeğinde elde edilen TEM görüntüsü.....	65
3.11.	900 °C de t=30 dakika süreyle tavllanmış 60 sccm Ge katkılı B2 numunesi için 5 nm ölçeğinde elde edilen TEM görüntüsü.....	66
3.12.	900 °C de t=30 dakika süreyle tavllanmış 60 sccm Ge katkılı B2 numunesi için 2 nm ölçeğinde elde edilen TEM görüntüsü.....	66
3.13.	900 °C de t=60 dakika süreyle tavllanmış 60 sccm Ge katkılı B3 numunesi için 2 nm ölçeğinde elde edilen TEM görüntüsü.....	67
3.14.	900 °C de t=60 dakika süreyle tavllanmış 60 sccm Ge katkılı B3 numunesi için 10 nm ölçeğinde elde edilen TEM görüntüsü.....	68

3.15.	900 °C de t=60 dakika süreyle tavllanmış 90 sccm Ge katkılı B4 numunesi için 5 nm ölçeğinde elde edilen TEM görüntüsü.....	69
3.16.	900 °C de t=60 dakika süreyle tavllanmış 90 sccm Ge katkılı B4 numunesi için 2 nm ölçeğinde elde edilen TEM görüntüsü.....	69
3.17.	Sıcaklıkla nanokristal boyutu, ara yüzey hallerinin yoğunluğu ve kristalleşme oranı arasındaki ilişki.....	70
3.18.	SiO ₂ içerisinde oluşturulan nanokristallerin sayısının altaşa olan uzaklığı a) Küçük nanokristaller b) Büyük nanokristaller	71
3.19.	60 sccm GeH ₄ ve 200 sccm SiH ₄ gaz akış oranları kullanılarak oluşturulan SiO ₂ : Ge filmlerde. T=900 °C sıcaklık ve t=15 dakika süreli tavlama elde edilen numune için Raman spektroskopisi.....	73
3.20.	60 sccm GeH ₄ ve 250 sccm SiH ₄ gaz akış oranları kullanılarak oluşturulan SiO ₂ : Ge filmlerde. T=900 °C sıcaklık ve t=15 dakika süreli tavlama elde edilen numune için Raman spektroskopisi.....	74
3.21.	Şekil 3.19 ve Şekil 3.20 deki aynı sıcaklık değerinde fakat farklı gaz akış oranlarında büyütülen örneklerin Si-Ge alaşım piklerinin Raman spektroskopisi.....	75
3.22.	60 sccm GeH ₄ ve 250 sccm SiH ₄ gaz akış oranları kullanılarak oluşturulan SiO ₂ :Ge filmlerde. T=900 °C sıcaklık ve t=30 dakika süreli tavlama elde edilen numune için Raman spektroskopisi.....	76
3.23.	60 sccm GeH ₄ ve 250 sccm SiH ₄ gaz akış oranları kullanılarak oluşturulan SiO ₂ : Ge filmlerde. T=900 °C sıcaklık ve t=60 dakika süreli tavlama elde edilen numune için Raman spektroskopisi.....	77
3.24.	Aynı miktarlarda gaz akış oranlarında büyütülen ancak T=900 °C sıcaklıkta farklı tavlama sürelerinde tavlanan (t=15, t=30, t=60 dak) numunelerin Raman spektroskopisi sonuçları.....	78
3.25.	Hacimli bir yapı ve kuantum nokta yapılarıdaki geçişlerin şematik gösterimi.....	79
3.26.	Kuantum nokta yapıda farklı durumların varlığındaki elektron deşik geçişlerinin sembolik gösterimleri.....	80
3.27.	950 °C sıcaklık değerinde 40, 60 ve 120 dakika sürelerde tavlana hazırlanan SiO ₂ :Ge film için düşük sıcaklık değerinde (14 K) elde edilen fotoişma spektroskopisi.....	81

- 3.28. ESR ölçüm işlemlerinde kullanılan Elektron Spin Rezonans spektrometresinin blok diyagramı.....84
- 3.29. Aynı miktarlardaki 250 sccm SiH₄ ve 90 sccm GeH₄ gaz akış oranlarında büyütülen ancak farklı sürelerde (t=15 ve t=60 dakika) tavlama işlemine tabi tutulan numunelerin γ -ışınlarıyla ışınlanması sonucu elde edilen ESR spektrum şiddetleri.....85
- 3.30. Eşit süreli tavlama (t=15 dakika) işlemine tabi tutulan ve aynı miktardaki 90 sccm GeH₄ gazı akış oranlarında fakat farklı SiH₄ akış oranlarında elde edilen numunelerin γ -ışınlarıyla ışınlanması sonucu elde edilen ESR spektrum şiddetleri.....86
- 3.31. Eşit süreli tavlama (t=60 dakika) işlemine tabi tutulan ve aynı miktardaki 90 sccm GeH₄ gazı akış oranlarında fakat farklı SiH₄ akış oranlarında elde edilen numunelerin γ -ışınlarıyla ışınlanması sonucu elde edilen ESR spektrum şiddetleri.....87

SİMGELER DİZİNİ

E_g	Yasak enerji aralığı
g	Spektroskopik yarıлма çarpanı
β	Bohr magnetonu
h	Planck Sabiti
λ	Dalga boyu
P	Momentum
c	Işık hızı

KISALTMALAR DİZİNİ

PECVD	Plazma Destekli Kimyasal Buharlaştırma
TEM	Geçirgen Elektron Mikroskobu
ESR	Elektron Spin Rezonans
FL	Fotoışırma
MD	Mikrodalga

1. GİRİŞ

Nanoteknolojinin birçok alanda yaygın olarak kullanıldığı bilinmektedir. Bu alanlardan biri de yarıiletken kuantum nokta yapılarıdır ve bununla ilgili birçok araştırma alanları söz konusudur. Bu yarıiletken kuantum yapıların morfolojik karakteri ve yapısı ile ilgili çalışmalardan elde edilen bulgular, elektronik ve optik malzemelerin tasarımında büyük önem arz etmektedir. Germanyum nanokristaller optiksel ve elektronik özelliklerinden dolayı kuantum bilgisayarları, taransistörler, ışık yayıcılar ve foto detektörlerin üretimi gibi geniş çapta bir uygulama alanına sahiptirler (1-4).

20. yüzyıl; transistorün icadıyla yarıiletken cihazların hızla gelişiminin gözlemlendiği bir yüz yıldır. Teknolojideki son gelişmeler nanometrik ölçekte kuantum kuyuları (iki boyutlu), kuantum telleri (tek boyutlu) ve kuantum noktaları (sıfır boyutlu) yapılarının oluşumunu mümkün kılmaktadır. Kuantum kuyuları, daha yüksek iletim bandı enerjisine sahip, daha büyük bant aralıklı ince yapılarıdır. Kullanılan iki yarıiletken malzemenin enerjileri arasındaki fark, elektronu bu ince tabakaya bağlar. Elektronların serbest hareketlerinin tüm boyutlarda sınırlandırılması, kuantum noktaları olarak adlandırılan, sanki sıfır boyutluymuş gibi nano yapıların ortaya çıkmasını sağlamıştır. Bu tür nano ölçekli kuantum mekaniksel yapılar, farklı fiziksel özellikleri ve meydana getirdikleri deneysel ve teorik farklılıkları nedeni ile bilim dünyasında büyük bir ilgi toplamaya başlamıştır. Örneğin nano boyuttaki malzemelerin momentum, enerji ve kütle gibi özellikleri sürekli olarak değil de kesikli olarak ifade edilebilmektedir. Buna bağlı olarak elektriksel ve kimyasal davranışları ile optik özellikleri kuantumlu olarak tanımlanmaktadır.

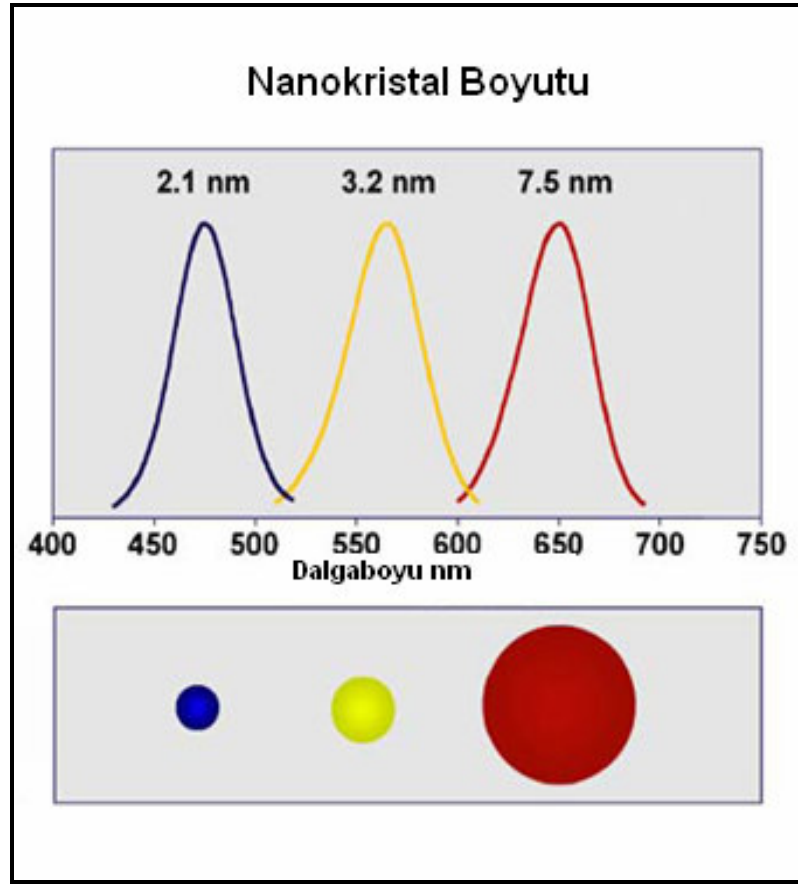
Malzemeler, kuantum etkileri nedeniyle nano boyutta mikro boyuttan farklı davranırlar. Boyutları 1-100 nm'ye inince maddenin enerjisi ve iletkenliği, geometriye ve büyüklüğe bağlı olarak değişmekte ve malzemeler olağanüstü özellikler kazanmaktadır. Örneğin, külçe şeklindeki altın başka maddelerle reaksiyona girmezken, nano boyuttaki altında bu durumun tam tersi

gözlemlenmektedir. Ya da yarıiletken bir malzeme olan silisyumdan yapılan bir telin çapı nanometre boyutlarına yaklaştığında, tel iletken bir davranış sergileyebilmektedir. Nanofotonik kristaller, periyodik bir yapı içinde ışığın yayılmasını engelleme özelliğine sahiptirler. Örneğin, bir tavus kuşunun kanatlarında yer alan renklerin temel sebebi, bu kanatları oluşturan yapılarda doğal olarak bulunan fotonik kristallerdir. Kristallerin büyüklüğünün nanometrik boyutlara indirilmesiyle hareketleri kısıtlanan serbest elektronlar nedeniyle onlarca atomdan oluşan nanokristaller, kuantum mekaniğinin beklentilerine uygun davranırlar. Tıpkı tek bir atomun enerji düzeyini sergilerler. Nano boyutta 1 nm büyüklükte altın tanesi kırmızı bir renk almaktadır. Kimyasal yöntemlerle elde edilen ve çapları 1 nm ile 70 nm arasında değişen altın nanokristallerin renkleri de büyüklüğüne bağlı olarak değişmektedir. CdSe (kadmiyum-selenyum) nano parçacıklar Şekil 1-1'de gösterildiği gibi morötesi ışıkla aydınlatıldığında, boyutlarına bağlı olarak farklı yönlerde ışımaya yaparlar.



Şekil 1.1. Farklı boyutlardaki CdSe (kadmiyum-selenyum) nano parçacıkların yaptığı ışımalar

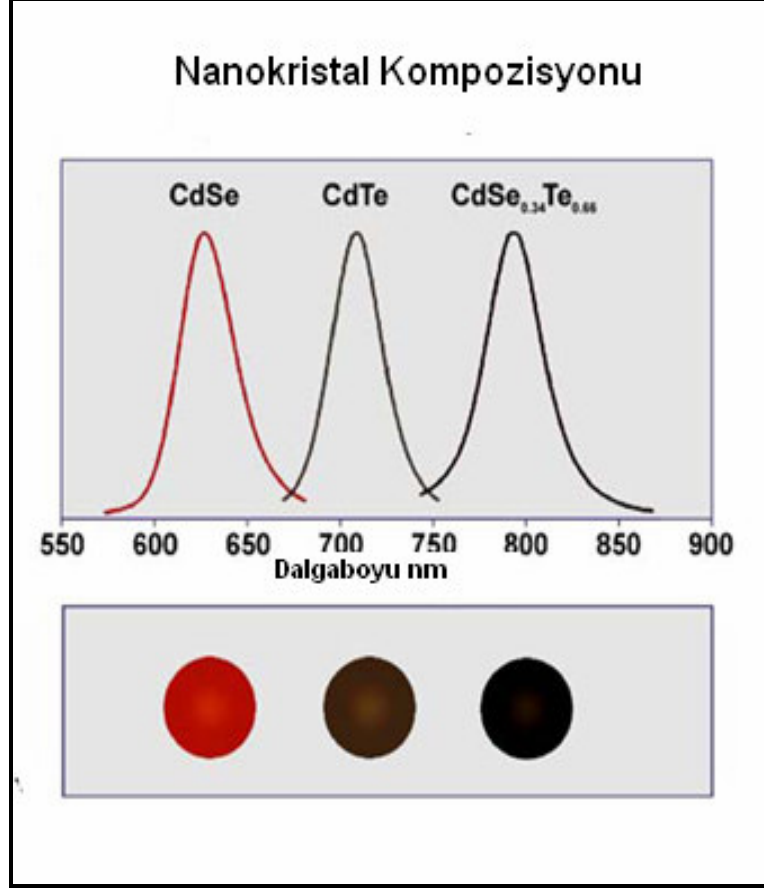
Şekil 1.1. de görüldüğü üzere aynı özelliklerde olan ancak farklı boyutlardan oluşan (kadmiyum-selenyum) kuantum nokta yapılar farklı dalga boylarında foto ışıma performansı sergilemektedir. Bu durum nanokristallerde değişen boyutla beraber enerji aralığında meydana gelen değişimin bir sonucudur. Nanokristallerin boyutundaki artışa bağlı olarak foto ışıma dalga boyunda meydana gelen değişime benzer bir sonucu Şekil 1.2. deki gibi farklı bir gösterimle de ifade etmemiz mümkündür.



Şekil 1.2. Nanokristal boyutundaki değişime bağlı olarak ışıma dalga boyundaki değişim

Oluşturulan nanokristalin boyutundaki değişimin yanı sıra bileşenlerindeki değişim de fiziksel ve optiksel özelliğinin değişmesine neden olmaktadır.

Örneğin, Şekil 1.3 de görüldüğü üzere aynı boyutlarda olmasına karşın farklı bileşenlerden oluşan nanokristaller farklı davranışlar göstermektedirler.



Şekil 1.3. Nanokristal kompozisyonundaki değişime bağlı olarak ışımada dalga boyundaki değişim.

Son yıllarda kuantum nokta yapıların üretimine ilişkin bir çok teknik geliştirilmiştir. Yarıiletken nanokristallerin morfolojik özelliklerine ilişkin bilgiler elektronik ve optoelektronik yapıların tasarımında önemli bir role sahiptir. Germanyum nano kristaller optiksel ve elektriksel özellikleri nedeni ile fotonik yapılar, fotodetektörler, ışık yayıcılar ve kuantum bilgisayarlardaki uygulanabilirlikleri nedeni ile dikkatleri üzerlerine toplamaktadır. Öte yandan kuantum nokta yapıların bellek elemanı olarak kullanılması durumunda,

bellekte tutma zamanının (retention time) kuantum nokta yapıların biçim ve büyüklüğü ile doğrudan ilişkili olduğu görülmüştür (5). Yine bellekte tutma zamanı Si ve seviyelerinin dizilimi ile de ilişkilendirilmiştir (6).

Günümüzde, SiO₂ matrisine yerleştirilen yarıiletken nanokristaller, daha iyi fotoışma (FL) performansı ve bu yapılardan hafıza depoları (flash bellek) üretebilme olanağı sağladığından tercih edilmektedir (7,8). Özellikle, Si ve Ge temelli kuantum nokta yapıların fabrikasyonundaki çalışmalar dikkat çekmektedir. Deneysel olarak yapılan çalışmalarda boyutları 2- 5 nm arasında değişen Ge nanokristallerden görünür bölgede 350 – 700 nm arasında ayarlanabilir bir ışıma elde edildiği fotoışma deneyleri ile gözlenmiştir (9,10).

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda Ge noktaların kendi kendine oluşabilen (self assembly) büyütme teknikleri ile başarılı bir şekilde oluşturulabileceği gösterilmiştir. Bu kristaller yardımı ile üretilen kızıl ötesi foto detektörler, Ge kristalinin optik yutulma katsayısı, yüksek fonon saçılması ve uzun taşıyıcı yaşam süreleri göz önüne alındığında yoğun bir ilgi toplamaktadır (11-14).

Ge nanokristal yapıların elektriksel ve optik özelliklerinin yanında elektron mikroskobu ile oluşumların incelenmesi ve bunun sonucunda da teknolojik alanlarda kullanımlarının sağlanması tezimizin başlıca hedeflerindedir. Yapılan çalışmalar ve ince film büyütme teknikleri incelendiğinde, çalışmamızda kullandığımız PECVD tekniği ile büyütülen Ge ve SiGe nanokristal oluşumlu SiO₂ matrislerinden oluşan ince filmler orijinal çalışma alanı oluşturacaktır. Ge nanokristal yapılarının 1-25 nm boyutlarında oluşması beklenmekte olup, bu yapıların hazırlanma koşullarının elektronik ve optik özelliklerine etkilerine ilişkin elde edeceğimiz bulguların teknolojik uygulamalarda yol gösterici olabilmesi çalışmamızın hedeflerindedir.

Atom ve moleküllerin yapısının incelenmesinde en çok tercih edilen yöntem spektroskopidir. Spektroskopi, maddenin elektromanyetik dalga ile

etkileşimini inceleyen bilim dalıdır. Elektromanyetik radyasyon, atom veya moleküle etki ettiğinde, enerji değişimine neden olur. Radyasyon soğurulduğunda molekülün enerji düzeyi yükselir, yayınlandığında ise molekülün enerji düzeyi alçalır.

Eğer bir malzeme elektriksel veya manyetik alan içerisine konulursa, maddenin molekül veya atomlarının uygulanan alan ile etkileşmesine bağlı olarak ortaya çıkan enerji türleri incelenebilir. Bu durum Nükleer Manyetik Rezonans spektroskopisi (NMR) ve Elektron Spin Rezonans spektroskopisi (ESR) yöntemlerinin konusuna girer (15). Madde üzerine gönderilen elektromanyetik dalga mikrodalga bölgesinde ise kullanılan tekniğin adı Elektron Spin Rezonans (ESR) veya Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) tekniğidir ve bu teknik elektron spinini konu alır.

ESR ile ilgili bir çok bilgi spin yoğunluk dağılımı ile ilgilidir. Bu sayede incelenen molekülün yapısı hakkında bilgi edinilmiş olur. ESR spektrometresi yarıiletkenlerdeki safsızlıkları, ışınlama sonucu yapıda tuzaklanan elektronları, tek molekülleri, serbest radikalleri, elektronik triplet durumları ve geçiş metal iyonlarını incelemekte kullanılmaktadır (16-19). Bu incelemeler sonucunda tek elektron dalga fonksiyonlarına, bağ yapılarına, spin dağılımlarına ilişkin bilgiler elde edilebilmektedir. ESR ile inorganik maddeler, bunların tek kristallerinde oluşan hasarlar ve tuzaklanmış radikaller de yaygın bir şekilde çalışılmaktadır (20-23).

Bu çalışmada da amaçlanan PECVD tekniği ile SiO_2 matris içerisinde oluşturulmuş Ge kuantum nokta yapıların boyut ve dağılımlarının gaz akış oranı ve tavlama zamanına bağlı değişimi incelenmektedir. Elde edilen çok katlı filmlerdeki Ge nanokristallerin oluşumu Raman Spektroskopisi yardımıyla gözlemlenmiştir. Raman Spektroskopisi, nanokristallerin boyutunun saptanmasında ve kimyasal yapıyı oluşturan bileşenlerin ayırt edilmesinde yol gösterici olabilmektedir (24). Yine aynı şekilde optik ve elektronikteki geniş uygulama alanlarından ötürü bugün birçok bilim adamının çalışma alanına giren nano yapıları malzemelerdeki kusur merkezlerinin yoğunluğu ESR tekniği yardımı ile bu çalışmada araştırılmıştır.

1.1. Düşük Boyutlu Yapılar

Bulduğumuz yüzyılda elektronik endüstrisinde maksimum performansa sahip, minimum yer kaplayan, devre elemanlarının yapımı amaçlanmaktadır. Bunun için de düşük boyutlu yapılarda geniş çaplı araştırmaların gerekliliği ön plana çıkmaktadır. 1960'lı yıllarda buhar fazlı kristal büyütme tekniklerinin geliştirilmesi ile boyutları yaklaşık 10^{-6} cm den daha küçük yapıların elde edilebilmesi olanağına kavuşulmuştur. Bu gelişmelere bağlı olarak düşük boyutlu yapı olarak nitelendirilen kuantum kuyusu, kuantum teli ve kuantum noktaları ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Bu boyutlarda kuantum etkiler devreye girmekte olup mevcut sistemler geçerliliğini kaybetmektedir.

Nano-ölçek seviyesinde malzemelerin özellikleri mikroskobik 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 (25-27).

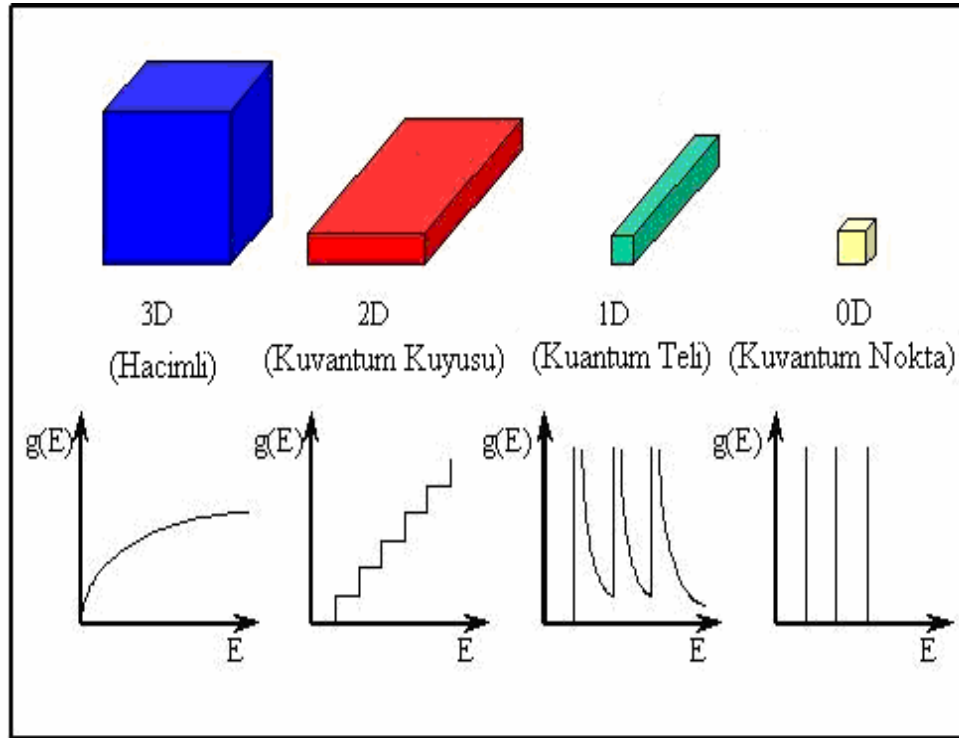
Nanokristaller, boyutları genellikle 2 – 25 nm arasında değişebilen kuantum noktalarıdır. Bu parçacıklar elemanı oldukları materyalin bir parçası olmakla birlikte azalan boyut ile birlikte gösterdikleri elektriksel ve optik özelliklerindeki değişiklikler dolayısıyla farklılık gösterirler. Bir atomda olduğu gibi, Şekil 1.4 'de görüldüğü üzere nanokristallerdeki enerji seviyeleri de elektronların hapsine bağlı olarak kuantize olmuşlardır. Nanokristallerin içindeki elektron ve deşik (hole) enerji seviyeleri kuantum noktasının çapıyla orantılıdır ve 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 (28,29).

Taşıyıcı hareketliliğinin sahip olduğu boyut sayısına bağlı olarak nano yapılar 3 gurup da incelenir.

Bunlar;

1. Kuantum kuyuları (2 Boyutlu Sistemler)
2. Kuantum telleri (1 Boyutlu Sistemler)
3. Kuantum noktaları (0 Boyutlu Sistemler)

şeklinde sınırlandırılmış yapılardır.



Şekil 1.4. Değişik boyutlardaki sistemler için seviye yoğunluğu: a) Hacim, b) Kuantum kuyusu, c) Kuantum teli, d) Kuantum nokta yapı (Nanokristal)

Şekilden de görüldüğü üzere iletkenlik bandı (E_c) ve değerlik bandı (E_v), elektronun hareketi daha fazla boyutta sınırlandırıldıkça üst üste ve gittikçe yaklaşan yan bantlara ayrılmaktadır. Düşük boyutlu yapılarda dışarıdan uygulanan bir elektrik alanının elektron dağılımında bir

polarizasyona sebep olduğu ve bununda kuantum enerji durumlarını değiştirdiği belirtilmiştir (30,31).

Kuantum kuyusunda elektron tek boyutta bir potansiyel engelin varlığında hapsedilirken diğer iki boyutta serbestçe hareket edebilir. Kuantum tellerinde ise elektron iki boyutta potansiyel engel ile sınırlandırılıp tek yönde hareket edebilmektedir. Kuantum nokta yapılar da her üç boyutta da potansiyel engelin varlığı söz konusu olduğundan elektron tamamen hareketsizdir.

Gerçekte bir kuantum nokta yapı niteliğinde olan nanokristaller yük depolama özellikleri sebebi ile hafıza elemanı olarak kullanılmaktadırlar. Nano yapılı bu bellek elemanlarının; bellekte tutma zamanı, yazma silme hızı, bilgiyi aktarma süresi bu yapıların kalitesini ortaya koyan özelliklerdendir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Giriş

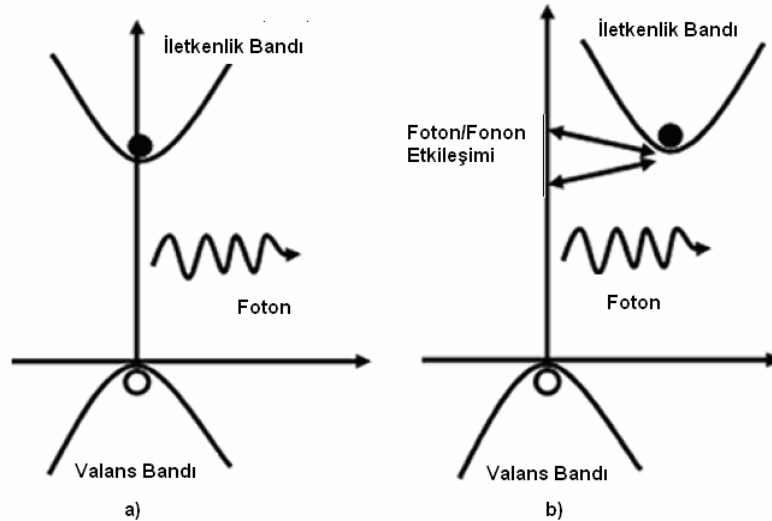
SiO₂ matris içerisinde oluşturulmuş yarıiletken nanokristallerin lüminesans ve bilgi depo edebilme özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalar geniş bir yer tutmakta ve dikkatleri üzerine çekmektedir. Bu malzemeler ileri düzeyde fotoişıma (FL) performansı sağlamaları ve hafıza elemanı olarak üretebilme imkanı sağladıkları için çok tercih edilmektedirler (32-36). Yarıiletken nanokristallerin bu özellikleri optoelektronik ve elektronik uygulamalar için kullanılabilir bir potansiyel olmalarına imkan sağlamıştır. Örneğin fotodedektörler (37), ışık yayıcılar (38), transistörler (39), fotonik uygulamalar (40), kuantum bilgisayarlar (41) ve lineer olmayan optiksel uygulamalar (42) optoelektronik ve elektronik uygulamaların başlıca kısımlarındandır. Yarıiletken nanokristallerin materyalleri depo edebilme özellikleri ve ışıma karakterleri bu yapıların boyut ve dağılımları ile ilişkilidir. Nanokristal içerisindeki elektron ve hol enerji seviyeleri bu yapıların çapları ile ilişkilendirilir. Bu kuantum nokta yapıların boyutları ne kadar küçük olursa enerji seviyeleri arasındaki farkta o kadar büyük olur. Bütün elektronik ve optik özellikler elektron seviyelerinin enerji ve yoğunluğu ile ilişkili olduğundan, kuantum nokta yapıların boyutları değiştirilerek özellikleri de değiştirilebilir. Bu nedenle etkili bir kullanım için kuantum nokta yapıların oluşum mekanizmasını iyi bir biçimde incelemek gereklidir.

Nanokristallerin elde edilmesi amacıyla birçok değişik yöntem kullanılmaktadır (43,44). Örneğin İyon Ekme, Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD), Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) ve Plazma Destekli Kimyasal Buharlaştırma (PECVD) gibi tekniklerden yararlanılmaktadır (45-49). Bu teknikler içerisinde PECVD tekniği kaplanacak malzemeyi yüksek sıcaklığa çıkarmadan kaplamaya ve yüksek büyütme sıcaklıkları altında malzemeler arasında oluşacak difüzyonlar ve benzeri sorunların en aza indirgenmesini sağlayabilme imkanları nedeni ile diğer tekniklere oranla daha dikkat çekici olduğundan çalışmamızda tercih edilmiştir.

Bu bölümde PECVD tekniği kullanılarak SiO_2 matrisi içerisindeki Ge ve GeSi yapıları nanokristallerin elde edilmesi işlemleri ele alınmış, ayrıca elektronik ve optiksel ölçümlere yönelik hazırlık aşamaları ayrıntılı olarak tartışılmıştır.

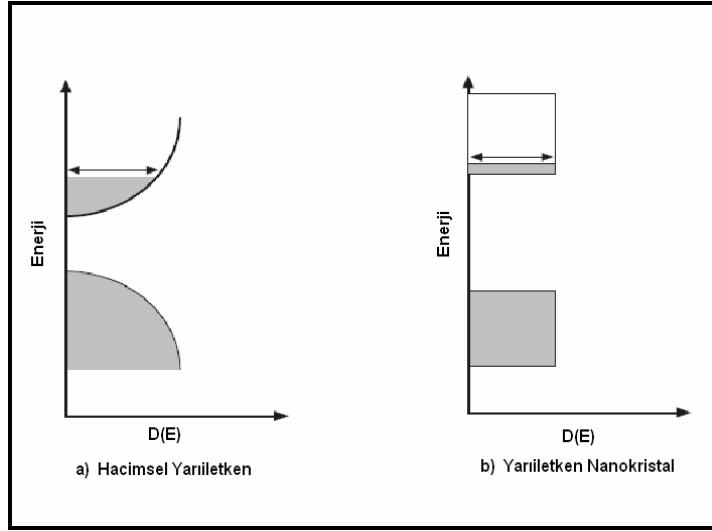
2.2. Ge ve Si Kuantum Noktaları

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.



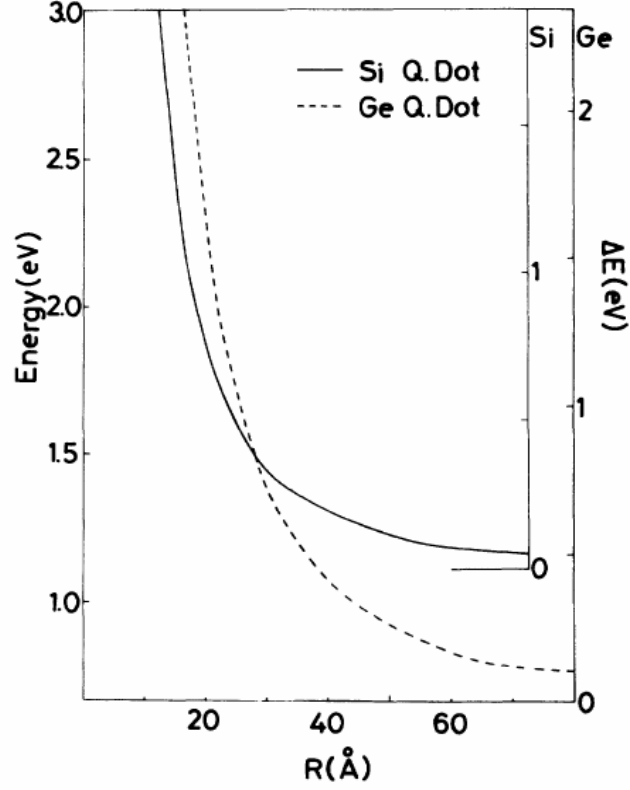
Şekil 2.1. Yarıiletkenlerde bant geçişleri a) Direkt bant geçişi b) Dolaylı bant geçişi diyagramları

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_2 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 (değişik) dalga fonksiyonları gerçek uzayda nitel olarak sınırlandırılabilir olduğundan Si içerikli kuantum nokta yapılar etkili bir ışık yayıcı olabilmektedirler.



Şekil 2.3. Ge ve Si kantum noktalarında nanokristal çapına bağlı eksiton enerjisinin değişimi (51)

Şekil 2.3. e bakıldığında nanokristal çapının artması eksiton enerjisinin azalması anlamına gelmektedir. Silisyumun yapmış olduğu ışımaya değeri görünür bölgeye kaymakta buda nanokristal boyutlardaki Si için geniş bir kullanım potansiyeli sağlamaktadır. Silisyum temelli nano yapıların görünür bölgede fotoışımaya ve elektrolüminesans yapabildikleri gözlemlenmiştir (50-52). 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

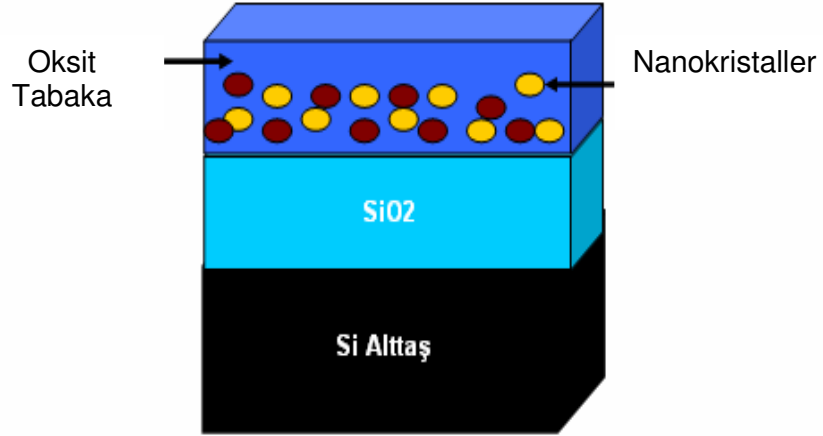
Germanyumun eksitonik Bohr yarıçapı yaklaşık 24,3 nm dir ki bu silisyum için 4,9 nm dir. Germanyum kristallerinin atomik Bohr çapının silisyum nanokristallerinden daha büyük olmasından dolayı germanyum kristali silisyum kristaline nazaran daha büyük çaplarda, daha fazla ayarlanılabilir band aralığı enerjisi 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 (53,54).

Silisyuma benzer olarak germanyumda dolaylı bant aralığı nedeni ile iyi bir ışık yayıcı değildir. Enerji verilerek valans bantdan iletim bandına 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 ayırık kabul edilir. Artık enerji seviyeleri arasında küçük ayrılıklar vardır. Bu ayırık 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 (55).

2.3. SiO₂ Matris İçerisinde Si ve Ge Nanokristallerin Elde Edilmesi

Son yıllarda yapılan çalışmalardan SiO₂ matris içerisine yerleştirilen Ge ve Si nanokristallerin bellek aygıtları olarak kullanılabileceği anlaşılmıştır (56,57). Bu tür yapıları üretmenin pek çok yolu vardır ve bu çalışmada bunlardan biri olan Plazma Destekli Kimyasal Buharlaştırma (PECVD) yöntemi kullanılmıştır. Bu teknikle nanokristaller Şekil 2.4 te görüldüğü gibi Ge ve Si iyonlarının SiO₂ matrisi ile beraber film halinde hazırlanıp daha sonra fırınlanması ile oluşturulmaktadır.



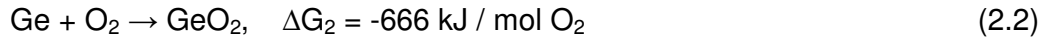
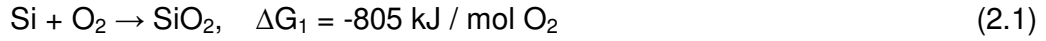
Şekil 2.4. Silisyum alttaş üzerinde, silikon dioksit (SiO_2) matrisi içerisinde yerleştirilerek elde edilen yarıiletken nanokristaller

Günümüz teknolojisi kullanılarak Si nanokristal tabanlı bellek elemanları üretilebilmektedir. Silikon oksit tabaka içerisinde oluşturulan kuantum nokta yapılı hafıza elemanları yük depo edebilme özellikleri nedeniyle geniş bir uygulama alanına sahiptirler (58-60). Bu şekilde elde edilen hafıza elemanları mevcut (fluatin gate) tabanlı hafıza elemanlarından daha küçük, daha sağlam ve daha az enerji tüketmektedir. Si ya da Ge nanokristaller silikon oksit arasında elde edilmekte olup bu nokta yapılar birbirlerinden izole olmuş durumdadırlar. Bu nedenle yer değiştirme durumları söz konusu değildir (61-63). Yine aynı şekilde SiO_2 matris içerisinde yerleştirilen Ge ve Si nanokristallerin fotoışıma yapabileceği ortaya çıkarıldıktan sonra LED yapma durumu gündeme gelmiştir. Günümüz çalışmalarında da grup IV yarıiletken nanokristallerin Elektrolüminesans (EL) yapabildikleri ve buna bağlı olarak ta LED yapımında kullanılabilirlikleri ile ilgili birçok araştırmaya konu olmaktadır. SiO_2 matris içerisinde yerleştirilen Ge nanokristallerden kızılötesi spektral bölgede geniş bir Elektrolüminesans (EL) ışınması gözlemlenmiştir (64,65). Si için ise mavi bölgede Elektrolüminesans (EL) elde edilmiştir (66).

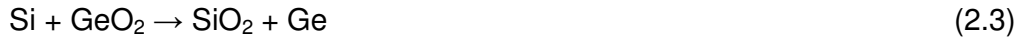
2.4. Ge Kuantum Noktalarının Oluşumu

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

SiO₂ ve GeO₂ oluşum sıcaklıkları arasındaki büyük farktan dolayı, Silisyum Germanyuma oranla daha reaktiftir (67).



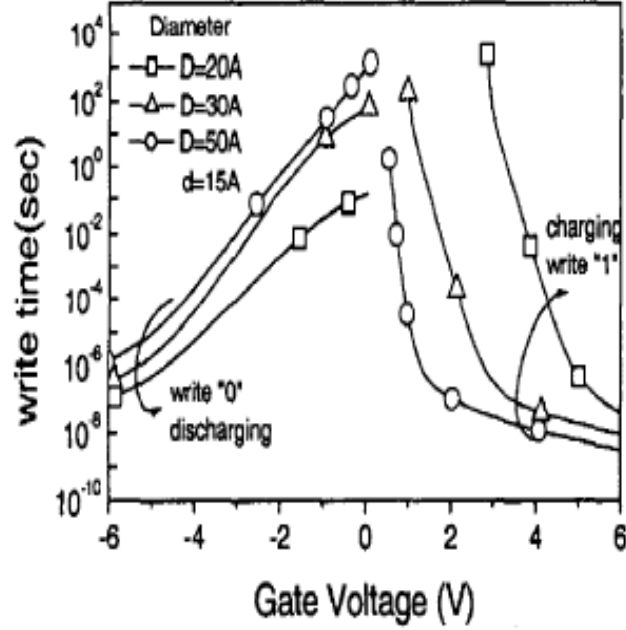
Bir SiGe filmi oksitlenebileceği atmosfere maruz kalacak olursa, Si ve Ge aynı anda SiO₂ ve GeO₂ oluşturacak şekilde oksitlenmeye başlarlar. Oluşum ısılarının farkından dolayı GeO₂, serbest Si ların olduğu yerde yeterince kararlı değildir. Böylece indirgenme reaksiyonu ile ara yüzey reaksiyonu aynı anda 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. Alttaş ile oluşan SiO₂ arasındaki ara yüzeyde Ge atomları toplanır.

Bu şekilde SiO₂ matrisi içerisinde elde edilen kuantum nokta yapılar için kuantum hapsinden söz etmek mümkün olacaktır. Kuantum noktaların büyüklükleri nano ölçekte küçüldükçe kuantum hapis enerjisi de daha önemli

bir hal alır. Farklı guruplar kuantum noktaların boyut ve geometrisine bağlı olarak yüklenme (şarj) sürelerini incelemiştirlerdir (68-70). Şekil 2.5 e bakacak olursak



Şekil 2.5. Yazma ve programlama zamanının nanokristal boyutuna bağlı değişimi (68)

Görüldüğü üzere daha büyük çaptaki nanokristaller daha küçük şarj süresine sahiptir. Tünelleme ihtimalleri daha fazla olduğundan daha az kuantum hapsi yapabilirler. Yine aynı şekilde büyük çaplı nanokristallerin şarj ettiği elektron miktarı da daha fazla olacaktır.

2.5. 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.

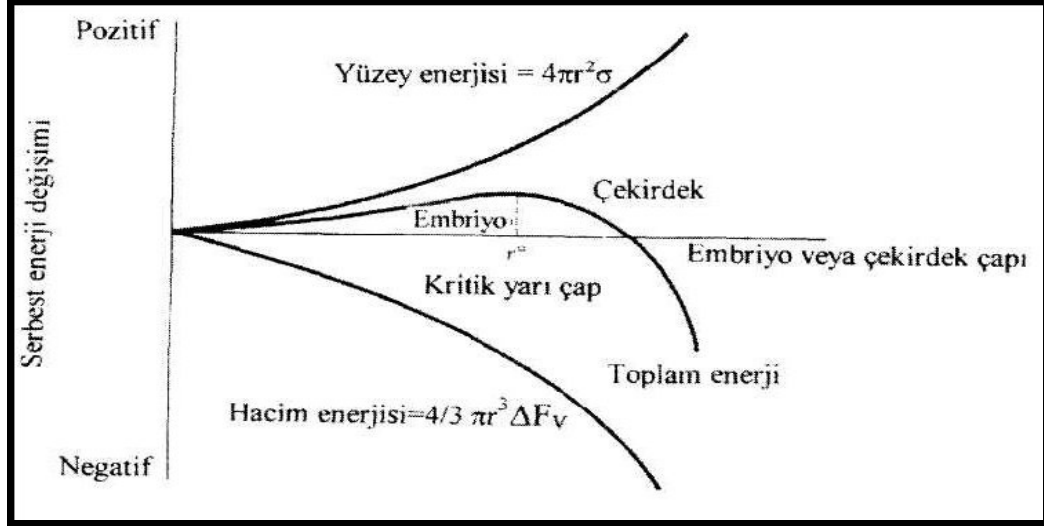
2.5.1. Klasik ekirdeklenme (Nucleation) Teorisi

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 baŐlatılırlar. Bu teori aynı zamanda, heterojen çekirdeklenme teorisi olarak da bilinmektedir ve çekirdeklendirici ile çekirdek (katılaŐan malzeme) arasındaki yüzey enerjisinin süreç içerisinde en önemli etmen olduğunu söylemektedir (71).

Nanokristal oluŐtuđunda, toplam serbest enerji değişimi, hacim serbest enerjisinde azalma ve yüzey serbest enerjisinde ise bir artış gösterir. Böylece toplam serbest enerji,

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

Olarak tanımlanır. Burada $\frac{4}{3} \pi r^3$, 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 2.6. Sistemin toplam serbest enerjisinin nanokristalin yarıçapına bağlı değişimi

Serbest enerjideki değişiklik, nanokristalin boyutuna bağlıdır (Şekil 2.6). 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 kararlıdır ve çekirdeklenme oluşmuştur. Artık çekirdek olarak adlandırılan katı parçasının büyümesi başlar. Bu nedenle, r^* kritik bir yarıçaptır ve

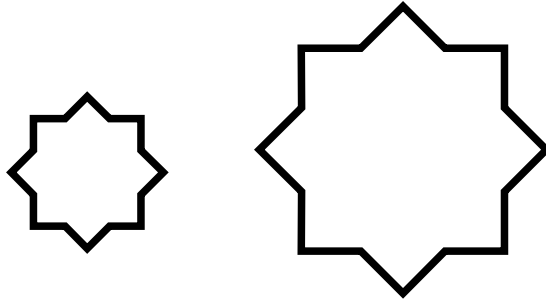
$$r^* = - 2 \sigma / \Delta F_v \quad (2.5)$$

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.

2.5.2. 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 gözükmetedir. Küçük kristallerin yüzey alanının hacmine oranı Şekil 2.7 den de görüleceği gibi büyüklerinkine göre daha büyüktür. Yüzeydeki moleküller, içerdekilere olanla 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 yutularak) daha düşük bir enerji seviyesine ulaşacaklardır. Bu olayda Ostwald Topaklanması olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 2.7. Küçük kristallerin yüzey alanının hacmine oranı büyüklerinkine göre daha fazladır

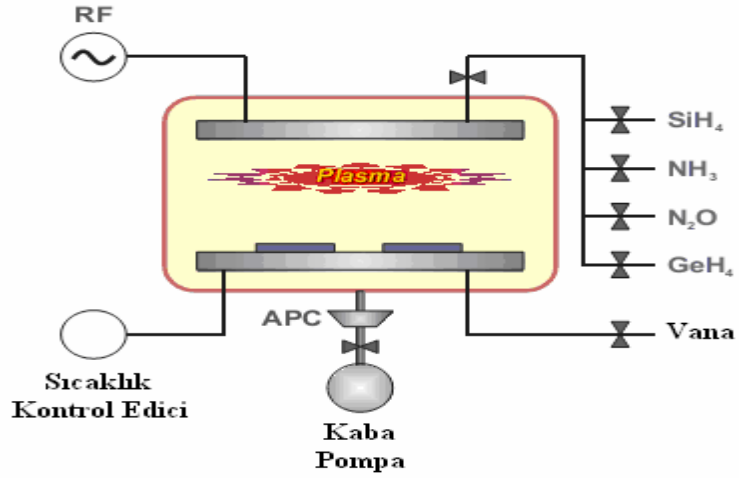
Yukarıdaki teorilere dayanarak, SiO_2 matris içerisinde yarıiletken nanokristalleri oluşturmak için gerekli şartlar oluşturulup hazırlandıktan sonra, küresel atom kümeleri termodinamik dalgalanmalara bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Eğer oluşan bir kristal r^* dan daha az yarıçapa sahipse (Şekil 2.6), kararsız olur ve atom küçülür. Buna karşın, r^* yarıçapından daha büyük olan kümeler çekirdekleşme bariyerini aşarlar ve kararlı olurlar. Bu parçacıklar fırınlanma işlemine bağlı olarak Ostwald topaklanması aracılığıyla sistemin enerjisini düşürerek gelişirler ve bu şekilde SiO_2 matrisi içerisinde yarıiletken nanokristaller oluşturulmuş olurlar (72-74).

2.6. Plazma Destekli Kimyasal Buharlaştırma (PECVD) Yöntemi

İnce film üretmek için çeşitli teknikler kullanılır. Özellikle ultra ince film hazırlamak için farklı teknikler uygulanmaktadır. Bunlar; fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) teknikleridir. Bu yöntemler içinde ince polimer film kaplamalarda en sık kullanılan CVD metodudur. CVD işleminin daha düşük sıcaklıklarda yapılabilmesine olanak tanımak amacı ile bu tekniğin plazma destekli türü olan plazma destekli kimyasal buharlaştırma (PECVD) ve Radyo frekansı (RF) yöntemleri son yıllarda üzerinde en çok durulan kaplama yöntemlerindedir. Bu tekniklerin diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü kaplanacak malzemeyi yüksek sıcaklığa çıkarmadan kaplamaya olanak sağlamasıdır. Plazma terimi, ilk defa 1929'da Langmuir tarafından iyonlarına ayrılmış bir gaz olarak tanımlanmıştır. İyonlarına ayrılmış gaz olan plazma, içerisinde iyon, elektron, uyarılmış atom, foton, nötral atom veya molekül içeren bir karışımdır. Plazma maddenin katı, sıvı ve gaz hallerinden oldukça farklılık göstermesinden dolayı maddenin dördüncü hali olarak da ifade edilir. Bu haller arasında esas fark sahip oldukları enerjidir. 8000 K'in üzerinde madde katı ve sıvı halini koruyamaz ve sıcaklığın 10.000 K'in üzerine çıkmasıyla tüm atomlar ve moleküller iyonlaşır. Aslında evrenin bilinen kısmının % 99'u plazma olarak değerlendirilir. Plazma, doğada güneş ve bazı yıldızlar içinde (gaz sıcaklığı 106-108 K), yıldırımında veya elektrik boşalmasında (gaz sıcaklığı 104-105 K) görülür.

Plazmalar genellikle, plazma türlerinin sıcaklıklarına bağlı olarak sıcaklıkları 106 - 108 K ulaşabilen 'yüksek sıcaklık plazmaları' (yıldızlar, termonükleer reaktörler), buna karşılık sıcaklıkları 106 K'nin çok aşağısında olan 'düşük sıcaklık plazmaları' diye iki temel gruba ayrılırlar. Plazma haline geçiş için, gaz halindeki maddeye enerji vermek gerekir. Gerekli olan bu enerjiyi, ısı, ışın, manyetik ve elektrik enerjisi şeklinde vermek mümkündür. Bunlardan pratikte en çok kullanılan ve en önemli olan elektrik boşalmasıyla plazma elde etmektir. Bu tür plazma için güç kaynakları doğru akım (DC), düşük frekans, radyo frekansı (RF) veya mikrodalga frekansdır (MW).

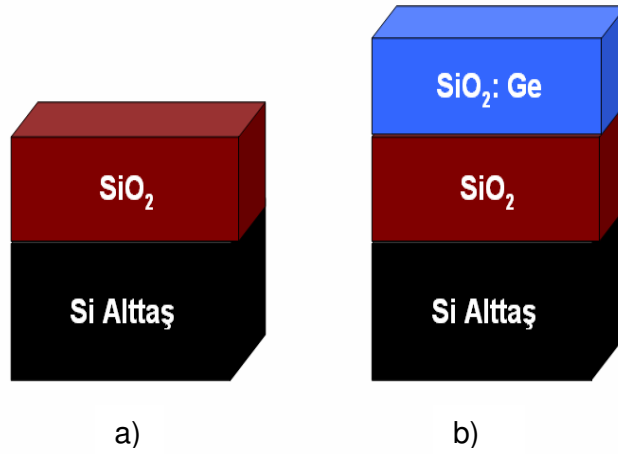
Kimyasal buhar biriktirme (CVD) tekniğinde ince film büyütme sıcaklığı 700–900 °C arasında değişirken Plazma Destekli Kimyasal Buharlaştırma (PECVD) yönteminde büyütme sıcaklığı daha düşük sıcaklıklarda, 150 – 350 °C arasında gerçekleşebilmekte ve bu yönüyle daha avantajlı olmaktadır. Yüksek büyütme sıcaklıkları altındaki uygulamalarda difüzyonlar ve benzer sorunların oluşabilmesi mümkün olmaktadır. Şekil 2.8 de görüleceği gibi Plazma Destekli Kimyasal Buharlaştırma (PECVD) sistemi ana hatlarıyla şu şekildedir.



Şekil 2.8. Plazma Destekli Kimyasal Buharlaştırma (PECVD) sisteminin temsili gösterimi

Sistem, içerisinde plazmanın elde edildiği reaktör, birbirine paralel olan disk şeklindeki 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 meydana gelmektedir. 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-katod arasına gönderilerek plazmanın sadece bu iki elektrot arasında oluşması sağlanmaktadır. Bu plazma oluşması

istenilen kaplamanın cinsine göre ortamda bulunan SiH_4 , GeH_4 , gibi gerekli bulunan gazları bileşenlerine ayırır ve alttaş üzerinde ince bir film tabakası halinde kaplanmasını sağlar. Başlangıç olarak bu teknikte tabakalar arasında 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;



Şekil 2.9. a) Alttaş üzerine SiO_2 in büyütülmesi b) Oluşan iki katlı yapının üzerine yeniden SiO_2 içerisinde germanyum nanokristallerin büyütülmesi

Şekil 2.9 da plazma ortamında Silisyum alttaş üzerine SiH_4 gazı ile beraber N_2O gazlarının beraber gönderilmesi ile elde edilen ilk SiO_2 tabakasının

oluşumunu a) da ve yine ikinci bir aşama olarak ortama GeH_4 gazının belirli bir miktarda gönderilmesine bağlı olarak da son kat SiO_2 içerisinde Germanyum nanokristallerin oluşumunu da b) de görmekteyiz.

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.

2.7. Tavlama Fırını

Plazma Destekli Kimyasal Buharlaştırma (PECVD) tekniği ile Si alttaşı üzerine büyütülen SiO_2 matrisi içerisinde oluşturulmaya çalışılan Ge nanokristallerin film büyütme işleminden hemen sona oluşması beklenemez, bu aşamada oluşan yapılar kristal değil amorf yapılardır. Ostwald kümelenme teorisine göre malzeme içerisinde bulunan farklı türdeki yapılar (SiO_2 matrisi içerisindeki Ge gibi) ancak dışarıdan bir etkileşme yardımı ile bir araya gelerek bir düzen oluşturabilirler. Bugüne kadar nanokristal oluşturma amacı için bir kaç farklı yöntem denenmiştir, bununla birlikte bu yöntemlerin birbirleri arasında artı ve eksi etkilere sahip oldukları bilinmektedir. Kristal yapılar elde etmek için başvurulan yöntemlerin başında ısı tavlama öne çıkmaktadır.

Hazırlanan örnekler fırınlama işleminde N_2 , O_2 , Ar, H_2 gibi soy gazlar ya da vakum altında tutulabilirler. Öte yandan yarıiletken nanokristallerin oluşumunun değişik fırınlama ortamları ile bağlantılı olduğu farklı çalışmalarda ortaya konmuştur.

Örneğin atmosferdeki su buharı yada oksijenin varlığı, Ge ve Si atomlarının oksitlenmesine sebep olur ve bu da Ge ve Si nanokristallerin oluşumunu

engeller. Bu nedenle, büyütülmüş filmlerin fırınlanması aşamasında Ge atomlarının oksitlenmesini engellemek için vakum altında ya da N_2 atmosferi altında fırınlama önemlidir. Yine aynı şekilde, SiO_2 matris içerisinde çok sayıda kırılmış, kopuk bağ yapılarının varlığı biliniyor olmasına rağmen, H_2 ortamında fırınlanmış örneklerde SiO_2 içerisindeki nanokristaller ve matris arasındaki yüzeyde mevcut olan bağları onarıcı bir etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir (75-77).

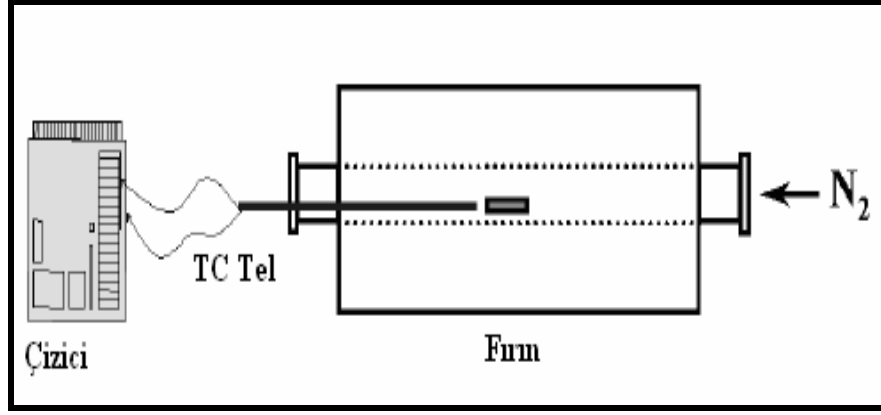
Fırınlama ortamının yanı sıra fırınlama sıcaklığının da nanokristal oluşumuna etkisi olduğu gözlemlenmiştir. Sıcaklıkla birlikte atomların film içerisindeki hareket kabiliyeti değişmekte ve hazırlanmış film koşullarına göre düşük sıcaklıklarda nanokristal oluşması ya da daha büyük nanokristallerin aynı sıcaklıkta oluşması gözlenmektedir. Bu durum, fırınlama süresi ile de ilgilidir. Örneğin, hacimli Ge ve Si sırasıyla, 938 ve 1414 °C erime sıcaklığına sahiptir. Bu değerlerin üstünde olan fırınlama sıcaklıkları matris içerisindeki Ge ve Si atomlarının hareket yeteneklerini artırmaktadır. Hacimli germanyuma göre nispeten yüksek olan erime sıcaklığıyla silisyum yüksek sıcaklıklarda fırınlandığında mesela 1000 °C sıcaklıkta SiGe alaşımının oluşmaya başlaması ile sonuçlanmaktadır (78).

2.7.1. Deneysel Düzenek

2 farklı özellikte fırınla tavlama işlemleri gerçekleştirilmiştir.

2.7.1.1. Azot Fırını

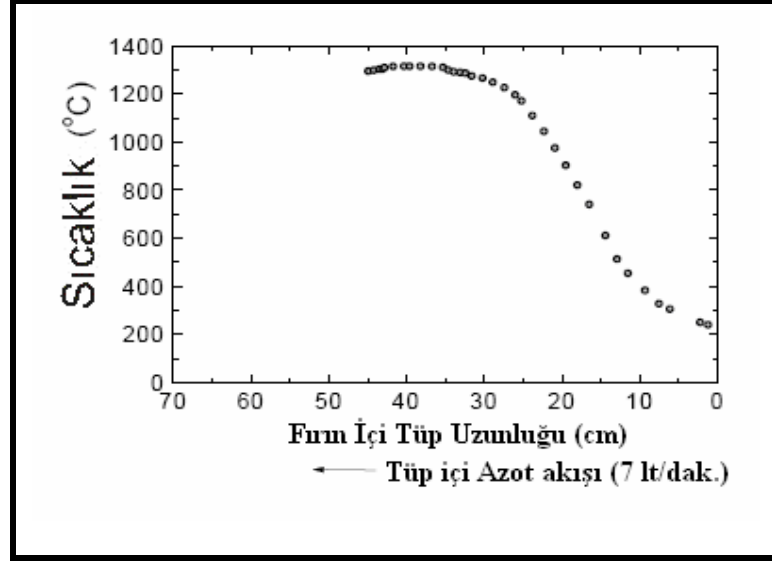
Tavlama fırını Protherm marka 110 cm uzunluğunda 5 cm çapında maksimum sıcaklığı 1350 °C sıcaklığa erişebilen içinden alumina bir borunun geçtiği düzenektir.



Şekil 2.10. İnce filmlerin PECVD yöntemi ile büyütülmesinden sonra tavlama işlemi için kullanılan azot fırınının şematik gösterimi

Tavlama esnasındaki azot gazı akış oranı 7 dak/lt olarak seçilmiştir. SiO_x : Ge örnekler bu fırın vasıtasıyla tavllanmışlardır. Örnekler fırın içersine kuvars botlar vasıtası ile yerleştirilmektedirler.

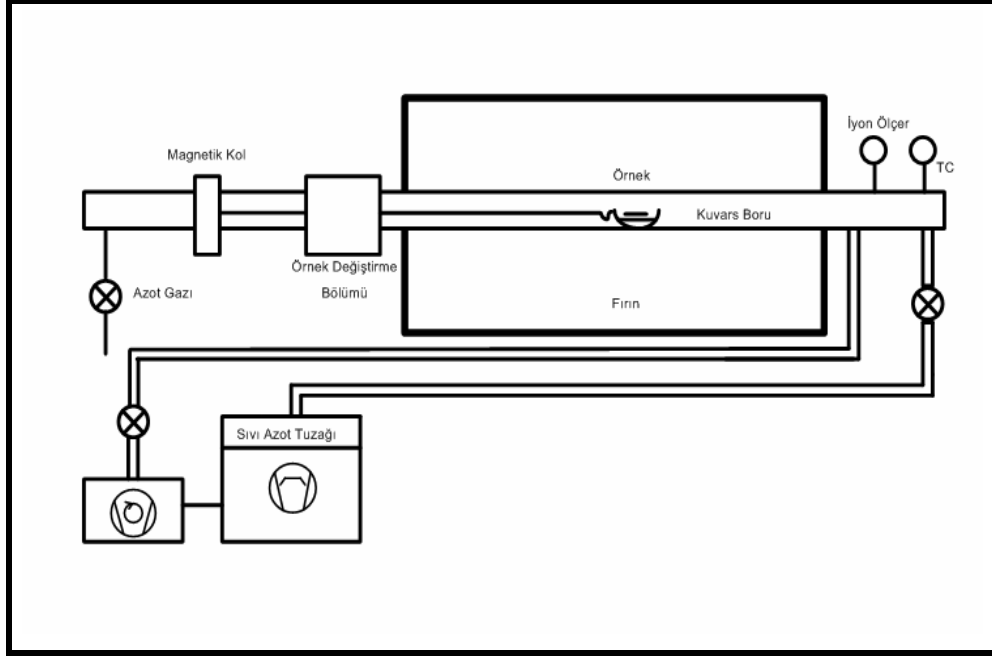
Tavlama esnasında fırın üzerinden okunan değer ile fırın içi sıcaklığını karşılaştırmak amacı ile Kromel (yaklaşık 10% krom ile nikel alaşımıdır. K tip termociftlerde alumel ile birlikte kullanılır) ve Alumel (kromel ile birlikte K tipi termociftlerde kullanılmaktadır. %5 alüminyum, mangan ve silisyum dan oluşmaktadır) tel termocift kullanıldı ve okunan akım değeri dijital bir monitör vasıtasıyla saptandı, böylelikle fırının uygun değerdeki sıcaklık noktası tespit edilerek tavlama sıcaklığının yapılan bütün tavlama için sabit olması sağlandı.



Şekil 2.11. Tavlama fırını sıcaklığının 1350 °C ye ayarlandıktan sonra fırın içerisinde mesafeye bağlı elde edilen sıcaklık grafiği

2.7.1.2. Vakum Fırını

Vakum sistemi; temel olarak döner kanatlı mekanik pompa, su soğutmalı yağlı difüzyon pompası ve sıvı azot tuzağından oluşmaktadır. Vakum fırını mevcut olarak kullanılan azot tavlama fırınının üzerindeki alumina borunun içerisinden 90 cm uzunluğunda 40 mm kalınlığında iki tane kuvars borunun geçirilip birleştirildikten sonra gerekli bağlantıları yapılması vasıtasıyla oluşturulmuştur. Çalışma basınç aralığı 10^{-4} ile 10^{-5} Torr aralığında değişmektedir.



Şekil 2.12. İnce filmlerin PECVD yöntemi ile büyütülmesinden sonra tavlanması işleminde kullanılan Vakum fırınının ayrıntılı şeması

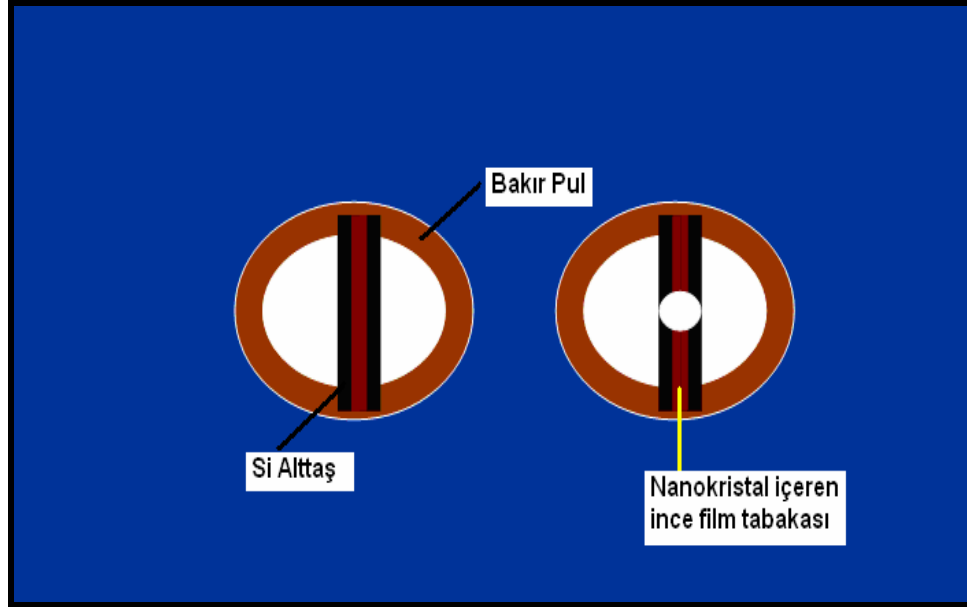
2.8. TEM Numunesi Hazırlama

Plazma Destekli Kimyasal Buharlaştırma (PECVD) yöntemiyle hazırlanan filmler daha sonra kuantum nokta yapıların elde edilmesi amacıyla fırınlama işlemine tabi tutulmuşlardır. Fırınlama işleminden sonra bu numunelerde oluşan nano yapılar ve onların boyutlarına ilişkin fikir edinebilmek amacıyla TEM de incelenmeden önce birtakım hazırlıklardan geçeceklerdir. Bu hazırlıklar 2 aşamadan oluşmaktadır.

2.8.1. Yapıştırma ve Zımparalama İşlemleri

Hazırlanmış olan numuneler milimetrik (2.1 x 0.5 mm) boyutlarda kesildikten sonra film yüzeyleri karşılıklı gelecek şekilde önce birbirlerine daha sonrada bakır pulların üzerine yapıştırılırlar. Ancak numune kalınlığı fazla olduğundan bu numunelerin İyon Bombardımanı ile delinmesi işleminin çok uzun süreler alacağı dikkate alınarak, delinme işleminden önce zımparalama yoluyla

numunelerin inceltilmesi işlemi gerçekleştirilir. Yapıştırılan numuneler zımpara yardımıyla iyice inceltildikten sonra kimyasal tozla parlatma işlemi gerçekleştirilip, ortadaki filmin bulunduğu kısımdan delinmek üzere İyon Değirmeni (Miller) Cihazına yerleştirilir.



Şekil 2.13. İyon değirmeninde delinmek üzere bakır pulla yapıştırılarak hazırlanmış ve daha sonra delinmiş 2 adet numunenin temsili resmi

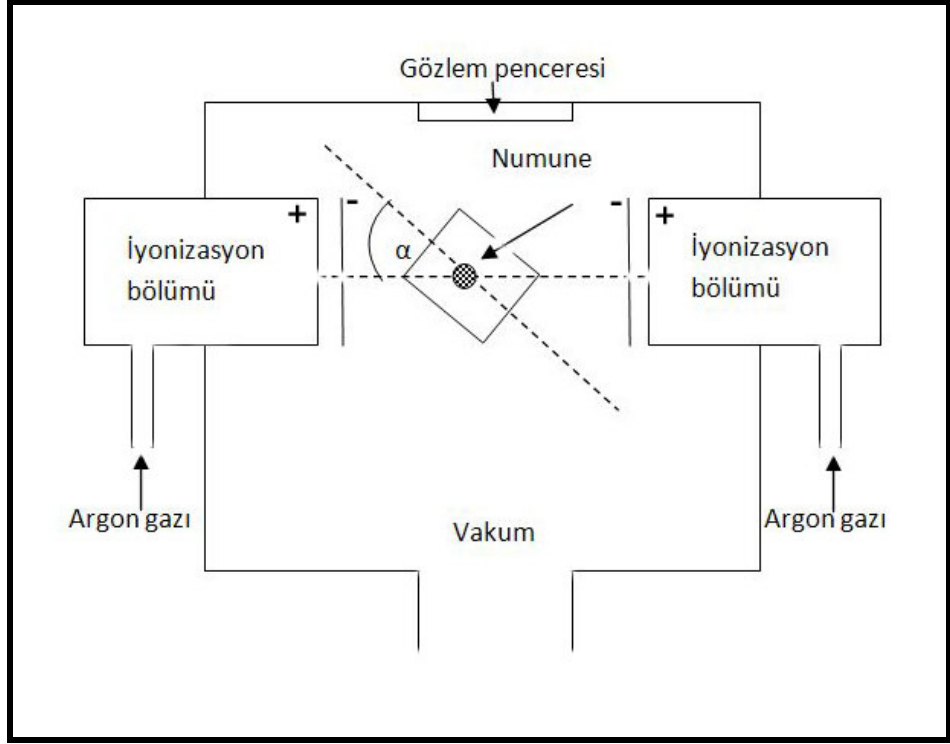
2.8.2. İyon Bombardımanı İle Numune Hazırlama

Şekil 2.14 'de gösterilen İyon bombardımanı ile numune hazırlama işlemi yapan alette iki iyonizasyon bölümü vardır. Bu bölümlerde 1 -10 kV bir potansiyel altında meydana getirilen iyonlar deliklerden geçerek numune üzerine çarparlar. İyonların bu hareketi katotlar vasıtasıyla sağlanır (79).



Şekil 2.14. TEM numunelerinin hazırlanmasında kullanılan Fischione 1010 model iyon değirmenin resmi

Numune yüzeyine çarpan iyonların numune atomlarını yüzeyden fırlatmaları ile inceltme işlemi yapılarak delik açılması sağlanır. Sputtering adı verilen bu olayda iyonların enerjileri önemli rol oynar. İyonların enerjilerinin yüksek olması durumunda numunede ısınma, düşük olduğu durumda ise dağlama etkisi görülür. Bu yöntemde kullanılan iyonlar ağır atomlu gazlara aittir. En çok kullanılan argon gazıdır. Kripton gazı Argona oranla daha ağır atomlu olmasına karşın maliyeti yüksek olduğundan tercih edilmemektedir.



Şekil 2.15. TEM numunelerinin hazırlanmasında kullanılan küçük açılı iyon değirmeninin şematik gösterimi

İyon bombardımanı yönteminde iyonların enerjilerinin yanında iyonların numune üzerine geliş açıları da önemlidir. Ayrıca numunenin bombardıman sürecinde döndürülmesinin homojen bir yüzey elde edilmesi bakımından önemi büyüktür. Numune inceltme miktarı $0,1 \mu\text{m}$ (dakika) olduğundan bu yöntem ancak elektrolitik olarak parlatılmış ya da zımparalanmış numunelerin en son delik açma işlemini yapmak için tercih edilir. Bu yöntem içinde özellikle ikinci bir faz bulunan malzemeler ve reaktif özelliğe sahip malzemeler için kullanılır.

2.9. Geçirgen Elektron Mikroskobu (TEM)

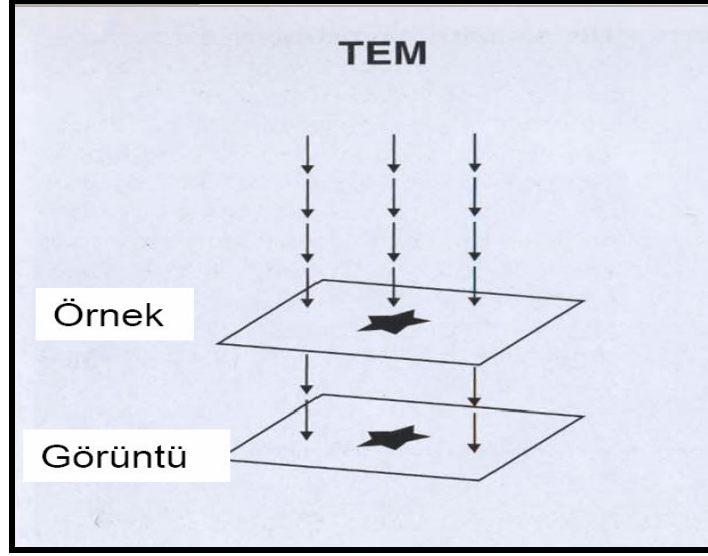
Işığın hem dalga hem madde özelliğinin fark edilmesiyle birlikte atom yapılarının ilk keşfi ortaya çıkmıştır. Işık ve diğer enerji çeşitleri hem dalga hem madde özelliğine sahiptirler. 1927 yılında C. J. Davison ve L. H. Germer,

elektronun dalga doğasını deneysel olarak doğrulamış ve yüksek enerjili bir elektronun düşük enerjili bir elektrondan daha küçük bir dalga boyuna sahip olduğunu da göstermişlerdir. Bu başarı, geometrik elektron optiğinin geliştirilmesi ile birlikte 1931 de E. Ruska ve M. Kroll tarafından ilk elektron mikroskobun icat edilmiş ve o zamandan beri birçok elektron mikroskobu geliştirilmiştir. En önemli iki elektron mikroskobu tekniği Taramalı Elektron Mikroskobu SEM (Scanning Electron Microscope) ve Geçirgen Elektron Mikroskobu TEM (Transmission Electron Microscope) dur.

TEM de hazırlanan küçük ve ince bir örnek, elektron tabancasından yayımlanan elektronların oluşturduğu düzgün akım yoğunluklu elektron demetiyle aydınlatılır. Elektronların enerjileri orta gerilim durumunda 60 - 150 keV aralığında, yüksek gerilim durumunda ise 200 keV ile 3 MeV aralığındadır. İki kademeli bir yoğunlaştırıcı lens sistemi aydınlatma aralığının ve aydınlatma altındaki aralığın değişmesine izin verir. Örneğin gerisindeki elektron yoğunluk dağılımı üç yada dört kademeli bir lens sistemi ile floresan ekran üzerinde görüntülenir. Elektronlar atomlarla esnek yada esnek olmayan güçlü saçılmalarla etkileşirler. Bu yüzden örnek çok ince olmalıdır. Numune kalınlığı; yoğunluğa, maddesel bileşime ve çözünürlüğe bağlı olarak 100 keV enerjili elektronlar için 5 nm ile 0.5 μm arasındadır. Optik araçlarla gözlemlenebilecek en iyi mesafe 250 nm civarındadır. Dolayısıyla ışık mikroskoplarının çözünürlük limitleri ışığın dalga boyuyla sınırlı olmasından, cismin içinden geçirilen yüksek enerjili elektronların görüntülenmesi prensibine dayanan geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) Max Knoll ve Ernst Ruska tarafından 1930'larda yapılan çalışmaların sonucu geliştirilmiştir.

Yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronlar bir numune üzerine gönderilirse, elektronlar ile numune atomları arasında çeşitli etkileşimler olur ve numuneden değişik enerjide elektronlar ve x-ışınları açığa çıkar. Bu etkileşimlerden yararlanılarak numunenin incelenmesi elektron mikroskobunun prensibini oluşturur. Eğer hızlandırılmış elektronlar ince numune üzerine gönderilmiş ise, elektronların bir kısmı etkileşmeden diğer kısmı da Bragg şartları sonucu kırınımına uğrayarak numunenin alt yüzünden

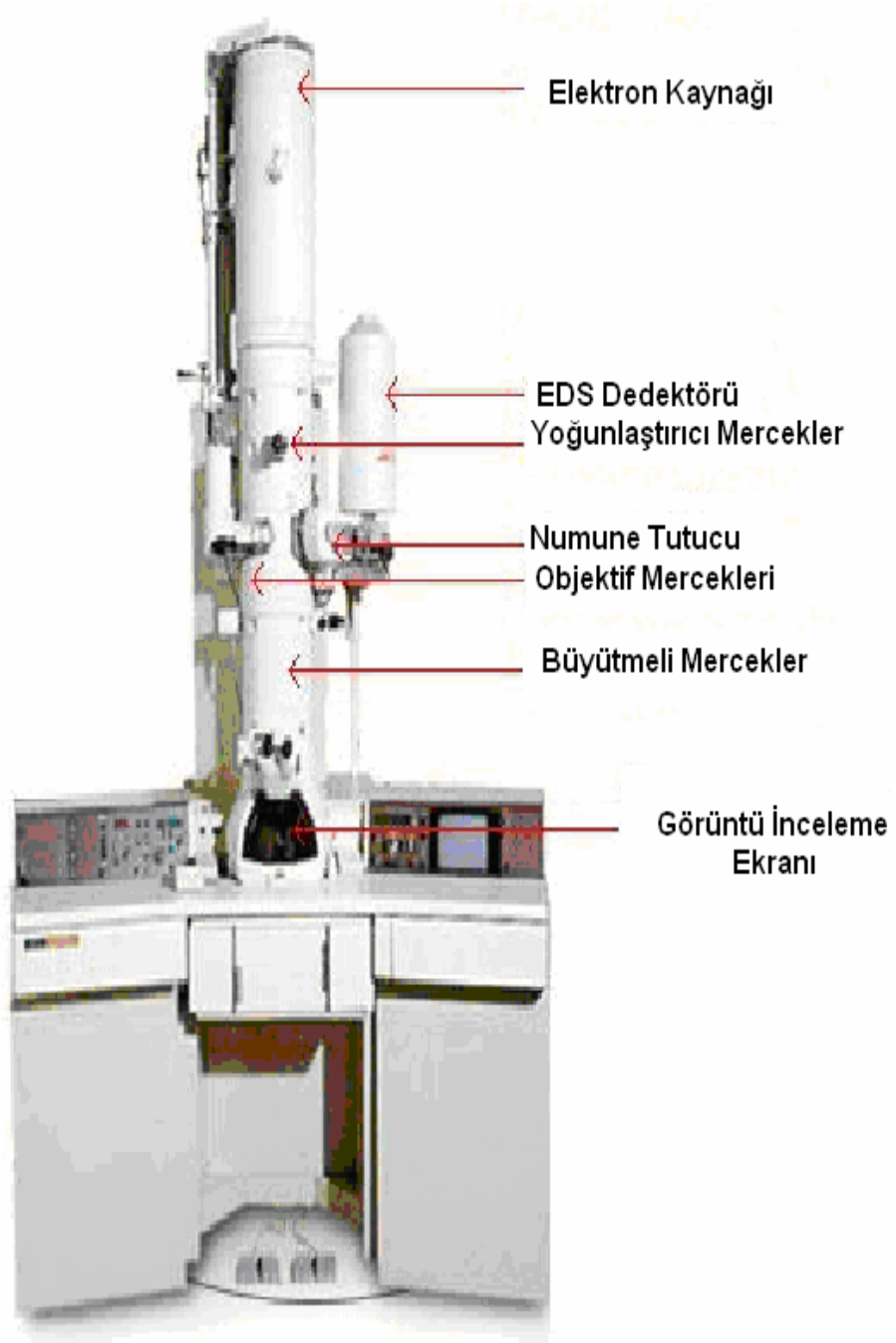
dışarı çıkar. Bu tür elektronları kullanarak numunenin içyapısının incelenmesi Geçirgen Elektron Mikroskobu (TEM) yardımıyla yapılır.



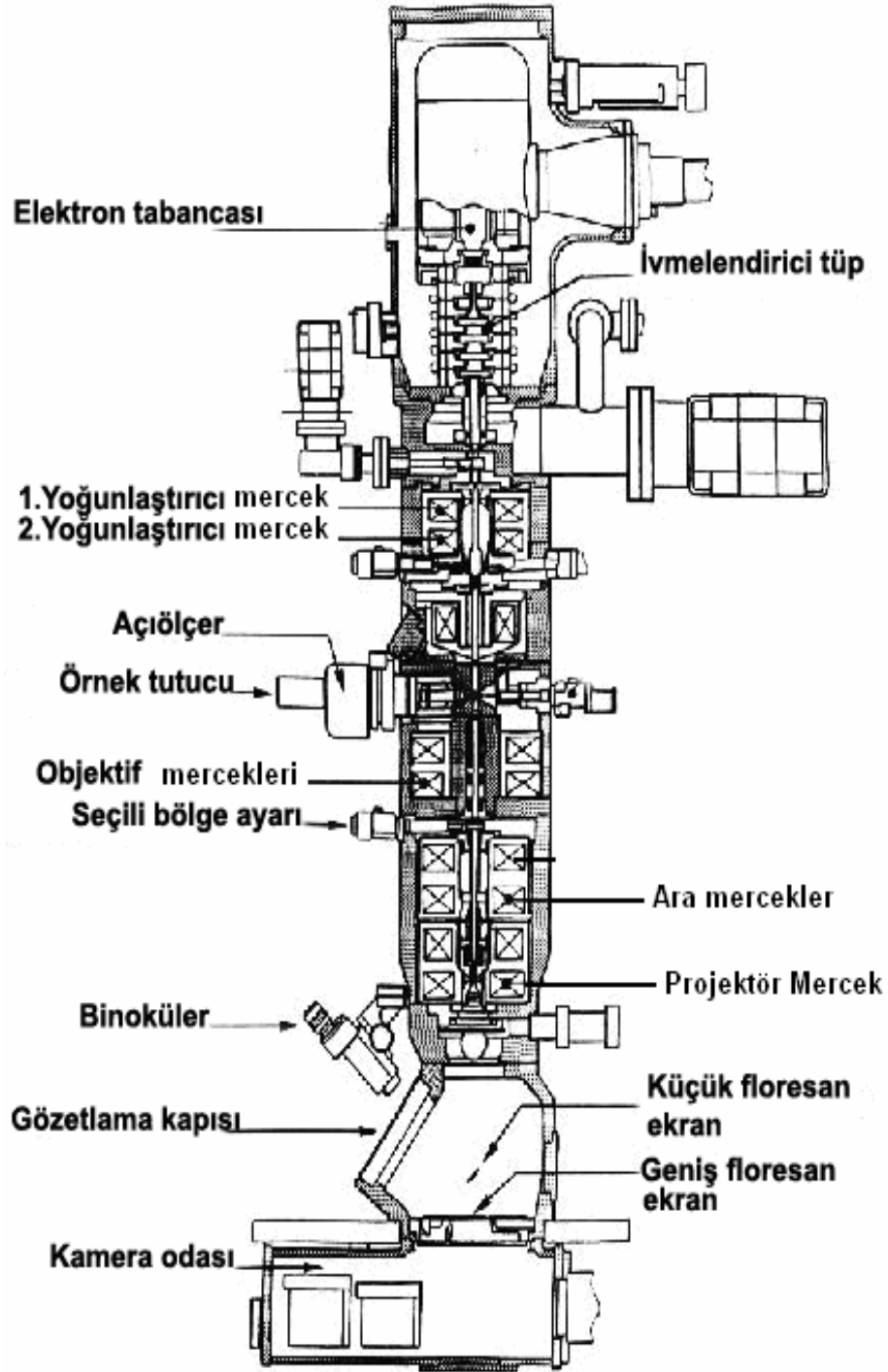
Şekil 2.16. Geçirgen Elektron Mikroskobunda görüntü numuneden geçen elektronlarla oluşmaktadır

Geçirgen Elektron Mikroskobunda yüzey yapılarının incelenmesi ve incelenen yapıların element analizini yapmak mümkündür. Elektron mikroskopları temel ve fonksiyonel olarak, optik mikroskopların aynısıdır. Yani her iki mikroskopta çıplak gözle görülemeyen cisimleri büyütmek için kullanılır. İkisi arasındaki fark ise, optik mikroskopta ışık ışını, elektron mikroskobunda elektron kullanılmasıdır. TEM malzemelerin mikro yapısal karakterlerinin belirlenmesinde birincil araç olmuştur (80).

Geçirgen Elektron Mikroskobu "TEM" kolon şeklinde üst üste dizilmiş manyetik merceklerden oluşur.



Şekil 2.17. Geçirgen Elektron Mikroskobunun (TEM) genel görünümü



Şekil 2.18. Geçirgen Elektron Mikroskobunun (TEM) içyapısının ayrıntılı gösterimi

Yüksek voltaj altında ivmelendirilen elektronlar belirli bir dalga boyuna sahip parçacıklar olarak düşünülebilir. Hızlandırılmış elektronların dalga boyu, de Broglie bağıntısı ile tanımlanır. TEM de elektron demetinin çok küçük dalga boyuna sahip olması nedeniyle Bragg şartı küçük açılarda sağlanır. Bu nedenle TEM'de ince bir numune içinden geçen elektron demeti, doğrudan geçen elektronlar ve kırınımına uğramış elektronlar olarak iki gruba ayrılır. TEM içinde tipik bir elektron demeti akımı yaklaşık 0,1 – 1 μA dir. Bu numune düzleminden geçen 10^{12} elektrona tekabül eder. Genellikle ısıtılmış tungsten flamandan yayılan elektronlar yüzlerce keV enerjiler altında ivmelendirilirler. Yüksek hızlı elektronlar numune ile etkileşince hem kırınım hem de girişim yaparlar. Yüksek hızlarda elektrona eşlik eden de Broglie dalga boyu;

$$\lambda = \frac{h}{P} \quad (2.7)$$

şeklindedir. TEM içinde V potansiyeli altında hızlandırılan elektron eV değerlikli kinetik enerjiye sahip olur.

$$eV = \frac{m_0 v^2}{2} \quad (2.8)$$

Elektron momentumu ise ;

$$P = m_0 v = (2m_0 eV)^{1/2} \quad (2.9)$$

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

$$\lambda = \frac{h}{(2m_0 eV)^{1/2}} \quad (2.10)$$

olarak elde edilir.

Hızlandırıcı gerilim artıkça elektronların dalga boyu azalır. Denklem 2.10 ile rölativistik olmayan dalga boylarını hesaplayabiliriz. Fakat 100 keV ve üzeri enerjilerde elektronun hızı ışık hızının yarısından daha fazla olduğundan rölativistik etki göz ardı edilemez. Dalga boyu için denklemimiz ise 2.11 deki gibi yazılır.

$$\lambda = \frac{h}{\left[2m_0eV\left(1 + \frac{eV}{2m_0c^2}\right)\right]^{1/2}} \quad (2.11)$$

Geçirgen Elektron Mikroskopunda en önemli görevi objektif mercekle yapar. Mikroskop ekranında izlenen görüntü, bu merceğin arka odak düzlemi ile ilk görüntü düzleminde olan olayların büyütölmüş şeklidir. Numunenin atom düzlemleri gelen elektron demetine paralel ise, elektronlar numune içinden etkileşmeden geçer. Numunenin bazı yerinde atom düzlemleri Bragg şartını sağlarsa elektron demeti kırınımına uğrar ve bu bölgelerden direkt geçen elektron şiddeti azalır. Eğer objektif merceğin görüntü düzlemi doğrudan ekrana aktarılırsa, görüntüde yoğunluk bulunmaz. Fakat objektif cihaz açıklığı yansıma düzlemine yerleştirilir ve merkez (000) noktasından geçen elektron demeti seçilirse, görüntüde yoğunluk sağlanmış olur. Bu tür görüntü "Aydınlık alan" görüntüsü olarak isimlendirilir. Görüntüde elektronların numunenin etkileşmeden geçtiği bölgeler aydınlık ve kırınımın oluştuğu bölgeler karanlık olarak izlenir. Buna karşılık objektif cihaz, merkez noktaya yakın herhangi bir (hkl) noktasını oluşturan elektron demetini alacak şekilde yerleştirilirse, oluşan görüntü "Karanlık alan" görüntüsü olarak adlandırılır. Bu görüntüde, seçilen (hkl) kırınım noktasının oluşumuna neden olan bölgeler parlak ve diğer kesimler de karanlık olarak izlenir (81).

2.10. Spektroskopik Yöntemler

Spektroskopi, bir örnekteki atom, moleköl veya iyonların, bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında soğrulan veya yayılan elektromanyetik ışımının ölçölmesi ve yorumlanmasıdır. Her atom moleköl veya iyonun elektromanyetik ışımaya ile kendine özgü bir ilişkisi vardır ve bunların dönme, titreşim ve elektronik enerjilerindeki değişiklikler spektroskopinin en önemi türlerini oluşturur.

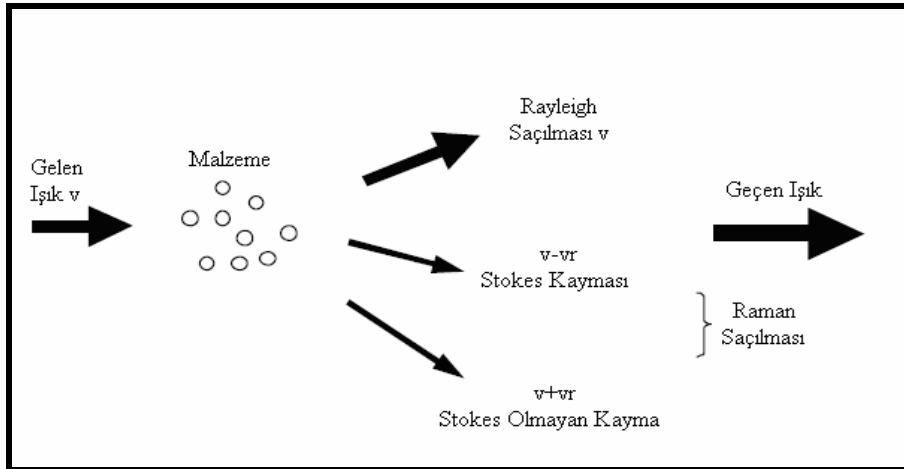
Spektroskopi tekniği günümüzde madde hakkında bilgi edinmek amacıyla yaygın olarak kullanılmakta olan tekniklerden biridir. Bu teknikle elde edilen deneysel sonuçlar, madde tarafından yayınlanan yada soğurulan elektromagnetik dalganın frekansının ve Şiddetinin lmnn bir sonucudur. Bu frekans ve Őiddetlerin yorumlanmasıyla molekl yapısı hakkında bilgi edinilir. Spektroskopik yöntemler malzemelerin optik karakterizasyon çalışmalarında ışığın içerisinde barındırdığı bilgileri değerlendirmek açısından önemli özelliklere sahiptirler. Işık demetleri; katı, sıvı, gaz veya saydam ortamlardan geçirilirse, çok büyük bir kısmı doğrudan geçmekle beraber, küçük bir kısmı ortam tarafından saçılmaya uğratılır. Bütün maddeler, üzerlerine gönderilen ışımaları, belirli dalga boylarındaki fotonları soğurmak ve bir kısmını da saçılmaya uğratmak suretiyle zayıflatırlar.

Raman, Fotoışıma ve Elektron Spin Resonans spektroskopi teknikleri birlikte kullanıldıklarında, malzemenin dalga boyunun bir fonksiyonu olarak optik geçirgenlikleri, içerisinde bulunan kristal yapıların yoğunluğu ve çeşitliliği hakkında detaylı bilgileri sunmaları ile birlikte tamamlayıcı teknikler olarak kullanılabilmektedirler.

2.10.1. Raman Spektroskopisi

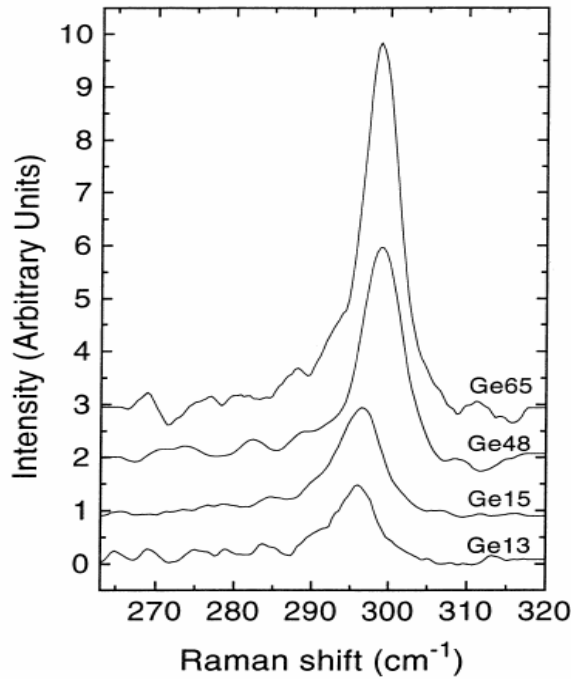
Raman etkisi , molekülden veya kristalden tek frekanslı ışığın esnek olmayan saçılmasını inceler. Bu Şekilde madde ile gönderilen ışığın karşılıklı olarak etkileşmesi sağlanarak titreşimler incelenir. Bu yöntem 1923 yılında ileri sürülmesine karşın ilk olarak 1928 de Raman ve Krishnan tarafından uygulanmıştır. Daha sonraki Raman spektroskopisi ile ilgili çalışmalar, 1978 yılında Hayes ve Loudon tarafından teorik olarak desteklenmiştir (82). Madde ile elektromanyetik dalgalar arasındaki her türlü etkileşim moleküler titreşim spektroskopisinin bir bölümünü oluşturmaktadır. Raman spektroskopisi yöntemi kullanılarak moleküllere ait titreşimleri incelemek mümkündür (83,84).

Raman spektroskopisinde, numune üzerine görünür bölgede tek frekans değerine sahip bir elektro manyetik dalga gönderilerek saçılan ışın incelenir. Gönderilen ışıkla moleküller arasında etkileşmeler meydana gelmesi durumunda enerji seviyelerinde değişimler meydana gelir. Bu etkileşme sonucunda madde ile ışın arasında esnek veya esnek olmayan çarpışmalar gerçekleşir. Saçılan ışığın frekansının, gelen ışığın frekansına eşit olduğu durumdaki saçılmalara Rayleigh Saçılması denir. Gelen ve saçılan fotonların enerjilerinin ve de frekanslarının farklı olduğu durumdaki saçılmalar Raman Saçılması diye adlandırılır. ν_s saçılan ışık frekansı, ν_i gelen ışık frekansından daha küçükse spektrum Stokes Bileşeni olarak adlandırılır ve Stokes Saçılması adı verilir. Saçılan ışık frekansının, gelen ışık frekansından daha büyük olduğu duruma ise anti-Stokes saçılması olarak adlandırılır (85). Numuneden ışık saçıldığı zaman birçok molekülün frekansında değişiklik meydana gelebilir. Frekansta meydana gelen bu değişimler titreşim frekansına eşit olur. Saçılan spektrumun incelenmesi ile molekül simetrisi, bağ uzunluğu, bağlar arası açılar gibi molekül yapısına ilişkin bilgileri elde etme olasılığı vardır. Ayrıca moleküllerin kimyasal ve fiziksel özellikleri olan bağ kuvvetleri , molekül içi ve moleküller arası kuvvetler, molekülün elektronik dağılımına ilişkin bilgilerde elde edilebilir.



Şekil 2.19. Gelen ışıkla malzemenin etkileşmesine bağlı olarak elde edilen aman saçılması olayının temsili gösterimi

Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesine bağı olarak moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu tür bir spektroskopik yöntem Raman spektroskopisi adını alır. Bu yöntemde molekül ile etkileşen ışığın dalga boyuna göre, saçılan ışığın dalga boyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar, Raman kayması olarak adlandırılır. Moleküller ile etkileştirilen ışığın kaynağı olarak lazer türü kaynaklar da kullanılabilir. Bu yöntemlere Lazer Raman Spektroskopisi adı verilir. Raman spektroskopisi organik ve inorganik sistemlerin çözülmesi amacıyla uygulanır (87-88).

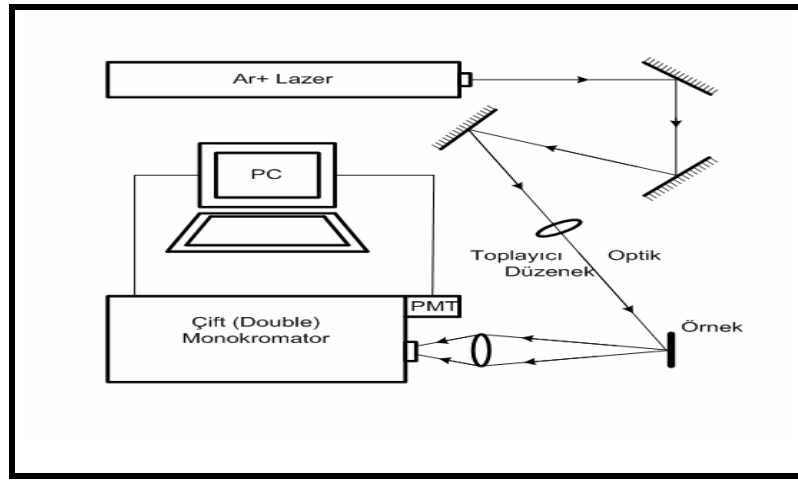


Şekil 2.20. Nanokristal boyutuna bağı olarak Raman şiddet ve kaymasındaki değışim (86)

Şekil 2.20'ye bakacak olursak nanokristaller de boyut değışimi Raman saçılmasının şiddetini doğrudan değıştiren bir etken olmaktadır. Boyut küçüldükçe pik daha daralmakta ve şiddeti artmaktadır. Dolayısı ile farklı koşullarda hazırlanmış olan bir numunenin elde edilen Raman sonuçlarındaki değışime bakarak farklı şartlarda oluşturulan nanokristallerin boyutlarındaki değışimi yorumlayabilmek mümkün olmaktadır.

2.10.1.1. Raman Spektroskopisi Deneş Düzeneği

Raman deneş düzeneği, Ar⁺ iyon lazeri toplayıcı ve odaklayıcı optik monokromatör, bilgisayar, dedektör ve bunların bağlı oldukları elektronik devreden oluşmaktadır. Şekil 2.21. 'den de görüleceği üzere Ar⁺ lazerinden gelen ışın örnek aynalar ve mercekler vasıtasıyla üzerine düşürölmüş ve buradan saçılan ışık monokromatör üzerine odaklandırılmıştır. Odaklayıcı mercek örneğin ısınmasını engellemek için silindirik olarak seğilmiştir.



Şekil 2.21. Raman spektroskopisi ölçüm işlemlerinin geręekleřtirildięi deneşel düzeneğin Şematik gösterimi

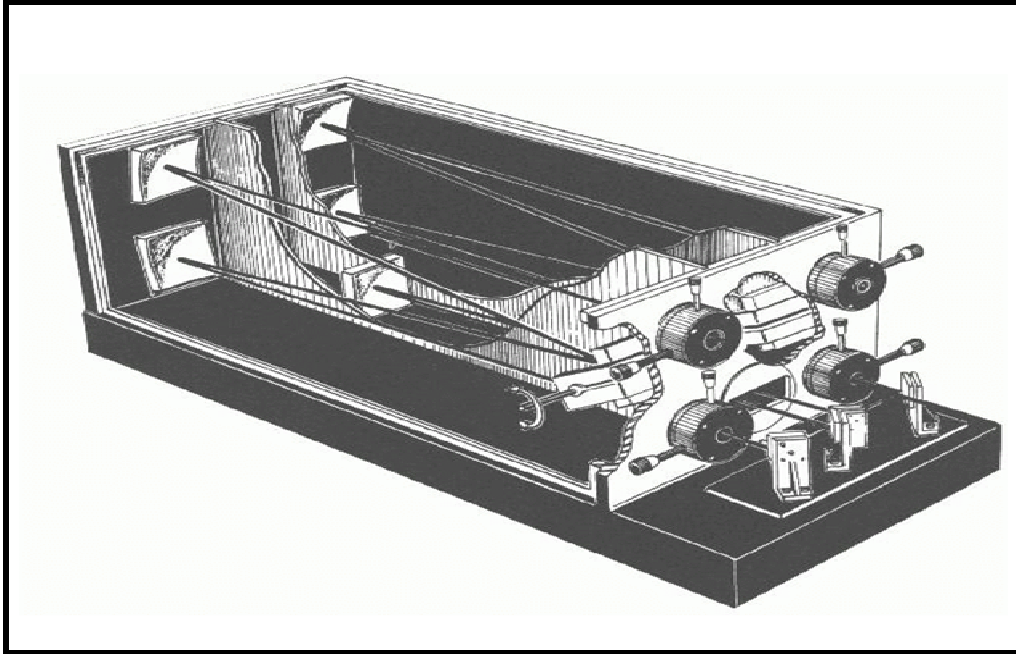
2.10.1.2. Monokromatör

Deneşlerimizde 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 sağılma, 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 oluşmaktadırlar. İstenilen dalga boyundaki

ışığı dedektöre iletebilmesi özelliği ile malzemelerin yapısal karakterizasyonu için parmak izi niteliği taşıyan Raman ve Fotoışma gibi deneyler için ayrılmaz bir bütün haline gelmiştir. Çizelge 2.2 de kullanmış olduğumuz monokromatörün teknik özellikleri genel olarak verilmiştir.

Çizelge 2.2. Jobin Yvon (JY) U1000 marka 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. Optiksel ölçüm işlemlerinde kullanılan Monokromatörün şematik gösterimi

2.10.2. Fotoışma Spektroskopisi

Fotoışma Spektroskopisi, malzemelerin elektronik yapısını, malzemedan salınan ışığın ölçülmesi yoluyla temassız ve tahribat yapmadan araştırma yapma olanağı sağlayan bir yöntemdir. Bu yöntemde uyarıcı bir ışık (genellikle lazer) malzeme üzerine gönderilir. Malzemenin bu ışığı soğurup enerji kazanması foto uyarma tekniği ile sağlanır. Bu fazla enerjinin örnek tarafından geri verilmesinin bir yolu ışık yayma yada lüminesanstır. Bu yöntemle atom veya molekülün gönderilen fotonları soğurması sonucu ışık elde edilmesi olayına ise fotoışma adı verilir. Fotoışmanın şiddeti ve spektral içeriği malzemenin özelliği ile ilgili bir çok bilgiyi içerir.

Foto uyarma malzeme içerisindeki elektronların izin verilen uyarılma seviyelerine doğru hareket edebilmelerine sebep olur. Bu elektronlar denge seviyelerine dönerken fazla enerjilerini ışık yayılması olarak, yada örgü atomlarının salınımı olarak harcarlar. Yayılan ışığın veya fotoışmanın enerjisi uyarılma ve denge seviyeleri arasındaki farka bağlıdır. Yayılan ışığın miktarı radyo aktif ışmanın oranı ile ilişkilidir.

2.10.2.1. Fotoışma Spektroskopisinin Uygulamaları

Bant Aralığının Tespiti: Yarıiletkenlerdeki en olası geçiş iletkenlik (conduction) bandı ve değerlik (valance) bandı arasındaki geçiştir. Bu bant aralığının tespiti yarıiletken karakteristiği açısından çok önemlidir.

Safsızlık seviyesi ve Kusurların Bulunması : Yarıiletkenlerdeki ışınımsal geçişler lokal kusur seviyeler ile de ilişkilidirler. Bu seviyelerinden elde edilen fotoışma verileri bu kusurların yoğunluğunun saptanması ve enerji seviyelerinin belirlenmesinde kullanılır.

Yeniden Birleşme (Recombination) Mekanizması : Işımalı yada ışımsız geçiş işlemlerini içeren ve denge durumuna dönüşü temsil eden süreç yeniden Birleşme (Recombination) olarak adlandırılır. Lüminesans yoğunluğu

yeniden birleşme mekanizması ile doğrudan ilişkilidir. Fotoışmanın anlaşılması yeniden birleşme sürecinin de daha sağlıklı yorumlanmasına olanak sağlayacaktır.

Materyal Kalitesi : Işımasız geçiş sürecinin varlığı cihaz performansı ve malzeme kalitesine zarar veren kusur seviyelerinin varlığının bir sonu olarak yorumlanır. Bu nedenle ışımali geçişlerin nitelik ve miktarının ölçülmesi malzeme kalitesine ilişkin yorum yapma olanağı sağlamaktadır.

2.10.2.2. Yarıiletken Malzemelerde Bant Geçişleri

Yarıiletkenlerin bant yapılarını belirlemek için en yaygın ve belki de en basit metot, temel soğurma yöntemidir. Soğurma, yarıiletkene gelen elektromanyetik dalga ile maddedeki elektrik yüklerinin etkileşmesi sonucu ortaya çıkan enerji kaybı olayıdır. Soğurma işleminde enerjisi belli bir foton bir elektronu düşük enerji seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine uyarır. Bu yüzden bu spektrumda mümkün olan tüm geçişler, yarıiletkenin yasak enerji aralığı ve bant tipi hakkında bilgi verebilir.

Kalınlığı w olan numuneye I_0 şiddetli ışın gönderilirse, bu ışın I şiddeti ile numuneyi geçecektir. Böylece I_0 ile I arasında üstel olarak,

$$I = I_0 e^{-\alpha w} \quad (2.12)$$

şeklinde bir bağıntı olacaktır. Burada; I_0 numuneye gelen ışının şiddeti, I numuneyi geçen ışının şiddeti, α lineer soğurma katsayısı, w numunenin kalınlığı olarak tanımlanır. Soğurmanın maksimum olduğu durumda numuneyi geçen ışının şiddeti sıfır ($I = 0$) olacaktır.

Banttın banda geçişi temsil eden temel soğurma olayı, değerlik bandındaki bir elektronun numuneye gelen ışıandan bir foton soğurarak iletim bandına geçmesi olarak adlandırılabilir (Şekil 23.a). Bunun için fotonun enerjisinin

yasak enerji aralığına en az eşit veya ondan büyük olması gerekir. Gelen fotonun frekansı ν ise,

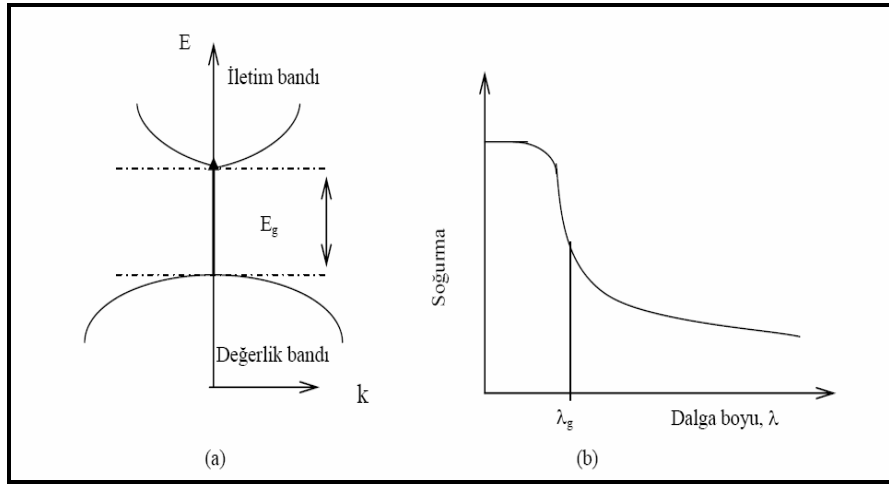
$$h\nu \geq E_g \quad (2.13)$$

yazılabilir. Gelen fotonun dalga boyu λ_g ise,

$$hc/\lambda_g \geq E_g \quad (2.14)$$

olmalıdır.

Burada; h Planck sabitini, c ışık hızını göstermektedir.



Şekil 2.23. a) Yarıiletken malzemede temel soğurma şeması b) Yarıiletken malzemede temel soğurma spektrumu

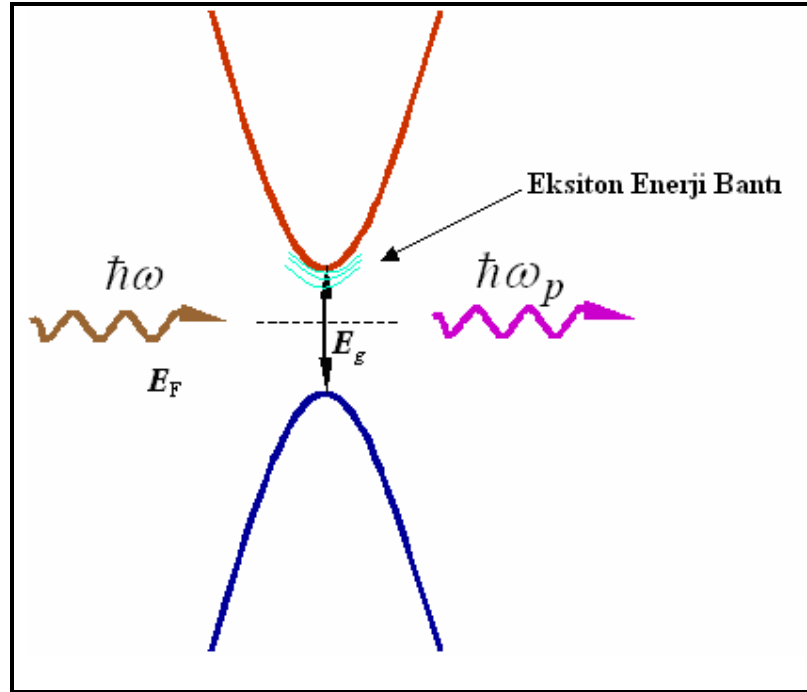
Yarıiletken malzeme yasak enerji aralığından daha büyük bir enerji değeri ile uyarılırsa yarıiletken içerisinde kararlı durumda bulunan elektronlar uyarılmış olacaktır, elektronlar izin verilen üst enerji seviyelerine ilerlerken, değerlik bandı içerisinde yerlerine deşik (hole) oluştururlar. Uyarılmış enerji seviyelerinde bulunan elektronlar iletkenlik bandında uzun süre duramayıp (10^{-8} sn) kısa bir sürede yeniden kararlı enerji seviyelerine döneceklerdir. Temel durum enerjilerine dönen elektronlar fazla enerjilerini ortama

yariletken malzemenin dolaylı ya da dolaysız bant aralığına sahip olmasına göre değişmekle birlikte fazla enerjilerini fotonlara (ışımali geçiş) ya da fononlara, örgü atomlarının salınımı (ışımsız geçiş) sağlayacak şekilde aktaracaklardır. Işımalı geçişlerde fotonun enerjisi iki enerji seviyesi arasındaki enerji farkını belirtir. Işımanın şiddeti ve dalga boyu sayesinde malzeme hakkında önemli bilgiler elde edilebilir (89-92).

Numune yasak enerji aralığından daha büyük değerde bir enerji ile uyarılırsa, ortamda elektron-deşik (ekziton) çifti oluşur. Dolaysız bant aralığına sahip asal yariletkenlerde FL enerjisi

$$\hbar\omega = E_g \quad (2.15)$$

olarak gösterilmektedir. Burada $\hbar\omega$ gelen fotonun enerjisini ve E_g bant aralığını belirtmektedir.



Şekil 2.24. Malzemelerde meydana gelen Eksitonik etkinin şematik gösterimi

Dolaysız bant aralığına sahip yarıiletkenlerde Eksitonik etki genel olarak denklem 2.16 daki gibi tanımlanmaktadır.

$$\hbar\omega = E_g - E_{ex} \quad (2.16)$$

Nano malzemelerde ise FL dalga boyu, parçacık büyüklüğüne bağlı olarak değişmektedir.

$$\hbar\omega = E_g - E_{ex} + \Delta E \quad (2.17)$$

2.10.2.3. Fotoişıma Deney Düzenegi

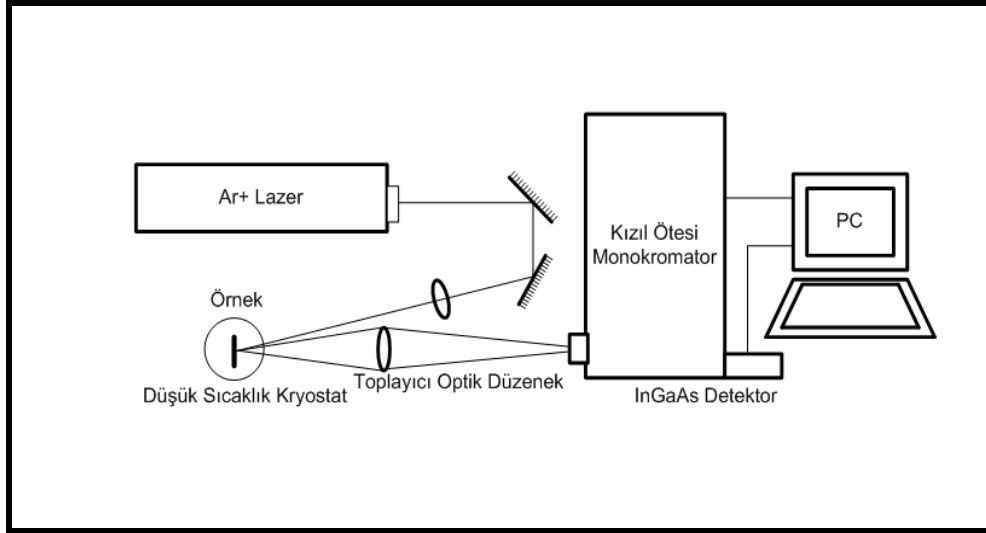
Raman ve fotoişıma deneyleri aynı deney düzenekleri ile yapılmış olup bağlı buldukları bilgisayar programları ve inceledikleri optik aralık ile birbirlerinden ayrılmaktadırlar.

2.10.2.4. Kızıl Ötesi Fotoişıma

Kızıl ötesi lüminesans deneyleri, 15 ile 300 K sıcaklık aralığında çalışabilen kapalı devre kryostat, Ar⁺ iyon lazeri ve He-Ne lazeri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ar⁺ iyon lazeri 457 ile 514 nm arasında değişen farklı dalga boylarına sahip olup ayarlanabilir güç çıkışına sahiptir.

Deney, Şekil 2.25. 'den de görüleceği üzere lazer kaynağından çıkan monokromatik ışınların bant engelleyici bir filtre kullanıldıktan sonra mekanik modülatör üzerine düşülerek, modülatör ve lock-in yükseltici sayesinde modülatördeki sadece izin verilen frekanstaki ışımaların geçmesi sağlanmaktadır. Mekanik modülatörden geçen lazerin mercekle vasıtasıyla kryostat yakınına getirilmiş ve buradan da aynalar vasıtasıyla kryostatın optik pencereleri içerisinden örnek üzerine düşürülmektedir. Daha sonra örnek üzerinden yayınlanan ışıma yine mercekle vasıtasıyla spektrometrenin giriş penceresi üzerine düşürülmüştür. Spektrometre kullanılan lazer ışınının dalga boyuna ayarlanılarak istenilen dalga boyundaki lüminesans şiddeti fotodiyot dedektör yardımı ile gözlemlenmeye çalışılmıştır. Dedektör tarafından algılanan lüminesans gürültü seviyesindeki sinyalleri saptamak

için yükseltici üzerine gönderilir. Tekrar HP marka bir multimetre üzerinden dedektörden gelen akımlar bilgisayar üzerine aktarılarak, gürültülerden ayıklanan ışımaya referans sinyalle kıyaslanması da yapıldıktan sonra spektrumlar bilgisayar ortamında görüntülenmiştir.



Şekil 2.25. Optiksel ölçümlerde kullanılan kızılötesi fotoışıma deney düzeneğinin şematik gösterimi

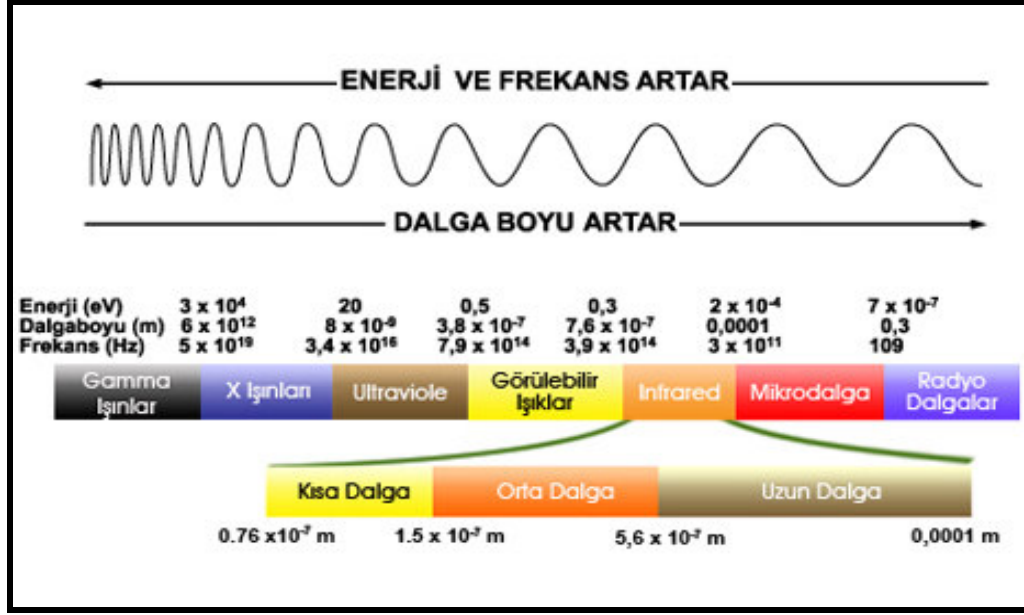
2.10.3. Elektron Spin Resonans (ESR) Spektroskopisi

Elektromanyetik ışımının madde ile etkileşimini konu alan bilim dalına spektroskopi denir. Spektroskopinin temelleri, 1665–1666 yıllarında bir ışığı bir prizmadan geçirerek kırmızıdan mora doğru yedi renge ayıran Newton tarafından atılmıştır. Einstein tarafından ileri sürülen bu kurama göre ışınlar birer kütsüz parçacık olan fotonlar şeklinde yayılmaktadır ve enerjisi $h\nu_0$ dür. Atom ve molekül yapısının aydınlatılmasında en çok yararlanılan yöntem spektroskopi yöntemidir. Spektroskopinin bütün türleri, molekül, atom ve çekirdeğin enerji seviyelerinin belirlenmesi esasına dayanır. Bu enerji seviyeleri, madde ve radyasyon arasında oluşan etkileşimler sonucu

meydana gelir. Bu etkileşimler, elektromanyetik spektrum bölgesi boyunca oluşabilir.

Radyasyon soğurulduğunda molekülün enerji düzeyi yükselir, yayınlandığında ise molekülün enerji düzeyi alçalır. Atom ve elektromanyetik radyasyon arasındaki enerji değişimleri ile ilgilenen spektroskopi dalına atomik spektroskopi denir. Enerjideki değişim, atomun en son yörüngesindeki valans elektronu ile modellenen bir değişimdir. Enerji, radyasyon bölgesinden soğurulabilir (absorbsiyon spektrumu) veya yayınlanabilir (emisyon spektrumu) (93,94).

Elektromanyetik ışınla madde arasındaki farklı etkileşimlere dayanılarak geliştirilen spektroskopilerden bazılarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz. X-ışını, Kızılötesi spektroskopisi (IR), morötesi ve görünür bölge spektroskopisi (UV-VIS), Raman spektroskopisi (RS), Mössbauer spektroskopisi (MS) , Auger spektroskopisi (AS) dir. Eğer bir madde elektriksel veya manyetik alan içine konulursa, maddenin moleküllerinin veya atomlarının uygulanan alan ile etkileşmesi sonucunda ortaya çıkan enerji türleri de incelenebilir. Bu da Nükleer Manyetik Rezonans spektroskopisi (NMR) ve Elektron Spin Rezonans spektroskopisi (ESR) yöntemlerinin konusuna girer (95). Eğer madde üzerine gönderilen elektromanyetik dalga, mikrodalga bölgesinde ise kullanılan tekniğin adı Elektron Spin Rezonans (ESR), Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) veya Paramanyetik Rezonans (PR) tekniğidir ve bu teknik elektron spinini konu alır. Şayet radyo dalgası bölgesinde ise Nükleer Manyetik Rezonans tekniği adını alır ve bu teknik de çekirdek spinini konu alır. Şekil 2.26 da elektromanyetik bir spektrumun bölgeleri gösterilmiştir.



Şekil 2.26. Elektromagnetik spektrumun genel görünümü

Elektron Spin Rezonans (ESR) üzerine yapılan ilk çalışmalar, 1945 yılında gerçekleştirilmiştir. Ardından birkaç bilim adamının yaptıkları deneyler ile yeni gelişmeler sağlanmıştır. ESR deneyleri için bilimsel ortam oluşumunu çok daha önceden sağlayan ve bu işe ön ayak olan kişi C. J. Gorter ve çalışma arkadaşlarıdır (96). Çok düşük sıcaklıklarda katılardaki spinlerin davranışları ile ilgilenmişler ve çeşitli bulgular elde etmişlerdir. Teknolojik olarak deneylerden daha net sonuç alınması İkinci Dünya Savaşı'ndan sonra mikrodalga tekniğinin gelişmesi ile mümkün hale gelmiştir (95).

ESR çalışmalarında gerekli ön koşul maddenin paramanyetik özelliğe sahip olup olmadığıdır. Eğer madde paramanyetik değil ise çeşitli yöntemler kullanılarak paramanyetik hale getirilebilir. Bu yöntemler arasında X-ışını ve γ -ışını ile ışınlama (radyoliz), morötesi ışın ile ışınlama (fotoliz), yüksek enerjili parçacıklar ile ışınlama, gaz fazında elektrik boşalması, değişik sıcaklık ve basınç uygulama yöntemleri sayılabilir. Maddenin manyetik özellikleri, maddeyi oluşturan atomik birimlerin manyetizmasına ve bu atomik birimlerin kendi aralarındaki etkileşmeye bağlıdır. Atoma sürekli manyetik

momenti, çekirdek ve elektronlar kazandırır. O halde atomun toplam manyetik momenti elektron ve çekirdek manyetik momentlerinin toplamıdır. Manyetik rezonans, statik manyetik alan uygulayarak bu manyetik momentlerle bağlantılı enerji düzeyleri yaratıp bunlar arasında geçişler oluşturma esasına dayanır. Malzemenin ESR tekniği ile incelenmesinde temel nokta, incelenecek atom ya da molekülün paramanyetik özellik göstermesi gerektiğidir. Çünkü bir madde eşlenmemiş bir veya bir kaç elektron içeriyorsa o madde paramanyetiktir (97,98). Bu maddeler manyetik momentleri sıfırdan farklı ve aralarındaki etkileşmenin zayıf olduğu yapı taşlarından meydana gelmişlerdir.

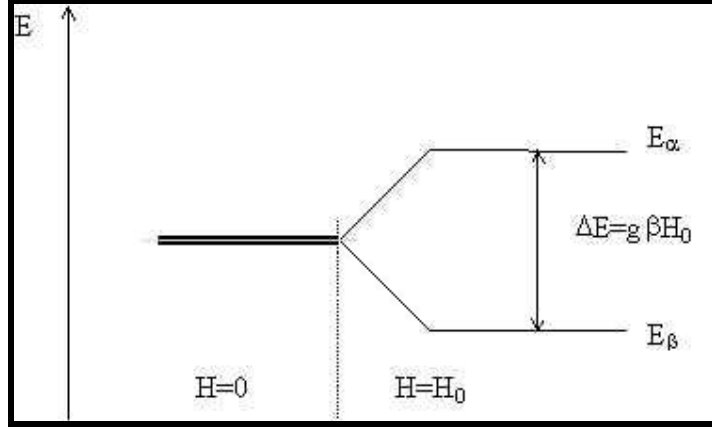
Paramanyetik madde kuvvetli bir manyetik alana konulduğunda alan çizgilerini çekerler ve üzerlerinden kolayca geçmesini sağlarlar. Bunun sonucunda, alanın yokluğunda rasgele yönelen spinler, alanla etkileştiğinde alana paralel ve anti paralel olarak yönelirler. Sistemin almış olduğu bu iki durum, farklı iki enerji değerine karşılık gelir. Bu iki enerji değerinin farkına eşit bir enerji verildiğinde ESR de spin durumları arasındaki geçişler gözlenir (99).

Böylece serbest elektron için öz enerji ifadeleri,

$$E_{\alpha} = +1/2g\beta H_0 \quad (2.18)$$

$$E_{\beta} = -1/2g\beta H_0 \quad (2.19)$$

olarak bulunur. Başka bir deyimle, spini 1/2 olan bir elektron üzerine uygulanan dış manyetik alan, Şekil 2. 27 'deki gibi aralarında ΔE kadar enerji farkı olan enerji düzeyleri oluşturur.



Şekil 2.27. Spin kuantum sayısı $S=1/2$ olan bir sistemde spinlerin manyetik alandaki yönelimine karşılık gelen enerji düzeyleri

Bu enerji düzeyleri arasındaki fark,

$$\Delta E = g\beta H_0 \quad (2.20)$$

kadardır. Eğer elektrona ΔE enerji farkına eşit olacak şekilde bir mikrodalga (MD) enerjisi verilirse, elektron bu enerjiyi soğurur. Soğurulan MD enerjisi ile ΔE arasında,

$$h\nu_0 = \Delta E \quad (2.21)$$

eşitliği ile verilen bağıntıya rezonans koşulu denir. Burada h Planck sabiti ve ν_0 da MD 'nın frekansıdır. Manyetik alan sabit bir H_0 değerinde iken düzeyler arasındaki enerji farkı,

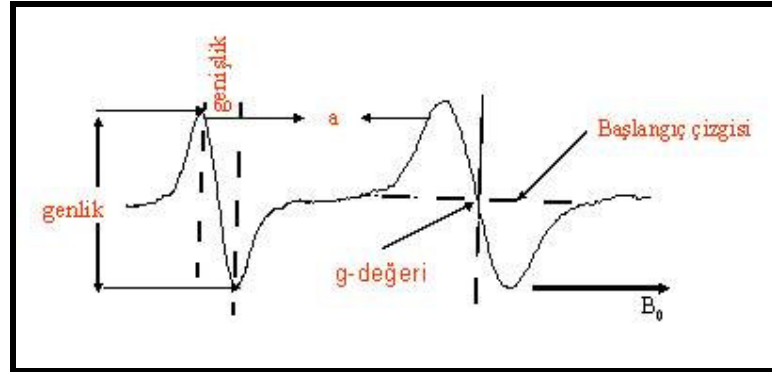
$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = g\beta H_0 \quad (2.22)$$

olur. Rezonans koşulu ise,

$$h\nu_0 = g\beta H_0 \quad (2.23)$$

haline dönüşür. Bu bağıntıya uyacak şekilde spin sisteminin soğurduğu enerjinin gözlenmesi ESR spektrumu olarak nitelenir. Son bağıntıdaki H_0 rezonans alanı ve ν_0 da rezonans frekansıdır.

Burada g spektroskopik yarıma çarpanıdır ve serbest elektron için 2.0023 değerindedir. β ise Bohr magnetonudur ($\beta=9.274 \times 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$). Elde edilen bir ESR spektrumundan; spektroskopik yarıma çarpanı veya diğer adı ile g -değeri, spektrumun çizgi genişliği, aşırı ince yapı sabiti, rezonansa geldiği manyetik alan değeri deneysel olarak hesaplanabilir. ESR spektroskopisi numunenlerde “yapı analizi” yapamaz ancak numunenin paramanyetikliği ve manyetik bazı özellikleri hakkında bilgi verebilir. Bir ESR spektrumunda parametrelerin gösterimi aşağıdaki şekilde verilmiştir.



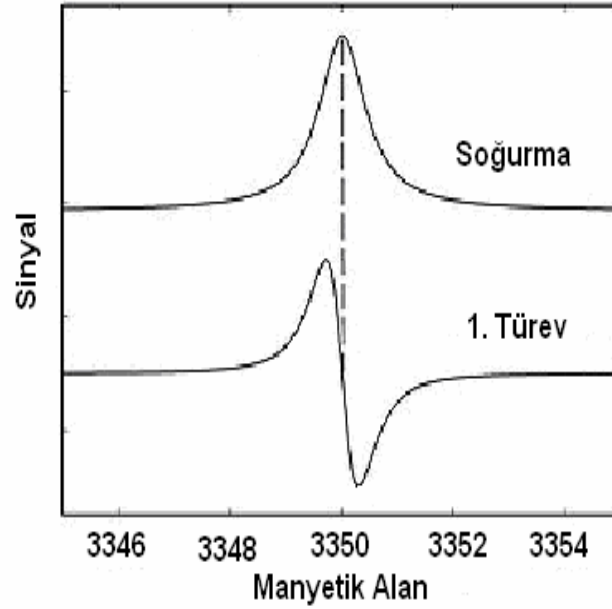
Şekil 2.28. Elde edilen bir ESR Spektrumunda parametrelerin gösterimi

ESR sistemi temelde rezonans kavramı ile ilişkilidir. Hazırlanan numunedeki manyetik dipol momentlerin, manyetik alan ile etkileşmesine bağlı olarak, her biri birer mıknatıs gibi davranır ve sahip oldukları spin değerlerine göre mümkün olan enerji seviyelerine yarırlar. Bu olaya “elektron Zeeman etkisi” veya Zeeman yarıması adı verilir. Seviyeler arası mümkün geçişlere bağlı olarak bir ESR spektrumu gözlenir. Kuantum mekaniği açısından Rezonans olayını açıklamak istersek ışıkla maddenin etkileşmesini örnek verebiliriz.

Elektromanyetik ışık ile bir elektronu uyardığımızı düşünelim, uyarılan elektron enerji kazanarak bir üst duruma geçer. Daha sonra kazandığı enerjiyi vererek taban durumuna geçer. Birinci durumdaki spektrum çizgisi soğurulma ikinci durumdaki spektrum çizgisi ise emisyon çizgisi olarak adlandırılır. Bu iki çizgi aynı ise bu duruma rezonans durumu denir. Manyetik rezonans deyimi dış bir etkenin, manyetik sistemin doğal frekansı ile uyumlu olduğunu belirtmek için kullanılır. ESR sisteminde doğal frekans Larmor frekansı, dış etken ise Mikrodalga (MD)'dir.

Mikrodalga (MD) kaynağından çıkan, 0.3 cm dalga boyuna sahip ve yaklaşık olarak 9-10 GHz frekans bölgesine düşen ışın, bir dalga kılavuzu yardımıyla numune üzerine gönderilir. MD 100 kHz'lik sabit alan modülasyon frekansındadır. Gönderilen dalganın enerjisi numune tarafından soğurulur. Gönderilen dalganın enerjisi ile soğurulan enerji kıyaslanabilir ise rezonans ($W_{\text{Larmor}}=W_{\text{Mikrodalga}}$) olayı gerçekleşir ve bir ESR spektrumu elde edilir (100).

Rezonans koşulu, manyetik alan ile mikrodalga frekansını birbirine bağlayan çizgisel bir bağıntıdır. Bu özellik nedeniyle pratikte ya manyetik alan değişmez alınarak frekans rezonans koşulunu sağlayacak şekilde değiştirilir, ya da frekans değişmez alınarak manyetik alan değiştirilir. Çözünürlüğün artırılması, gürültü düzeyinin düşürülmesi vb. nedenlerden ötürü ESR spektrumları pratikte genellikle MD frekansı sabit tutulup manyetik alan değiştirilerek soğurma eğrisinin birinci türevi olarak çizdirilirler. Bu yolla çizdirilen spektrumların karakteristik özellikleri Şekil 2.29 da verilmiştir.



Şekil 2.29. Tek çizgili bir ESR spektrumunun karakteristik özellikleri:
Soğurma ve birinci türev

Elektron Spin Rezonans (ESR) Spektroskopisi; manyetik momente sahip olan atom, iyon, molekül veya molekül parçalarının manyetik alan içine konularak, uygun şartların sağlanması koşuluyla, bu yapıların uygulanan mikrodalga (MD) enerjisini soğurarak içlerindeki manyetik birimler hakkında bilgi edinilmesini sağlayan araştırma ve uygulama alanıdır. Yarıiletkenler ve kristaldeki kusur merkezleri, iletkenlik elektronları, bazı geçiş elementi iyonları ve nadir toprak elementleri ESR tekniği ile incelenebilen örnekler arasındadır. Kopuk bağ oranının belirlenmesi işleminde ESR tekniği kullanılmaktadır (101-104). Yarıiletken kristallerde noktasal kusurların tayininde ESR tekniği çok önemlidir. Malzemenin elektronik ve optik özellikleri paramanyetik nokta kusurları ile doğrudan ilişkilidir (105-107). Geniş bir uygulanma alanına sahip olan Elektron Spin Rezonans Fizikte manyetik alınganlık, yarıiletken malzemeler ve kusur merkezlerinin tayininde sıkça kullanılan bir yöntemdir.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

3.1. Giriş

Bundan önceki bölümlerde SiO₂ matris içerisinde yarıiletken nanokristallerin oluşturulması için gerekli parametrelerden ve yöntemlerden bahsetmiştik. Çalışmamızın bu bölümünde ise Plazma Destekli Kimyasal Buharlaştırma (PECVD) tekniği ile büyütülmüş çok katlı ince filmlerde oluşan Ge, SiGe nanokristallerin elde edilmesi sırasındaki farklı değişkenlerin oluşuma etkileri incelenerek elde edilen verilerin sunum ve yorumlanması yapılmıştır. Genel olarak bu araştırmada beklenen; farklı koşullarda Ge ve SiGe nanokristallerin oluşumuna ilişkin incelemeler yapmak, bunların optiksel ve elektronik özellikleri ile kopuk bağ oranlarını incelemek amaçlanmıştır.

3.2. PECVD Tekniği İle Film Hazırlama

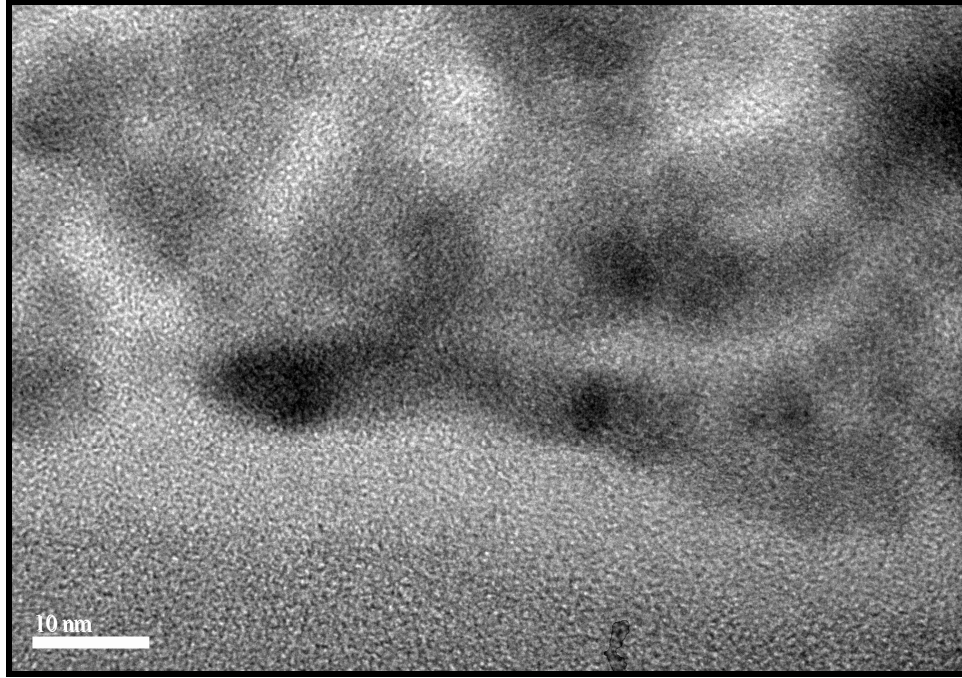
Önceden belirlenen filmler Bilkent Üniversitesi İleri Araştırma Laboratuvarlarında, silisyum alttaşı üzerine PECVD (Plasma Lab 8510C) ile ortama gönderilen 200 sccm ve 250 sccm SiH₄, 15 sccm N₂O ve 60 sccm ile 90 sccm miktarlarındaki GeH₄ gazları kullanılarak, 1000 mTorr basınç altında 350 °C alttaşı sıcaklığı ve RF gücü 10 W seçilerek sabit koşullar altında plazma destekli ince filmlerin büyütülme işlemi gerçekleştirildi. Ancak film içerisinde yarıiletken nanokristallerin oluşabilmesi için fırınlama işlemi gereklidir. Atmosferde bulunan su buharı yada oksijen atomu Ge ve Si ile etkileşime girerek oksit tabakasının oluşmasına neden olmaktadır. Bu durumu ortadan kaldırmak için fırınlama işlemi iyi bir yöntemdir. Bu çalışmada örnekler azot ve vakum ortamında hem yüzeyde oluşan doğal oksit tabakasının ortadan kaldırılması hem de nanokristallerin elde edilmesinde farklı tavlama sıcaklıklarının etkisinin gözlemlenebilmesi için 15, 30 ve 60 dakika değişen süreler ile 900 °C sıcaklıklarda fırınlama işlemlerine tabi tutulmuşlardır.

Çizelge 3.1. Nanokristallerin oluşturulduğu numunelerin isim ve hazırlanma koşulları

Numune Adı		Tavlama Sıcaklığı (°C)	Tavlama Süresi (dak.)	Ge akış oranı (sccm)
A1	SiH ₄ 200sccm	900 °C	30	60
A2		900 °C	60	60
A3		900 °C	30	90
B1	SiH ₄ 250sccm	900 °C	15	60
B2		900 °C	30	60
B3		900 °C	60	60
B4		900 °C	60	90
C1	SiH ₄ 185sccm	950 °C	45-60-120	120

3.3. TEM Sonuçları

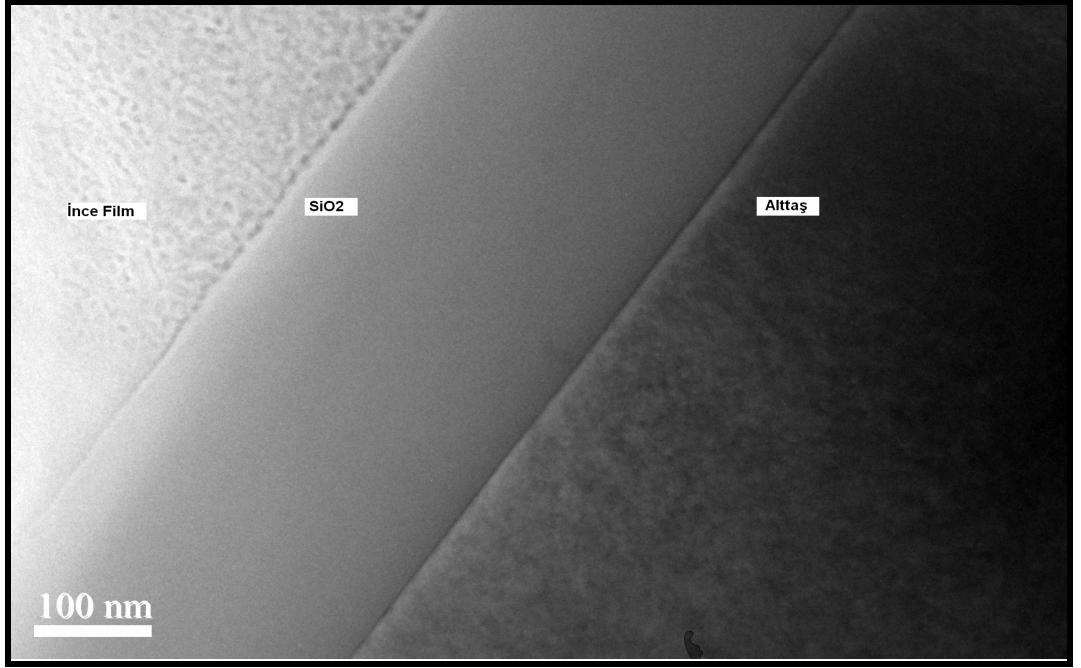
Plazma ortamında hazırlanan ve yukarıda isimleri belirtilen 7 farklı numune için TEM görüntüleri, Anadolu Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü bünyesinde yer alan JEOL 2100F marka HRTEM (Yüksek. Çözünürlüklü Geçirmeli Elektron Mikroskobu) cihazıyla alınmıştır.



Şekil 3.1. 900 °C de t=30 dakika süreyle tavllanmış 60 sccm Ge katkılı Al1 numunesi için 10 nm ölçeğinde elde edilen TEM görüntüsü

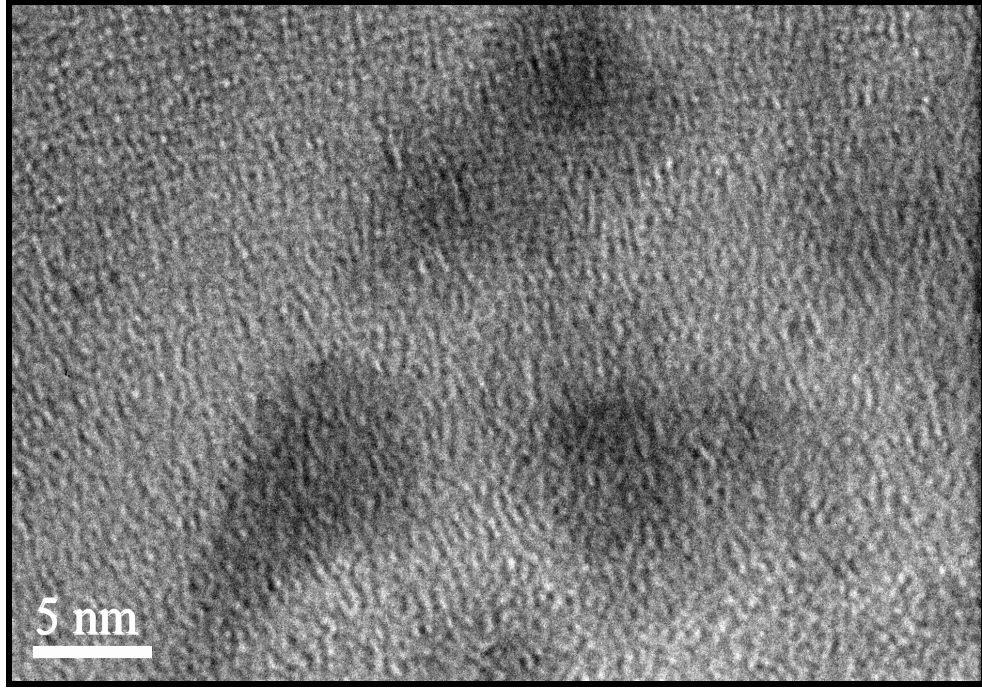


Şekil 3.2. 900 °C de t=30 dakika süreyle tavllanmış 60 sccm Ge katkılı Al1 numunesi için farklı bir bölge elde edilen TEM görüntüsü

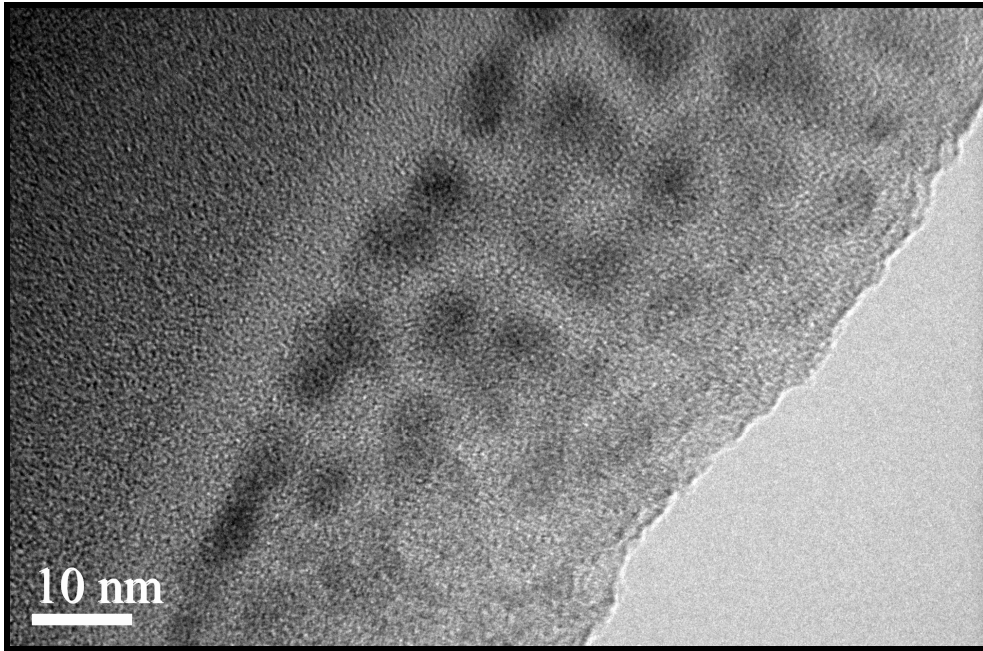


Şekil 3.3. 900 °C de t=30 dakika süreyle tavllanmış 60 sccm Ge katkılı A1 numunesi için 100 nm ölçeğinde elde edilen TEM görüntüsü

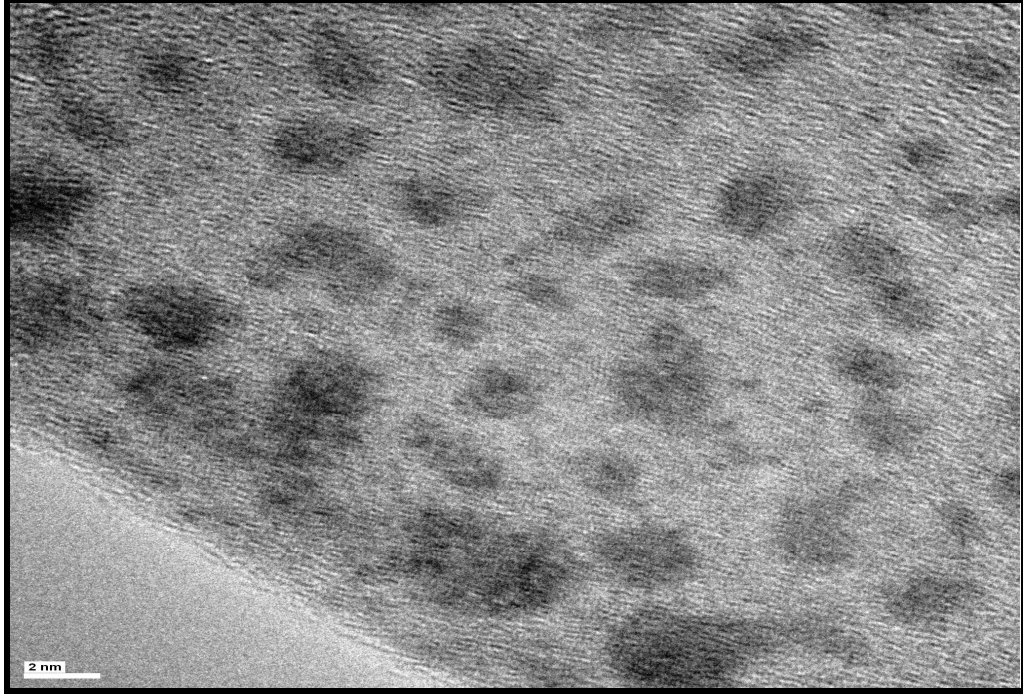
Şekil 3.1 , Şekil 3.2 ve Şekil 3.3 de görüldüğü gibi film içerisinde oluşmuş 2- 4 nm boyutlarında nanokristal yapılar görülmektedir. Kristalleşmelerin meydana gelmeye başladığı görülmektedir. Aynı şekilde hazırlanmış ancak daha uzun süre tavlama işleme tabi tutulmuş A2 numunesine ait TEM görüntüleri ise şu şekildedir.



Şekil 3.4. 900 °C de t=60 dakika süreyle tavllanmış 60 sccm Ge katkılı A2 numunesi için 5 nm ölçeğinde elde edilen TEM görüntüsü



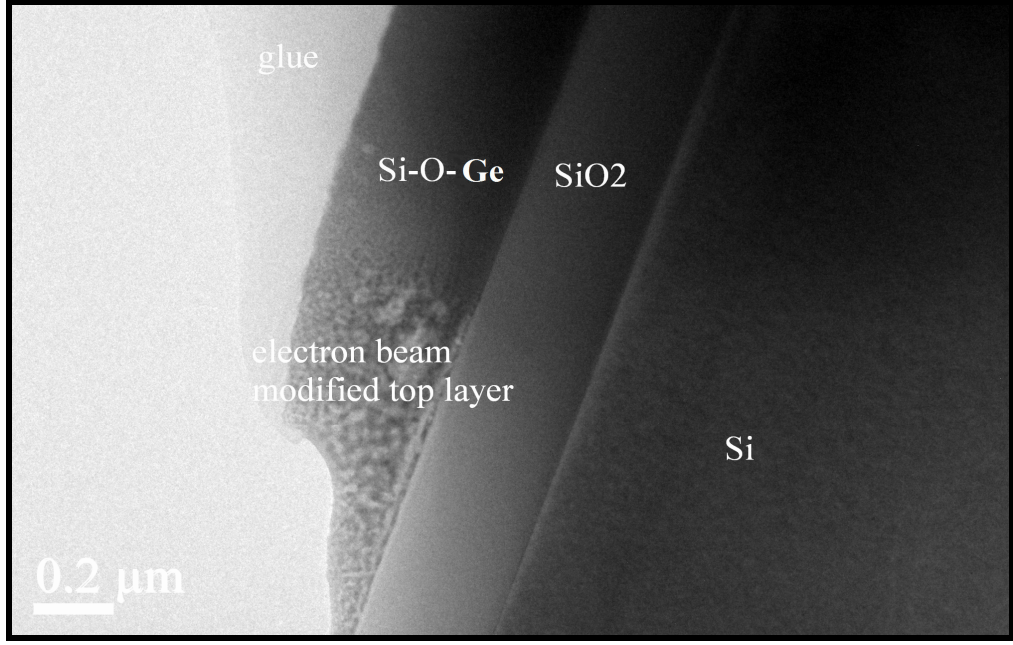
Şekil 3.5. 900 °C de t=60 dakika süreyle tavllanmış 60 sccm Ge katkılı A2 numunesi için 10 nm ölçeğinde elde edilen TEM görüntüsü



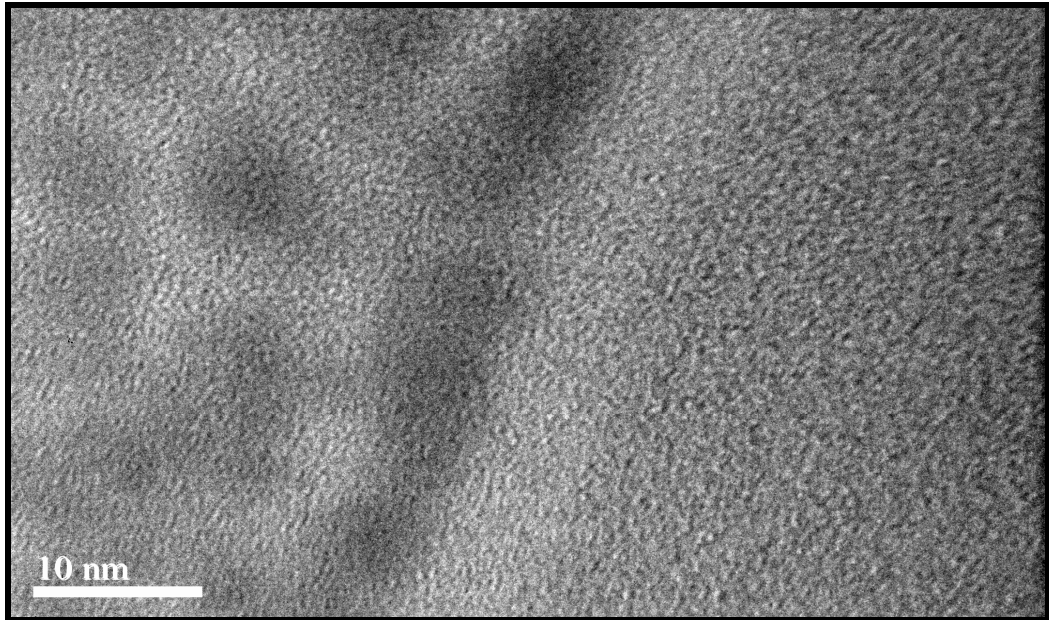
Şekil 3.6. 900 °C de t=60 dakika süreyle tavllanmış 60 sccm Ge katkılı A2 numunesi için 2 nm ölçeğinde elde edilen TEM görüntüsü

Yukarıdaki TEM görüntülerini incelediğimizde; aynı şartlarda hazırlanmış ancak 30 ve 60 dakika gibi farklı sürelerde tavllanmış A1 ve A2 numunelerinin TEM sonuçlarının farklı olduğunu söylemek mümkün olmaktadır. Zira artan tavlama sıcaklığı ve süresine bağlı biçimde nanokristallerin bir araya gelerek daha büyük yapıda nanokristaller meydana getireceği beklenen bir durumdur ve yukarıdaki resimlerde de açık bir biçimde görülmektedir (108-110).

A1 numunesi ile aynı sürede ısı tavlama işlemine tabi tutulmuş ancak farklı oranlarda GeH₄ gaz akış oranında büyütülmüş A3 numunesinin TEM sonucu ise şu şekildedir.



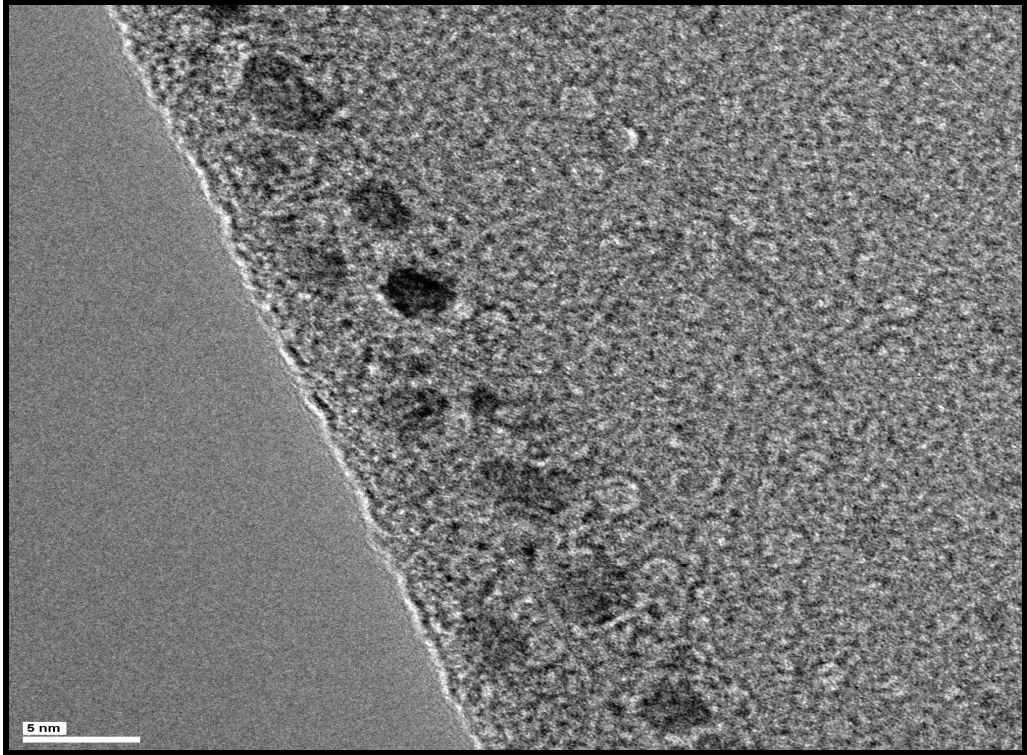
Şekil 3.7. 900 °C de t=30 dakika süreyle tavlanmış 90 sccm Ge katkılı A3 numunesi için TEM görüntüsü



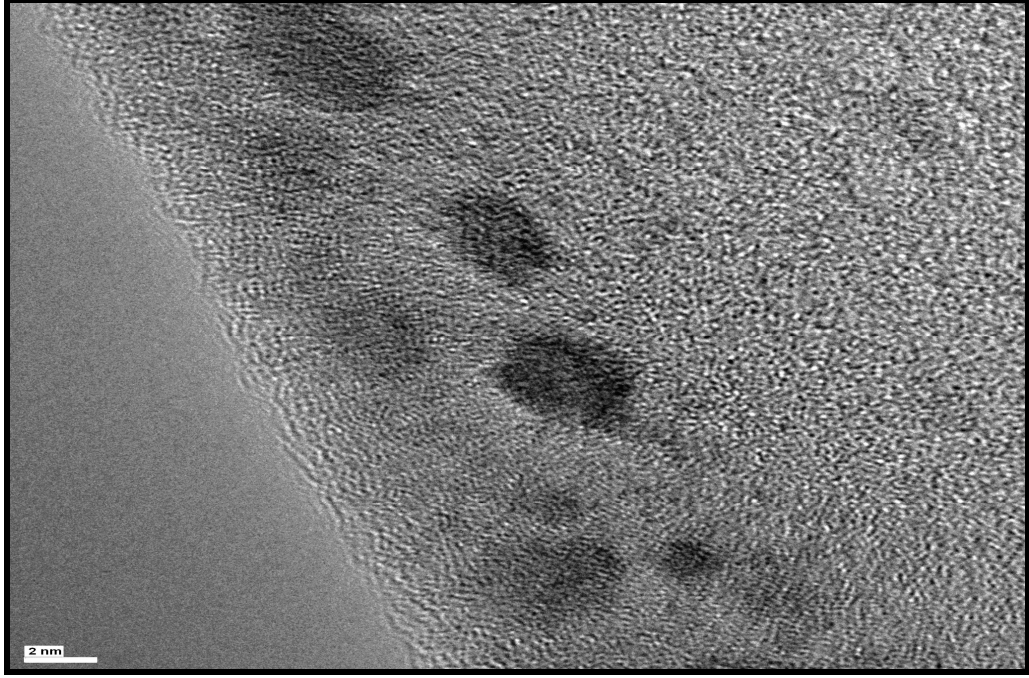
Şekil 3.8. 900 °C de t=30 dakika süreyle tavlanmış 90 sccm Ge katkılı A3 numunesi için 10 nm ölçeğinde elde edilen TEM görüntüsü

A3 numunesi için elde edilen tem sonucuna bakıldığında GeH_4 gaz akış oranına bağlı olarak A1 numunesinden farklı olarak A3 numunesi için kristalleşme miktarının arttığı ve aynı şekilde literatüre de uygun biçimde nanokristal çapında büyümenin meydana geldiğini söylemek mümkün olmaktadır (111-113).

Yine aynı şekilde A serisinden farklı olarak SiH_4 gazının 250 sccm akış oranında elde edilen B serisi için TEM sonuçları şu şekildedir.

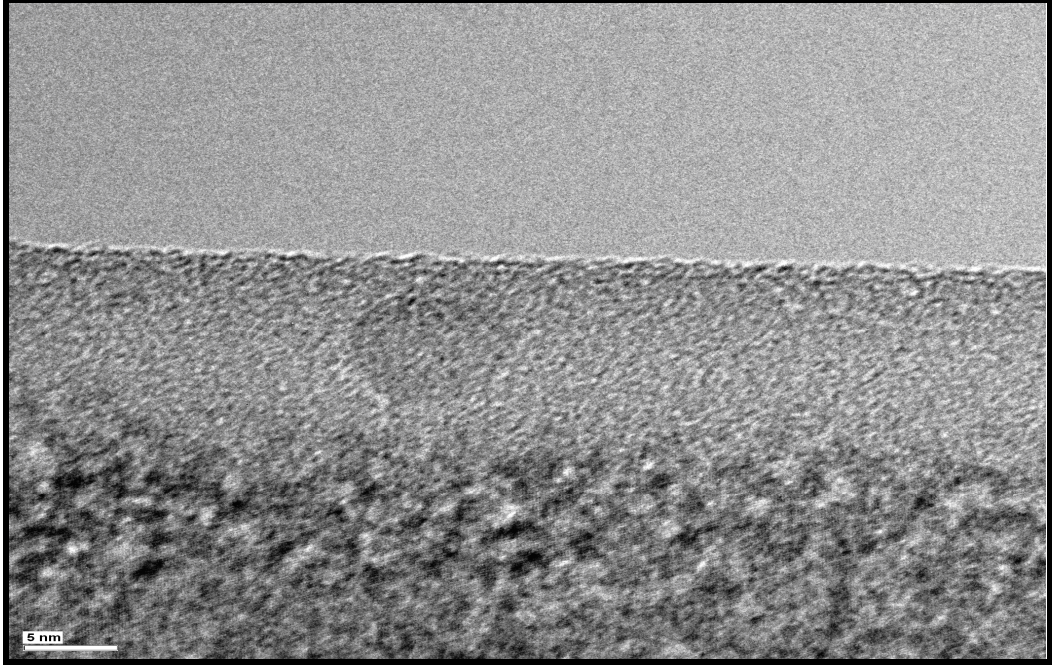


Şekil 3.9. $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ de $t=15$ dakika süreyle tavllanmış 60 sccm Ge katkılı B1 numunesi için 5 nm ölçeğinde elde edilen TEM görüntüsü

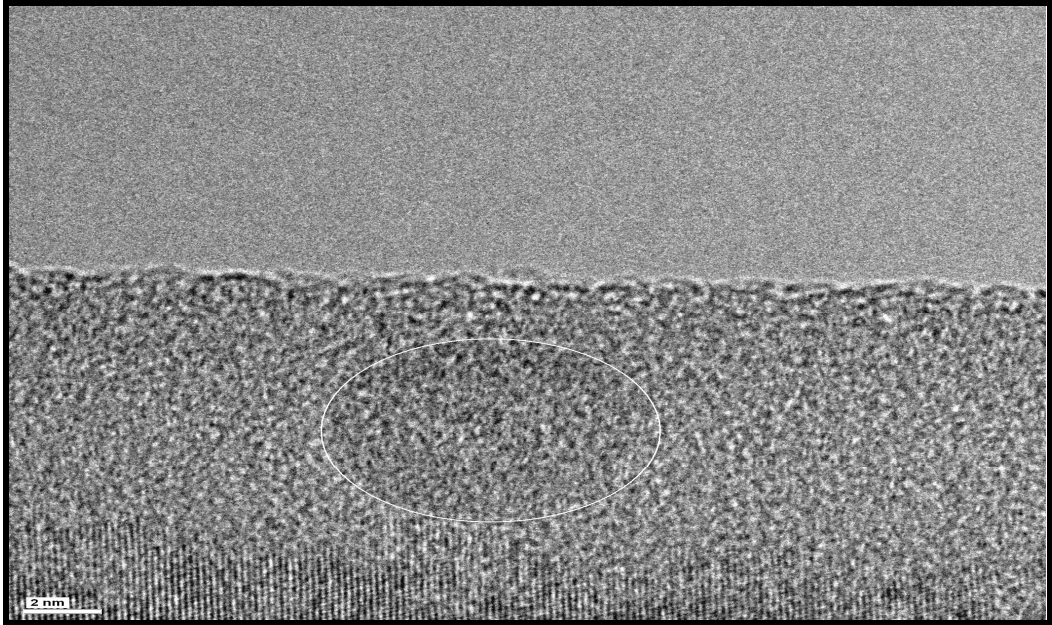


Şekil 3.10. 900 °C de t=15 dakika süreyle tavllanmış 60 sccm Ge katkılı B1 numunesi için 2 nm ölçeğinde elde edilen TEM görüntüsü

B1 numunesine ait TEM sonuçlarına bakıldığında yapı içerisinde 3-6 nm boyutlarında kuantum nokta yapıların oluştuğunu belirtmek mümkün olmaktadır. Aynı şekilde hazırlanmış ancak daha uzun süre tavlama işleme tabi tutulmuş B2 numunesine ait TEM görüntüleri ise şu şekildedir.

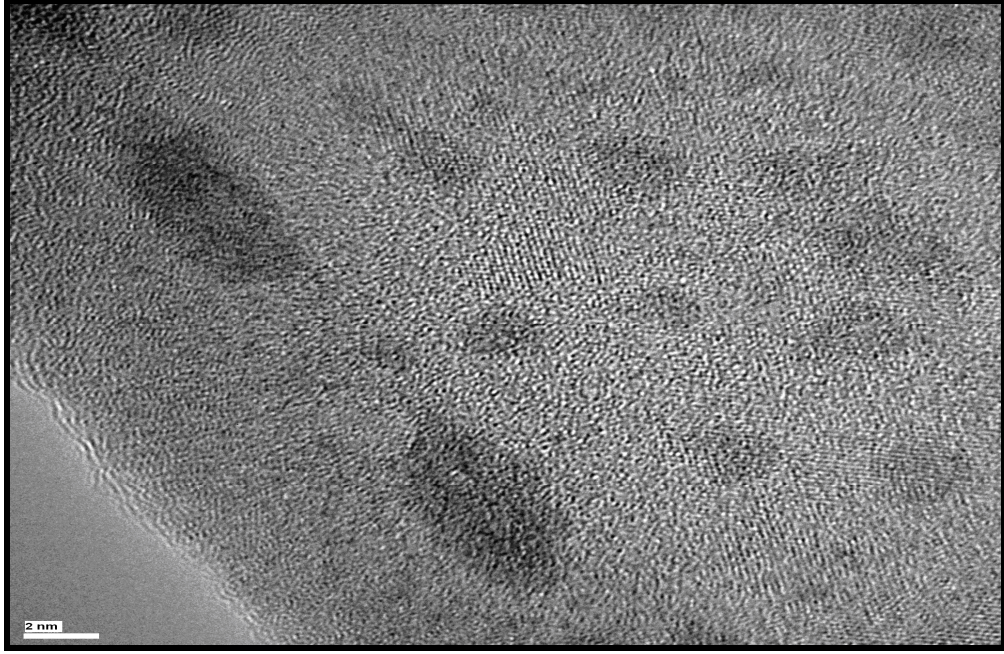


Şekil 3.11. 900 °C de t=30 dakika süreyle tavllanmış 60 sccm Ge katkılı B2 numunesi için 5 nm ölçeğinde elde edilen TEM görüntüsü

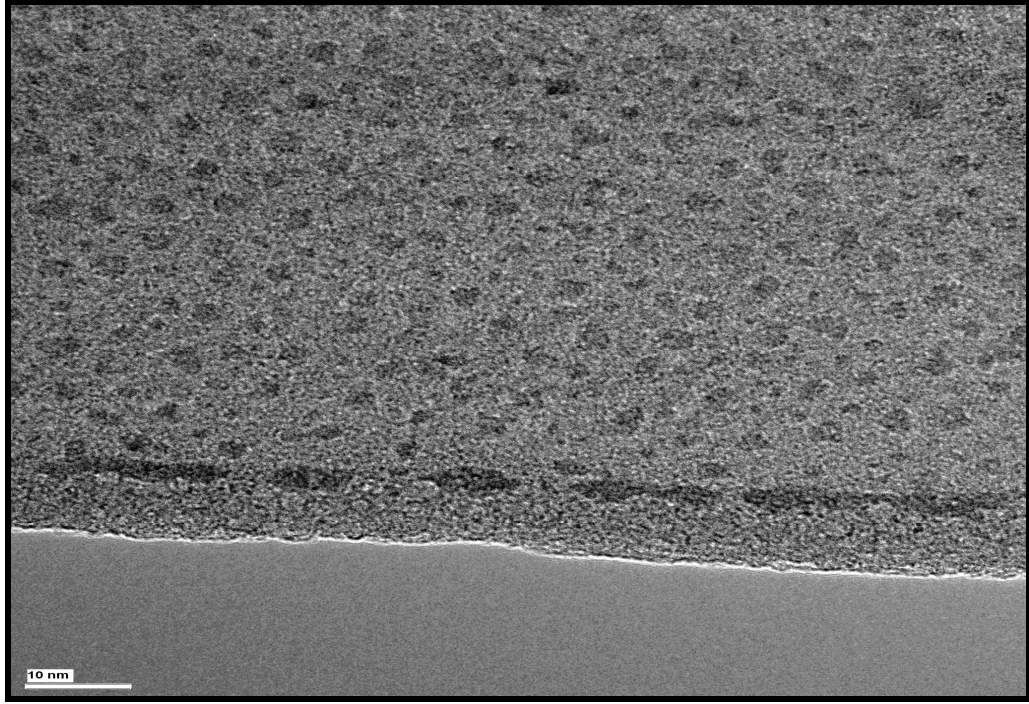


Şekil 3.12. 900 °C de t=30 dakika süreyle tavllanmış 60 sccm Ge katkılı B2 numunesi için 2 nm ölçeğinde elde edilen TEM görüntüsü

B2 numunesi için yukarıda gösterilen TEM görüntülerinden yola çıkarak artan süreyle orantılı olarak 7 nm boyutlarında düzgün küresel bir şekle sahip kuantum nokta yapıların oluştuğunu söyleyebilmek mümkün olmaktadır. Yine B serisinden benzer biçimde büyütülmüş fakat B1 ve B2 numunelerinden daha uzun süre ısı tavlama işleme tabi tutulmuş B3 numunesine ait TEM görüntüleri ise şu şekildedir.



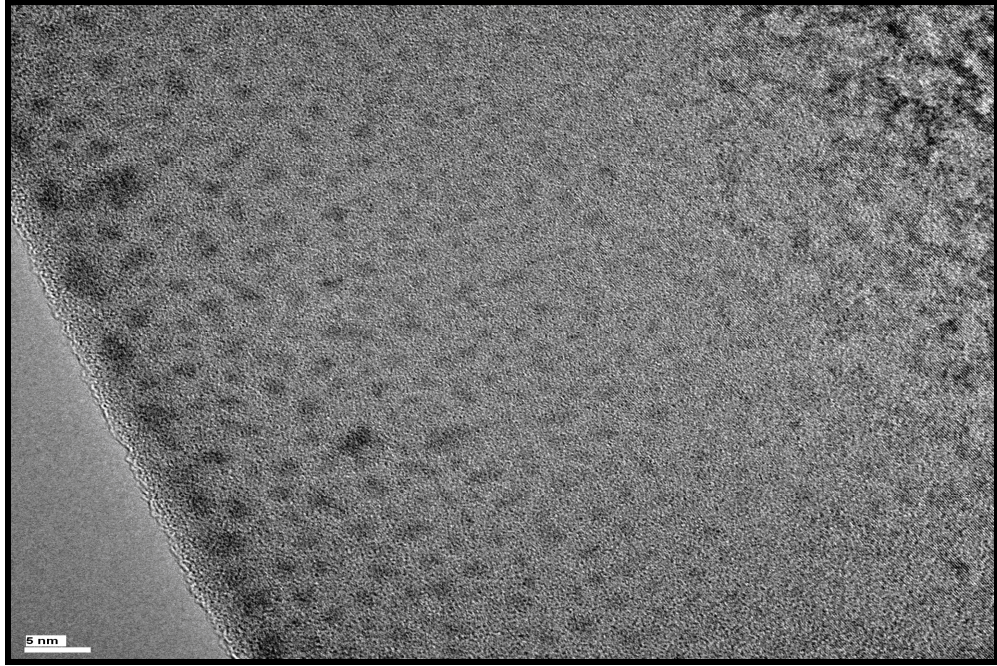
Şekil 3.13. 900 °C de t=60 dakika süreyle tavllanmış 60 sccm Ge katkılı B3 numunesi için 2 nm ölçeğinde elde edilen TEM görüntüsü



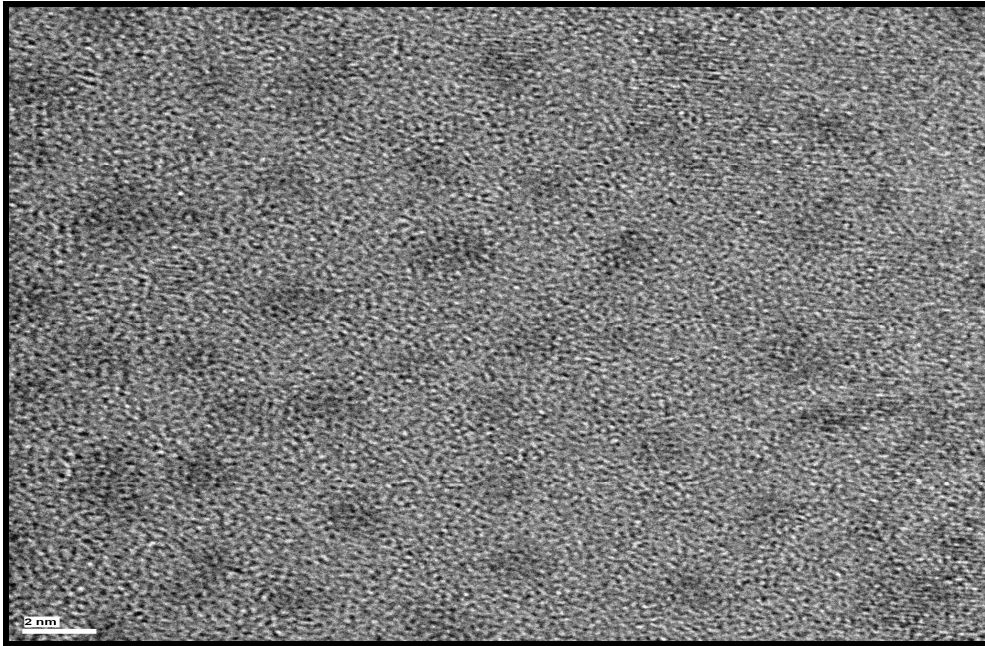
Şekil 3.14. 900 °C de t=60 dakika süreyle tavllanmış 60 sccm Ge katkılı B3 numunesi için 10 nm ölçeğinde elde edilen TEM görüntüsü

Görüldüğü üzere artan tavlama süresine bağlı olarak yapı içerisindeki Ge atomları bir araya gelerek B1 ve B2 numunelerinden farklı olarak daha fazla miktarda ve daha büyük çaplarda nanokristal oluşumunun meydana geldiğini söylememiz mümkün olmaktadır. SiO₂ ince film içerisinde her tarafa homojen olarak dağılmış nanokristaller görülmektedir. Oluşan bu yapıların sıcaklıkla doğrudan ilişkili olduğu TEM sonuçlarından açık bir biçimde görülmektedir.

Son olarak B serisinden benzer biçimde büyütülmüş fakat B1, B2 ve B3 numunelerinden farklı olarak daha fazla miktarda GeH₄ gaz akış oranında elde edilmiş B4 numunesinin TEM sonucu ise şu şekildedir.

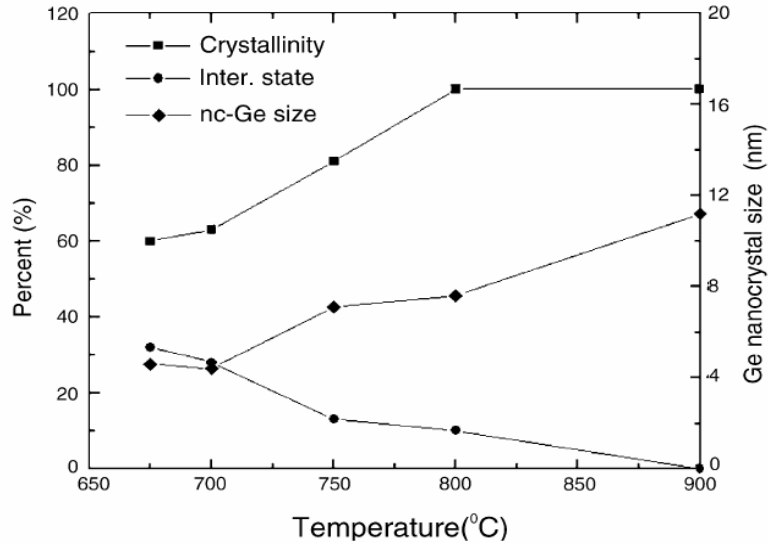


Şekil 3.15. 900 °C de t=60 dakika süreyle tavllanmış 90 sccm Ge katkılı B4 numunesi için 5 nm ölçeğinde elde edilen TEM görüntüsü



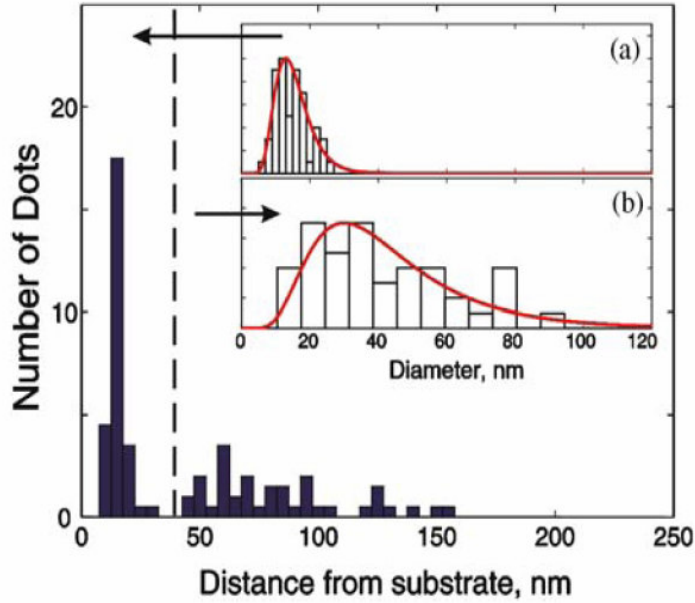
Şekil 3.16. 900 °C de t=60 dakika süreyle tavllanmış 90 sccm Ge katkılı B4 numunesi için 2 nm ölçeğinde elde edilen TEM görüntüsü

Bu kısımda genel itibari ile PECVD tekniğiyle büyütülmüş olan filmlerin, gaz akış oranlarındaki ve tavlama süresindeki değişimlere bağlı, farklı yapılarda elde edilme durumları ele alınmıştır. Tüm bu numuneler için elde edilen TEM sonuçlarından yola çıktığımızda tavlama süresinin bir fonksiyonu olarak farklı yapılar elde etmek mümkün olmuştur. Yüksek GeH₄ gazı akış oranı kullanılarak büyütülen filmlerde yüksek Ge, düşük GeH₄ gazı kullanılarak elde edilen filmlerde ise düşük Ge oranından bahsetmek mümkündür. Yapı içerisindeki GeH₄ miktarı arttıkça nanokristallerin boyutları ve kristalleşme konsantrasyonlarının arttığı görülmektedir. Aynı zamanda nanokristal şekillerindeki değişimi ve çaplardaki artışı da görebilmek mümkündür. Bu durum Raman spektroskopisi sonuçları ile de uyum içerisinde. B1, B2 ve B3 numunelerinin aynı miktarda gaz akış oranlarında elde edildiği ancak farklı sürelerde ısıl tavlama işlemine tabi tutulduğu göz önüne alınacak olursa 15 dakika gibi kısa süreli tavlamalarda bile kuantum nokta yapıların ortaya çıkabileceği söylenebilir. Bu yapıların Ge nanokristal yapılar olduklarını Raman sonuçları yardımıyla rahatlıkla söyleyebiliriz. Yine burada tavlama süresi ile nanokristallerin boyutları ve kristalleşme konsantrasyonlarındaki artışın doğrudan ilişkili olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 3.17. Sıcaklıkla nanokristal boyutu, ara yüzey hallerinin yoğunluğu ve kristalleşme oranı arasındaki ilişki (114)

Y.X. Jie ve arkadaşlarının çalışmalarında da görüldüğü üzere artan sıcaklık kristalleşme yüzdesini ve aynı zamanda nanokristal boyutunu artıran bir etkidir. Yani tavlama süresi küçük nanokristallerle büyük nanokristaller arasındaki farkı artıran bir etkidir. Bu durum bir önceki bölümde üzerinde durduğumuz büyük yapıların kendisinden küçük yapıları yutarak büyümesi olarak adlandırılan Ostwald topaklanmasının bir sonucudur. Ve yine bu yapılardan elde edilen hafıza elemanlarının bellekte tutma süreleri kuantum nokta yapıların boyut ve biçimi ile doğrudan ilişkilidir (115-116). Dolayısıyla değişkenlerin yapı üzerindeki tespit edilen bu nicelikler önemli bir yer arz etmektedir. Nanokristal yapıların hem genelde küresel gözükp hem de düzgün bir kristal yapıya sahip olduğu söylenebilir. TEM sonuçlarına bakıldığında nanokristallerin alttaştan uzak bölgelerde oluştuğu görülebilir. Alttaşa yakın bölgelerde nanokristallerin görülmediği açıktır. Bu durum daha önceki Ağan ve arkadaşlarının çalışmalarda da mevcuttur (109). Ağan ve arkadaşları HRTEM fotoğraflarını istatistiksel olarak incelemişler ve nanaokristal büyüklükleri ve dağılımları ile birlikte bu nano yapıların hangi boyutlarda meydana geldiğini istatistiksel olarak hesaplamışlardır.



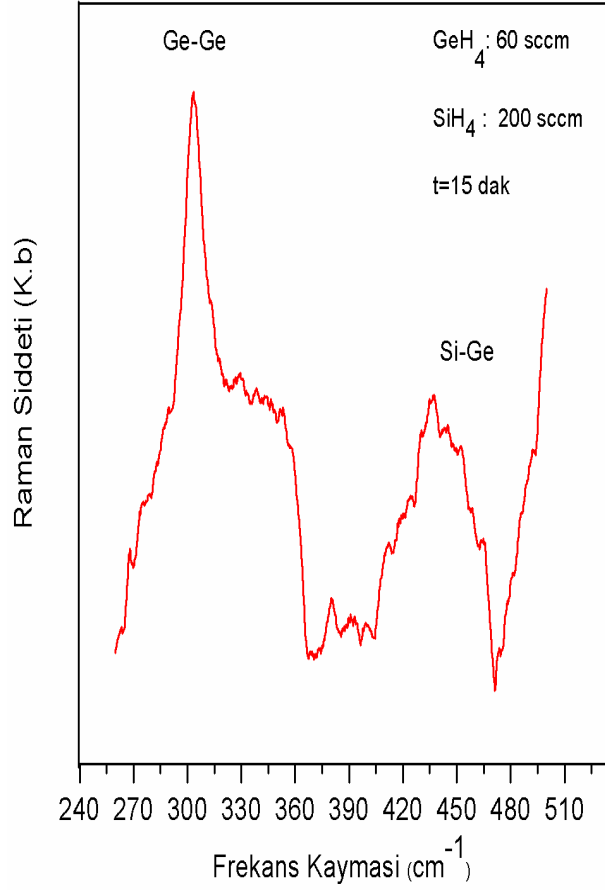
Şekil 3.18. SiO₂ içerisinde oluşturulan nanokristallerin sayısının alttaşa olan uzaklığı a) Küçük nanokristaller b) Büyük nanokristaller (109)

Şekil 3.18 den anlaşılacağı üzere alttaşa yakın mesafede daha fazla nanokristal oluşmasına karşın alttaştan uzaklaştıkça bunların sayısında bir azalmanın varlığı dikkat çekmektedir. Ancak alttaşa yakın bölgedeki nanokristallerin çaplarının alttaştan uzaktakilere oranla daha küçük olduğu tespit edilmiştir. Yani alttaştan uzaklaştıkça nanokristal çapında artış gözlemlenmiştir.

Fırınlama süresi, fırınlama sıcaklığı ve fırınlama işleminin yapılma koşulları yarıiletken nanokristallerin elde edilmesinde çok önemli bir etkidir. Tüm bu kuantum nokta yapıların Si ve Ge nanokristallerin yanında SiGe alaşım yapılarında olabileceği düşünülmektedir ve buda Raman sonuçlarıyla desteklenmiştir. Bu duruma ilişkin yapı analizleri Raman deney düzeneği yardımıyla yapılarak aşağıdaki şekilde yorumlanmıştır.

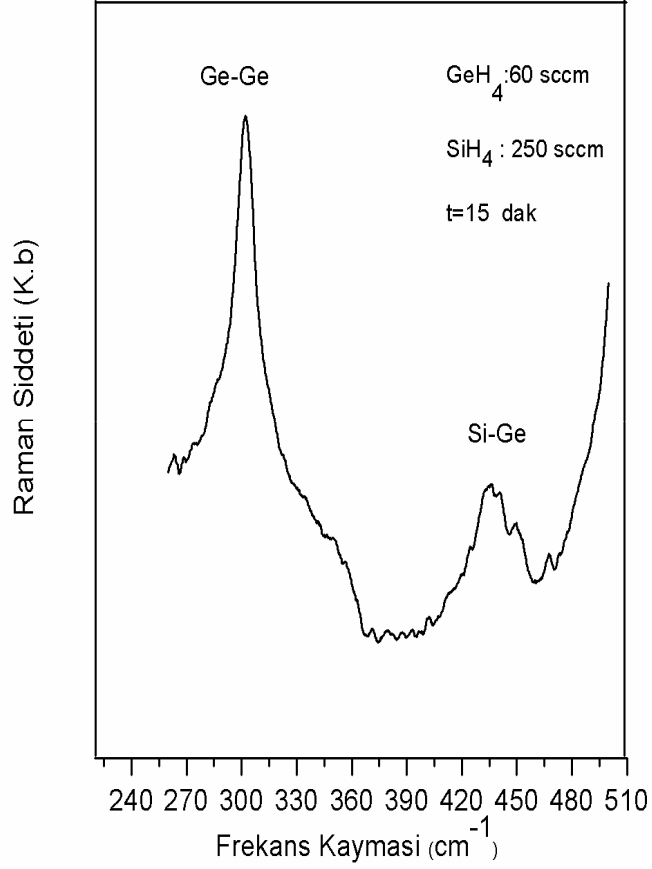
3.4. Raman Spektroskopisi Sonuçları

Ge kuantum nokta yapılar PECVD tekniği yardımıyla elde edilmek istendiğinde bu durum ancak belirli koşulların varlığında mümkün olabilmektedir. Bunlar kritik gaz akış oranı ve tavlama sıcaklığı gibi başlıca etkenlerdir. Kritik gaz akış oranının altındaki değerlerde yüksek tavlama sıcaklığına rağmen kristal Ge yapıların elde edilmesi mümkün olmayabilmektedir. Bu kısımda PECVD yöntemiyle büyütülmüş olan filmlerin karakteristiği Raman spektrumları yardımıyla incelenerek yorumlanmaktadır. Bu yöntem kimyasal yapı analizinde kullanılan tahribatsız bir yöntemdir. SiO₂ yapısı içerisindeki Ge-Ge ve Si-Ge yapılarının oluşumu hakkında kesin sonuçlar verebilmektedir. Piklerin darlığı ya da genişliğine bakarak nanokristallerin boyutları hakkında yorum yapılabilineceği de ileri sürülmüştür (24,117,118). Bilkent Üniversitesi İleri Araştırma Laboratuvarlarında ölçümleri gerçekleştirilen bazı numuneler için elde edilen Raman Spektroskopisi sonuçları şu şekildedir.



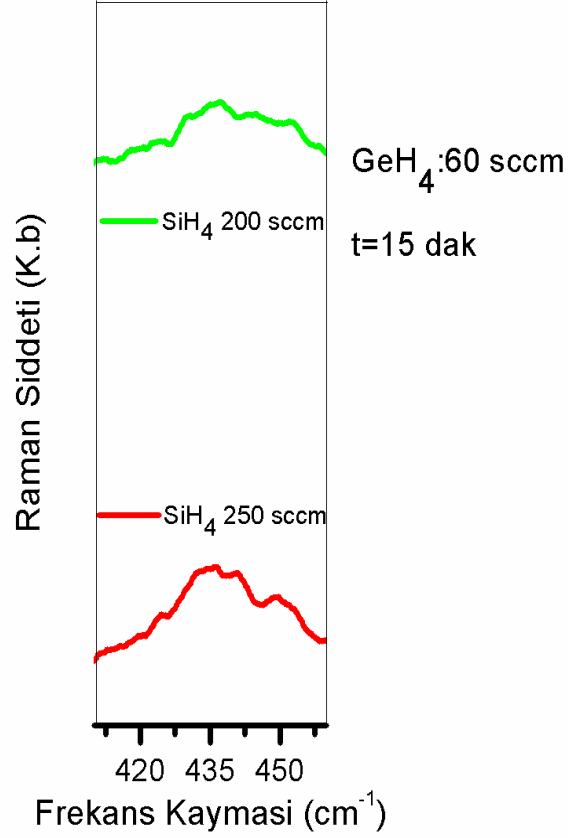
Şekil 3.19. 60 sccm GeH_4 ve 200 sccm SiH_4 gaz akış oranları kullanılarak oluşturulan SiO_2 : Ge filmlerde. $T=900^\circ\text{C}$ sıcaklık ve $t=15$ dakika süreli tavlama elde edilen numune için Raman spektroskopisi

Şekil 3.19 da $T=900^\circ\text{C}$ sıcaklıkta ve $t=15$ dakika sürede tavlanan örnekte 300 cm^{-1} civarında Ge-Ge kristalinin oluşmuş olduğu görülmektedir. Yine aynı grafikte 430 cm^{-1} civarındaki gözlemlenen pikte yapı içerisindeki Si-Ge alaşım nokta yapının varlığına işaret etmektedir (119).



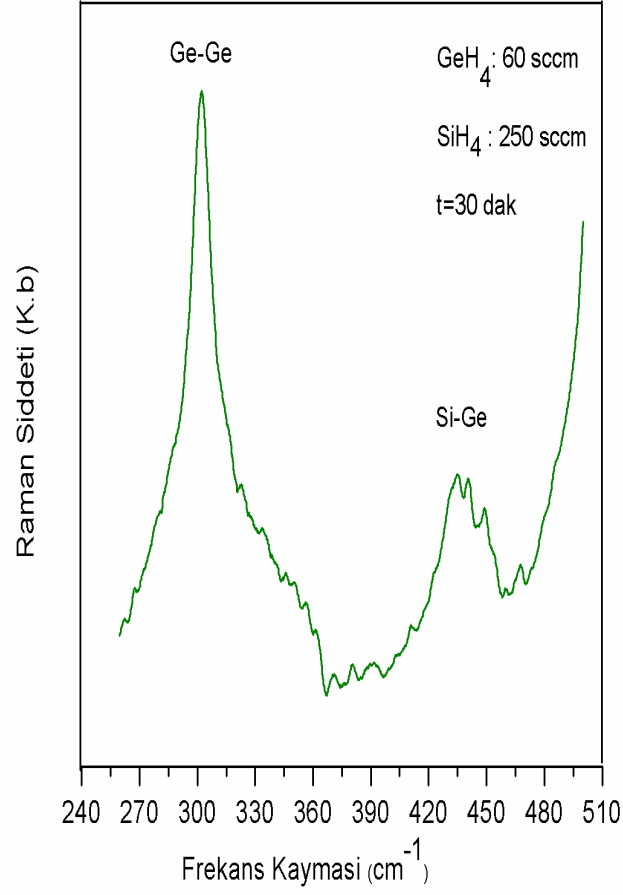
Şekil 3.20. 60 sccm GeH_4 ve 250 sccm SiH_4 gaz akış oranları kullanılarak oluşturulan SiO_2 : Ge filmlerde. $T=900^\circ\text{C}$ sıcaklık ve $t=15$ dakika süreli tavlama elde edilen numune için Raman spektroskopisi

Aynı miktar ve sürede ısı tavlama işlemine tabi tutulmuş ancak daha fazla miktarda SiH_4 gaz akış oranının da hazırlanmış Şekil 3.20 deki numune için baktığımızda 300 cm^{-1} civarında Ge-Ge kristalinin, 430 cm^{-1} civarında da yapı içerisindeki Si-Ge alaşım nokta yapının oluşmuş olduğu görülmektedir. Ancak artan SiH_4 gaz akış oranına bağlı olarak pikte bir daralmanın varlığı dikkat çekmektedir. Buda kristal boyutundaki artışla ilişkilendirilir.



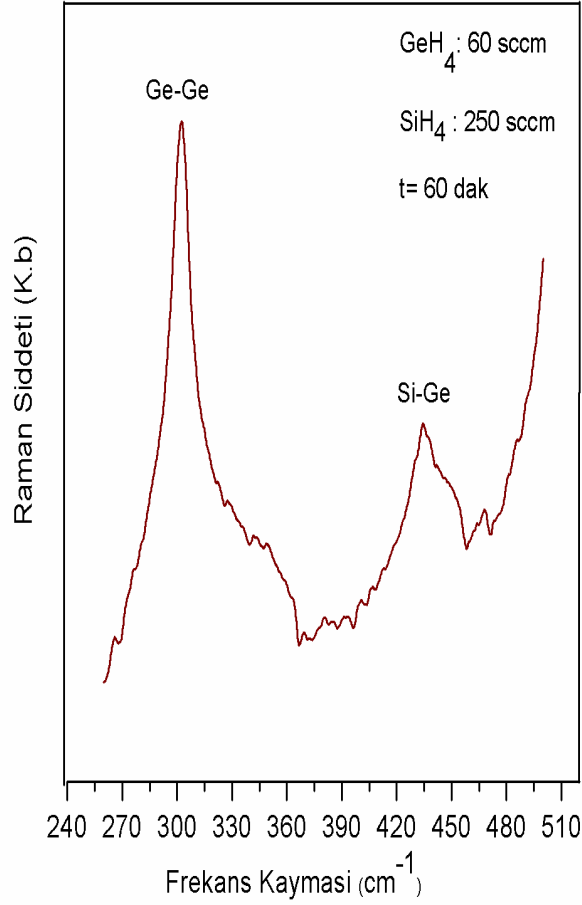
Şekil 3.21. Şekil 3.19 ve Şekil 3.20 deki aynı sıcaklık değerinde fakat farklı gaz akış oranlarında büyütülen örneklerin Si-Ge alaşım piklerinin Raman spektroskopisi

Burada aynı sıcaklık değerinde ve de aynı sürelerde tavlınmalarına karşın farklı oranlardaki SiH₄ değerlerinde elde edilmiş numunelerde Si-Ge alaşım nanokristal yapıların pik değerlerinin farklı olduğunu görmekteyiz. Yani artan gaz oranı alaşımın konsantrasyonunun artmasına sebep olmuş diyebiliriz. Aynı şekilde daralan pik değerinden yola çıkarak daha büyük yapıda nanokristallerin elde edildiğini söylemek mümkün olmaktadır (120,121).



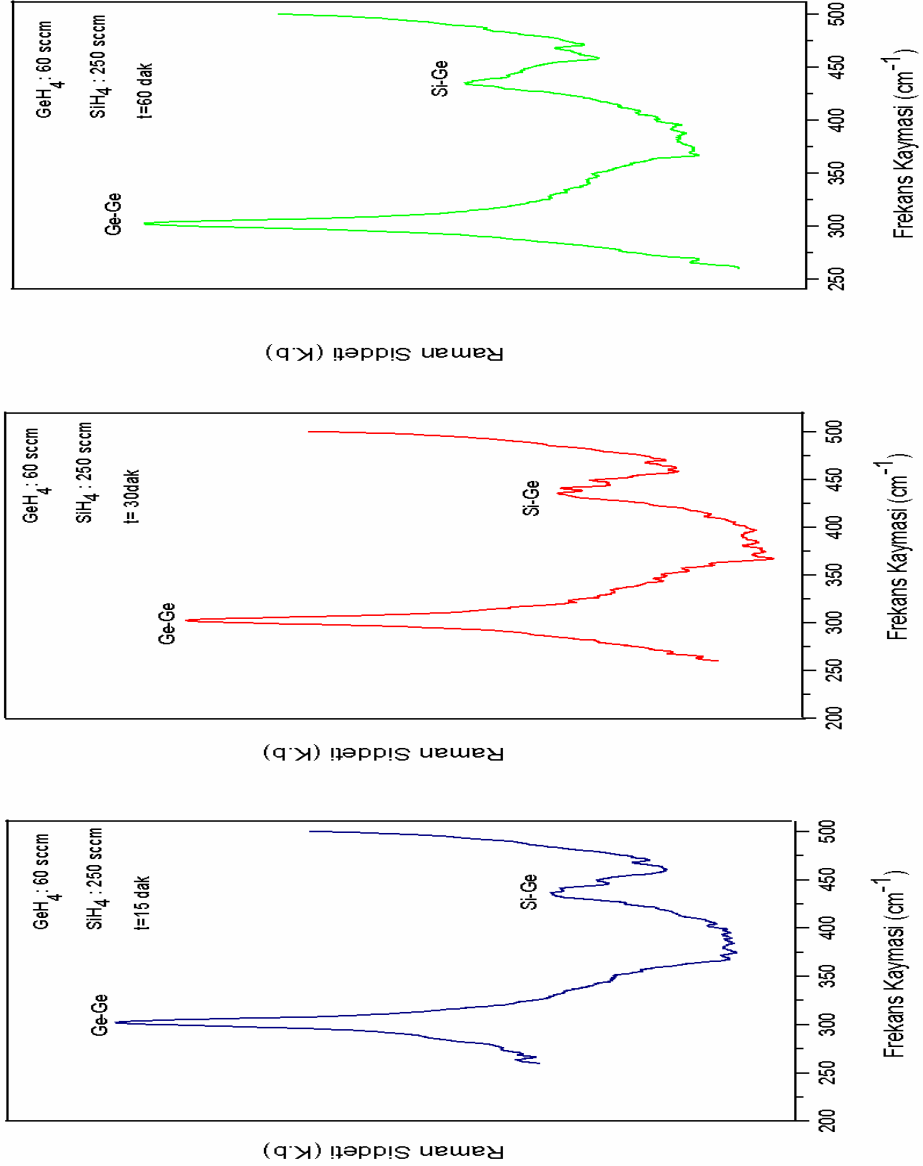
Şekil 3.22. 60 sccm GeH₄ ve 250 sccm SiH₄ gaz akış oranları kullanılarak oluşturulan SiO₂: Ge filmlerde. T=900 °C sıcaklık ve t=30 dakika süreli tavlama elde edilen numune için Raman spektroskopisi

Bu grafikte de Şekil 3.20 deki ile aynı koşullarda hazırlanarak elde edilmiş ancak ısı tavlama işleminde daha fazla sürede tavlama tabi tutulmuş örneğin Raman spektroskopisi sonucunu görmekteyiz. Görüleceği gibi uzun süreli tavlamanın bir sonucu olarak pik genişliğinde bir daralmanın varlığı çok rahat bir şekilde görülmektedir.



Şekil 3.23. 60 sccm GeH₄ ve 250 sccm SiH₄ gaz akış oranları kullanılarak oluşturulan SiO₂: Ge filmlerde. T=900 °C sıcaklık ve t=60 dakika süreli tavlama elde edilen numune için Raman spektroskopisi

Farklı sürelerde tavllanmış Şekil 3.20 , Şekil 3.22 ve Şekil 3.23 deki numunelerden elde edilen sonuçtan yola çıkarak Şekil 3.22 deki Ge-Ge bağlarının pik genişliği ile Şekil 3.23 dekinin yaklaşık aynı olduğunu söylemek mümkündür. Öte yandan Şekil 3.23 deki Si-Ge alaşım yapısına ait pik genişliğinin Şekil 3.22 dekine nazaran daha dar ve düzenli olduğu söylenebilir. Yani azda olsa tavlama süresi bu yapıyı etkilemiştir. Bu durum nano yapıların şekillerinde değişime birazda olsa katkıda bulunduğu söylenebilir. Öte yandan Ge-Ge bağlarına bakarak da t=30 dakika civarındaki bir tavlamanın yeterli olabileceğini de söylemek mümkün olabilmektedir.



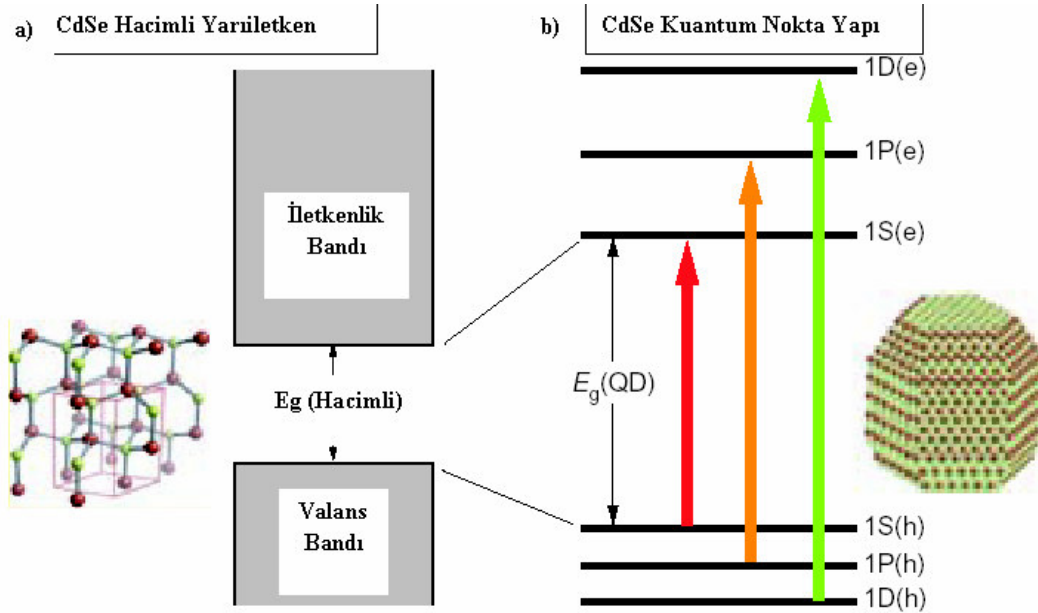
Şekil 3.24. Aynı miktarlarda gaz akış oranlarında büyütülen ancak T=900 °C sıcaklıkta farklı tavlama sürelerinde tavlanan (t=15, t=30, t=60 dak) numunelerin Raman spektroskopisi sonuçları

Şekil 3.24, aynı koşullarda hazırlanmış ancak farklı sürelerde tavlama işlemine tabi tutulmuş 3 farklı numunenin Şekil 3.20 , Şekil 3.22 ve Şekil 3.23 deki Raman spektroskopisi sonuçlarının birlikte çizilmesinden oluşmaktadır. Şekilden de anlaşılacağı üzere yukarıda da belirtildiği gibi artan tavlama süresi daha dar ve keskin pik anlamına gelmekte olup nanokristallerin şekil

ve büyüklüğü ile doğrudan ilişkilidir (122). Bu durum Ostwald topaklanması olarak adlandırılan artan enerjiye bağlı olarak büyük nanokristallerin küçükleri yutarak daha da büyümesinin bir sonucu olduğunu ortaya koymaktadır. Tavlamanın etkisi ile ilk başta oluşan nanokristaller başlangıçta farklı noktalarda bulunmalarına karşın artan süreyle beraber bir araya gelerek Si-Ge alaşımını meydana getirirler. Elde edilen bu sonuç TEM görüntüleri ile de uyum içersindedir. Tüm bu grafiklerden yola çıkarak TEM ve Raman analizlerinin birbirleri ile örtüşüklerini söyleyebilmek mümkündür (108,123,124).

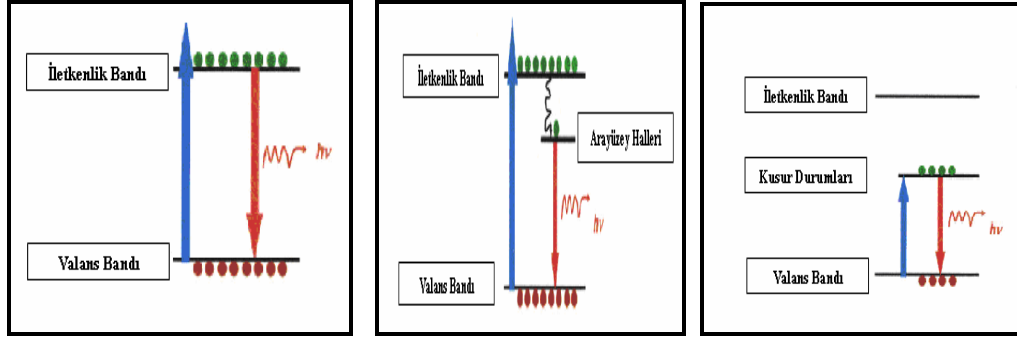
3.5. Fotoşımaya Spektroskopisi Sonuçları

Fotoşımaya spektroskopisi bilimsel araştırmalarda malzemeye hasar vermeden, temelde malzemelerin optiksel özelliklerini, malzemeyle temas olmaksızın salınan ışığın yorumlanması sonucu ölçen deneysel spektroskopi yöntemlerinden bir tanesidir.



Şekil 3.25. Hacimli bir yapı ve kuantum nokta yapılarıdaki geçişlerin şematik gösterimi

Kuantum nokta yapılarıdaki geçişlerin normal boyutlardaki geçişlerden farklı olduğunu ve ayrı enerji düzeyleri arasındaki geçişlerin farklı dalga boylarına karşılık geldiğini Şekil 3.25 den görebilmek mümkündür. Nanokristallerde dışarıdan uyarılma sonucuna bağlı olarak iletkenlik bandı ile valans bandı arasındaki geçişler için farklı durumlar söz konusu olabilmektedir.

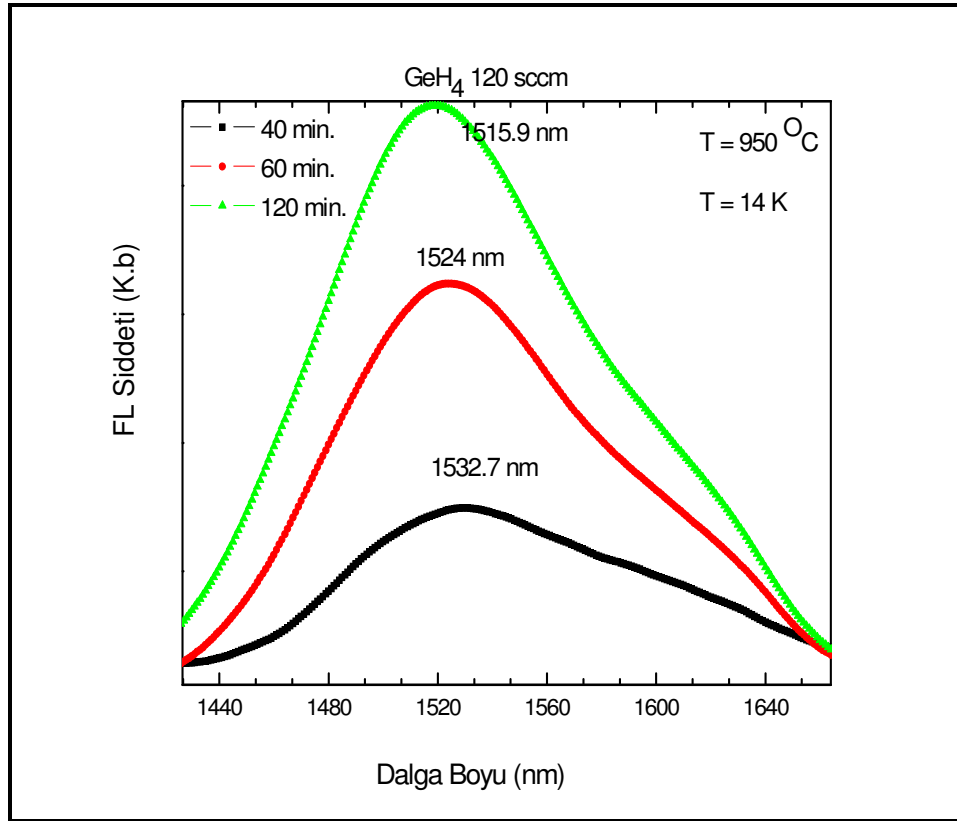


Şekil 3.26. Kuantum nokta yapıda farklı durumların varlığındaki elektron geçişlerinin sembolik gösterimleri

Şekil 3.26 da yalıtkan bir tabakanın varlığında oluşturulan kuantum nokta yapılarıdaki iletkenlik bandındaki elektronların valans bandına geçişleri esnasındaki farklı durumların olabileceği ve bunların etkileri gösterilmektedir.

Yarıiletken nanokristallerin SiO_2 matris içerisine yerleştirilmese bağlı olarak elde edilen yapıların optiksel özellikleri son zamanlarda geniş bir şekilde üzerinde durulan bir alan durumundadır. Bu yapıların fotoişıma (FL) özellikleri silisyum tabanlı elektronik devre elemanlarının (LED) üretimi için uygulanabilirliğini ortaya koymaktadır. Bu nedenle SiO_2 matris içerisine yerleştirilen nano yapıların fotoişıma özellikleri ile ilgili bir çok araştırmalar yapılmaktadır. Silisyum ve germanyum gibi indirekt bant yapısındaki yarıiletkenlerin nano metre boyutlarında görünür bölgede fotoişıma yapabilmeleri hayli ilgi çekici bir durum olup, bir çok araştırmacının dikkatlerini üzerine çekmeyi başarmıştır (125-127). Çalışmamızın bu aşamasında da yarıiletken nanokristallerin fotonik uygulamalarına yol

gösterici bir araştırma amaçlanmıştır. Yalıtkan tabaka içerisinde elde edilen Ge ve Si nanokristal kuantum nokta yapıların fotonik uygulamalarında farklı ısı tavlamanın dalga boyu ve enerjideki değişimine etkileri araştırılmıştır. Fotoışımaya (FL) şiddeti ile nanokristal boyutları arasındaki ilişki deneysel olarak açığa çıkarılmaya çalışılmıştır. Fotoışımaya ölçümleri yapılan filmler PECVD yöntemi yardımıyla 120 sccm GeH₄ gaz akış oranında büyütülmüş daha sonra Nitrojen atmosferinde 950 °C sıcaklık değerinde 40, 60 ve 120 dakika değişen sürelerde tavlama işlemine tabi tutulmuşlardır. Büyütülen bu numunelerimizin Bilkent Üniversitesi İleri Araştırma Laboratuvarlarında elde edilen fotoışımaya ölçüm sonuçlarını Şekil 3.27 de görmekteyiz.



Şekil 3.27. 950 °C sıcaklık değerinde 40, 60 ve 120 dakika sürelerde tavlanaarak hazırlanan SiO₂:Ge film için düşük sıcaklık değerinde (14 K) elde edilen fotoışımaya spektroskopisi

Şekil 3.27 de görüldüğü üzere düşük sıcaklık değerinde (14 K) alınan IR spektrumunda ≈ 1516 , ≈ 1524 ve ≈ 1533 nm civarında spektrum pikleri elde edilmiştir. Artan tavlama süresine bağlı olarak dalga boyunun azaldığı dolayısıyla enerjinin de arttığı görülmektedir. Artan tavlama süresi değerine bağlı olarak kırmızıya doğru kaymanın varlığından bahsetmek mümkündür. Elde edilen bu spektrum bölgesi telekomünikasyonda iletişim için uygun dalga boyu bölgesine karşılık gelmektedir (128,129).

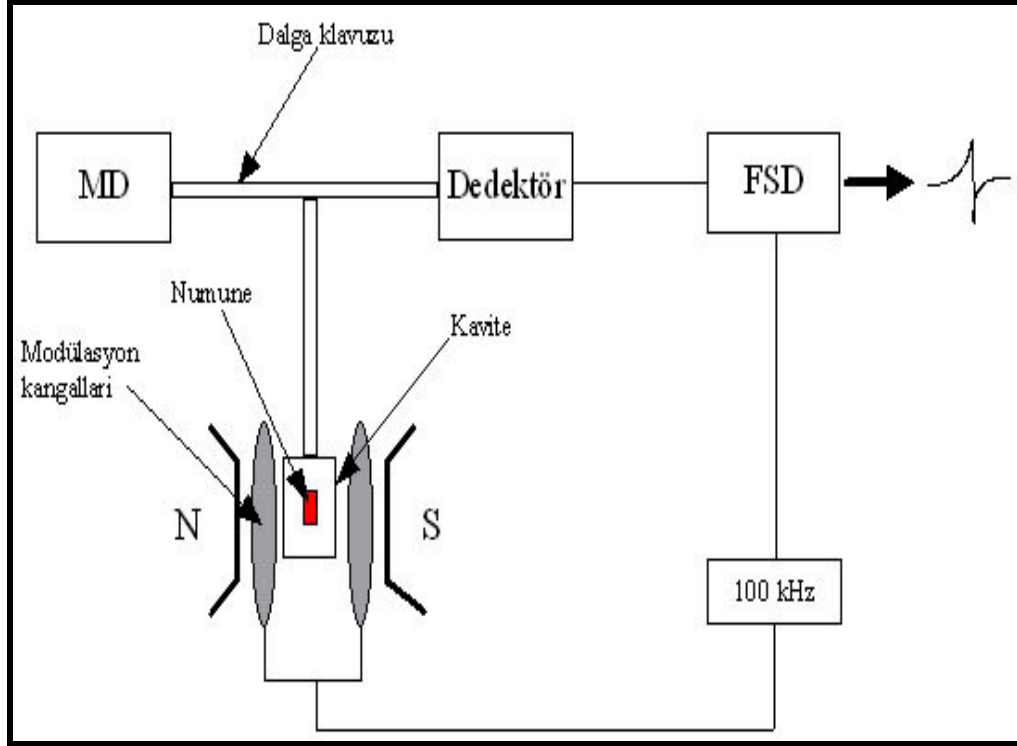
Deneysel olarak artan ısı tavlama dalga boyunda azalmaya, enerjide artışa ve fotoışığa şiddetinde de artmaya sebep olmaktadır. Öte yandan TEM analizlerinden ve Raman ölçümlerinden hatırlanacağı üzere ısı tavlama nanokristal boyutlarında bir artışa sebep olmaktadır. Yani artan boyut enerjideki değişimi ifade eder ki buda fotoışığa spektrumundaki sonuçlarda bire bir örtüşmektedir. Tavlama süresinin etkisiyle TEM de de görüldüğü üzere artan kristal boyutuna bağlı olarak fonon hapis etkisinin sonucu olarak kırmızı bölgeye kayma beklenen bir durumdur. Benzer durumlar literatür çalışmalarıyla da desteklenmektedir (130,131). Yapılan çalışmalarda düşük sıcaklıklardaki tavlama değerlerinde foto ışımaya olayı ciddi manada gerçekleşmemektedir. Fakat düşük sıcaklıklarda yapılan numune tavlamalarında Raman spektroskopisi sonuçlarında Ge-Ge ve Si fonon modlarının varlığından bahsetmek mümkündür. Yani düşük sıcaklıklardaki tavlamalarda Ge-Ge yapısı oluşmasına karşın ışımamanın olmamasından yola çıkarak ışımamanın yüksek tavlama sıcaklıklarında ortaya çıkan SiGe alaşım yapılarından kaynaklandığını söylemek mümkün olabilecektir.

3.6. Elektron Spin Rezonans (ESR) Spektroskopisi Sonuçları

Spektroskopik yöntemlerden biri olan; Elektron Spin Rezonans (ESR) ya da diğer bir ifadeyle Elektron Paramagnetik Rezonans(EPR)' ta çiftlenmemiş elektronların, spinlerinin bir dış manyetik alanla etkileşmesini incelediğinden ikinci bölümde bahsetmiştik. Malzemede ESR analizi ile malzemede elektron spinlerinin yönelim yoğunluğu yada başka bir ifadeyle şiddeti incelenmektedir. Malzemeye uygulanan manyetik alan elektron spinlerinde

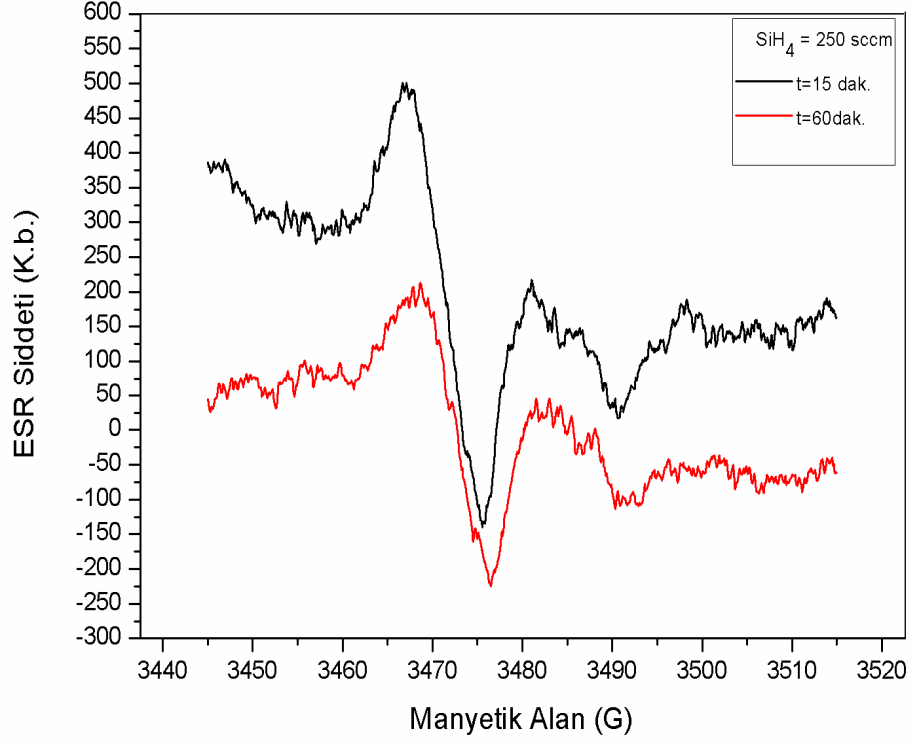
yönelimlere neden olur. Bu yönelimler uygulanan manyetik alanın büyüklüğü ve sıcaklığa bağlıdır. Spektroskopi sisteminin temel elemanlarından biri Mikrodalga (MD) kaynağıdır. Sabit frekansta ve değişen manyetik alan prensibine göre çalışan X-Band spektroskopisinde çalışma frekansı (9-10 GHz) bölgesindedir. Bu bölge Elektromagnetik spektrumda Mikrodalga (MD) bölgesine karşılık gelmektedir. Sistemi oluşturan ikinci ana unsur ise MD gücündeki değişimleri ölçebilen bir kristal dedektör ve bu dedektörün çıkış sinyalini kaydeden bir kaydediciyi içeren spektrometredir. Ana unsurlardan bir diğeri de; her bir değişimi lineer olarak değişebilen, homojen bir manyetik alan sağlayabilme kapasitesine sahip manyetik kangallardır.

Silisyum içerisine PECVD yöntemi aracılığıyla farklı gaz akış oranlarında ve tavlama sürelerinde hazırladığımız değişik kompozisyonlardaki yarıiletken nano yapıları numunelerde oluşan paramanyetik nokta kusurlarının tespiti çalışmamızın bu kısmında ele alınmaktadır. Bu amaç için şekil 3.28 deki Elektron Spin Rezonans (ESR) sistemi kullanılmıştır. Elde edilen numunelerdeki kusur merkezlerinin yoğunluğunun bilinmesi uygulama aşamasında büyük önem arz etmektedir. Yapıdaki kusurlar elektronik ve optiksel özelliklerde önemli etkilere sahiptirler. Örneğin dalga kılavuzlarında kusur merkezlerinin varlığı verimliliğin azalarak sinyal şiddetinin zayıflamasına yol açtığı bilinmektedir (132-134). Bu nedenle bu kusurların tayini ve kusur merkezlerinin yoğunluğunun tespitinde ESR yöntemi çok önemli bir teknik olmaktadır.



Şekil 3.28. ESR ölçüm işlemlerinde kullanılan Elektron Spin Rezonans spektrometresinin blok diyagramı (100)

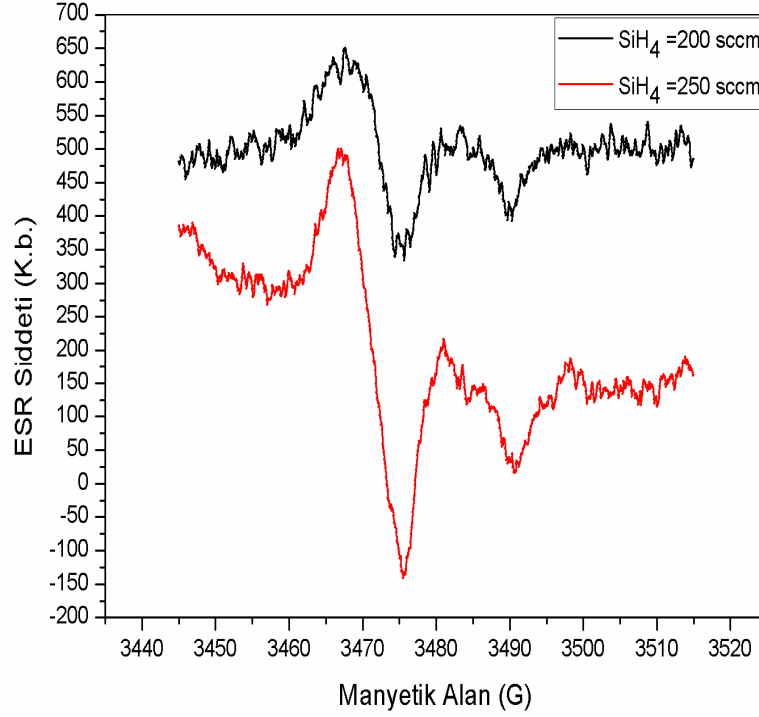
Farklı kompozisyonlarda hazırlanmış olan numunelerin ESR ölçümleri, Türkiye Atom Enerjisi Kurumu Laboratuvarlarında, oda sıcaklığında, ^{60}Co - γ kaynağı yardımıyla 119.3 kGy doz oranında γ ışınları ile ışınlanarak yapılmıştır. Çalışmamızda X-bandında EMX model ESR spektrometresi kullanılmış olup çalışma frekansı 9.746 dır. Elde edilen ESR ölçüm sonuçları Şekil 3.29 da görülmektedir.



Şekil 3.29. Aynı miktarlardaki 250 sccm SiH₄ ve 90 sccm GeH₄ gaz akış oranlarında büyütülen ancak farklı sürelerde (t=15 ve t=60 dakika) tavlama işlemine tabi tutulan numunelerin γ -ışınlarıyla ışınlaması sonucu elde edilen ESR spektrum şiddetleri

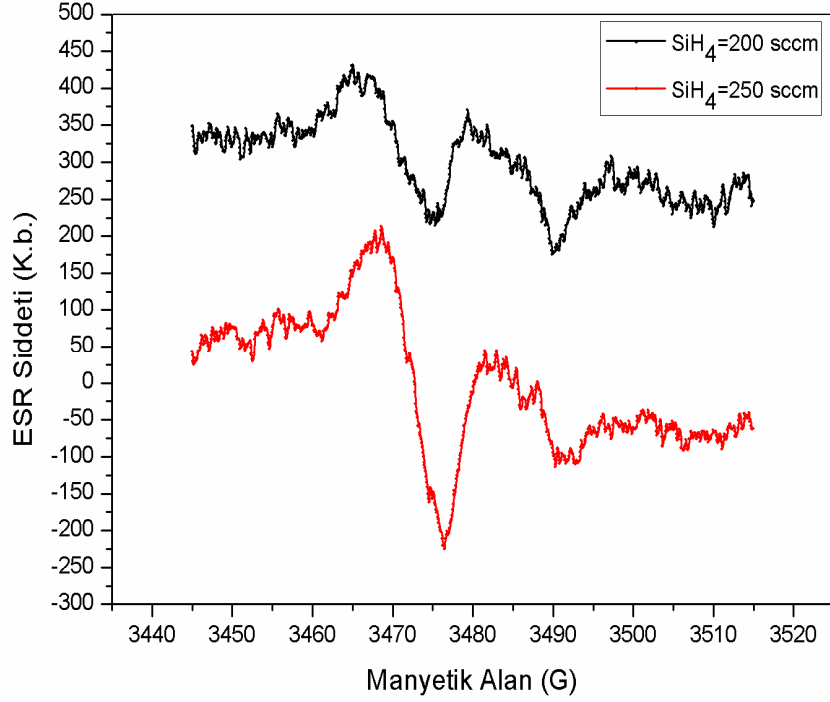
Şekil 3.29 da görüldüğü üzere aynı miktardaki gaz akış oranlarında yani aynı şartlarda PECVD yöntemi aracılığıyla hazırlanan fakat daha sonra tavlama işlemi gerçekleştirilirken farklı sürelerde tavlanan numunelerimizde ısı tavlama süresinin ESR şiddetine etkisi görülmektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere daha uzun süreli tavlanan numunede ESR şiddetinin daha düşük olduğu görülmektedir. ESR şiddetindeki azalmada yapı içerisindeki kusur (defect) konsantrasyonunun azalması anlamına gelmektedir. Yani tavlama süresinin artması kusur merkezlerinin yoğunluğunun azalmasını sağlayan bir olgudur.

Yine PECVD yöntemi yardımıyla hazırlanan ancak bu kez de tavlama süreleri eşit olup, farklı gaz akış oranlarında büyütülen filmler için elde edilen ESR spektrum sonuçlarını ise Şekil 3.30 ve Şekil 3.31 de görmekteyiz.



Şekil 3.30. Eşit süreli tavlama ($t=15$ dakika) işlemine tabi tutulan ve aynı miktardaki 90 sccm GeH_4 gazı akış oranlarında fakat farklı SiH_4 akış oranlarında elde edilen numunelerin γ -ışınlarıyla ışınlanması sonucu elde edilen ESR spektrum şiddetleri

Şekil 3.30 a bakıldığında SiH_4 gazının iki ayrı değeri için elde edilen ESR şiddet değerleri görülmektedir. Artan gaz miktarının ESR şiddetinde bir artışa sebep olduğu görülmektedir. Buradan yola çıkarak artan SiH_4 miktarına bağlı olarak kusur (defect) yoğunluğunun da arttığını söylemek mümkün olmaktadır.



Şekil 3.31. Eşit süreli tavlama ($t=60$ dakika) işlemine tabi tutulan ve aynı miktarlardaki 90 sccm GeH_4 gazı akış oranlarında fakat farklı SiH_4 akış oranlarında elde edilen numunelerin γ -ışınlarıyla ışınlanması sonucu elde edilen ESR spektrum şiddetleri

Şekil 3.31 den anlaşılacağı üzere Şekil 3.30 daki numunelerle benzer bir sonucun varlığı dikkat çekmektedir. Yani bu durumda da artan SiH_4 miktarı ESR şiddetinde artışa sebep olmuştur. Sıcaklık ve gaz akış oranlarının değiştirilmesine bağlı olarak farklı iki kombinasyonda hazırlanan numunelerden elde edilen tüm bu ESR sonuçlarından yola çıkarak şunu söylemek mümkün olabilmektedir; PECVD yöntemi yardımıyla SiO_2 içerisinde elde edilen Ge, Si ve SiGe kuantum nokta yapılı ince filmlerde artan tavlama süresi ESR şiddetinde azalmaya dolayısıyla kusur merkezlerinin sayısında düşüşe sebep olmaktadır. Farklı bir kombinasyon olması açısından film büyütme esnasında artırılan SiH_4 oranına bağlı elde edilen ölçümde, sistemin ESR şiddetinin arttığı görülmüş, buna mukabil bir biçimde de yapı içerisindeki kusur merkezlerinin yoğunluğunun da artırılan SiH_4 miktarıyla orantılı olarak arttığı gözlemlenmiştir. Bu kusur merkezleri

araştırmacılar tarafından genellikle germanyumla ilişkili paramanyetik nokta kusurları olarak adlandırılmıştır (135). Artan bu kusur yoğunluğu değerleri malzemenin elektronik ve optik özellikleri ile doğrudan ilişkilidir. ESR şiddetlerindeki artış sistemdeki çiftlenmemiş elektron sayısındaki artışın yani kopuk bağ oranlarındaki fazlalığın varlığıyla da ilişkilendirilebilir (105-107, 136-138).

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında Plazma Destekli Kimyasal Buharlaştırma Tekniği (PECVD) yöntemi kullanılarak oluşturulan ince filmlerde elde edilen nanokristallerin boyut ve dağılımlarının deney koşulları ile diğer değişkenlere bağlılığı araştırılmıştır. PECVD yöntemi yardımıyla hazırlanan ince filmler farklı gaz akış oranlarında büyütülmüş ve daha sonra nanokristallerin elde edilebilmesi için farklı sürelerde ısı tavlama işlemlerine tabi tutulmuşlardır. Değişik kombinasyonların varlığında SiO₂ film içerisinde tavlama sonucu elde edilen nanokristallerin boyut, boyut dağılımı ve yapısal özelliklerine ilişkin nitelikler TEM ve Raman spektroskopisi teknikleri yardımıyla incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan oluşan yapıların Si, Ge ve SiGe alaşım yapılı nanokristaller oldukları gözlemlenmiştir.

TEM görüntülerine bakıldığında artan gaz miktarına bağlı olarak nanokristallerin boyut ve miktarında da bir artışın varlığı tespit edilmiştir. Yine artan tavlama süresinin Ostwald topaklanması olarak adlandırılan çalışmada belirtildiği biçimde artan enerji nedeniyle büyük nanokristallerin küçük olanları yutarak daha da büyümesini sağlayacağı öngörülmektedir. Ostwald topaklanma teorisine uygun biçimde artan tavlama süresinin bir fonksiyonu olarak nanokristallerin bir araya gelerek daha büyük çaplarda nano yapıların elde edilmesini sağladığı TEM görüntülerinden açık bir biçimde görülmüştür. Yine farklı süreli ısı tavlama sonuçlarından yola çıkarak 900 °C sıcaklık değerinde 15 dakika gibi kısa süreli tavlamalarda dahi kuantum nokta yapıların elde edilebileceğini söylemek mümkündür.

Raman Spektroskopisi sonuçlarına bakıldığında yapıda Si, Ge-Ge ve Si-Ge yapılı bağlarının varlığı tespit edilmiştir. TEM sonuçlarını destekler nitelikte yapılan Raman Spektroskopisi ölçümlerinde de yapı içerisinde artan gaz miktarı ve ısı tavlama süresine paralel olarak Raman şiddetinde de artışın varlığı gözlemlenmiştir. Artan tavlama süresi daha dar ve keskin piklerin oluşmasını sağlamış bu durumda hem TEM sonuçları, hem Ostwald topaklanma ilkesi hem de literatür karşılaştırmaları neticesinde daha büyük

nanokristallerin oluşumuyla ilişkilendirilmiştir. Artan GeH_4 miktarına bağlı olarak ölçülen Raman spektroskopisi sonuçlarından yola çıkarak da artan gaz oranının SiGe alaşım piklerinin büyümesine yol açtığı gözlemlenmiştir. Yine tavlamanın bir diğer sonucu da başlangıçta farklı yerlerde olan nanokristallerin bir araya gelerek SiGe alaşım yapısını meydana getirdiği görülmüştür.

PECVD yöntemi kullanılarak oluşturulan ince filmlerin tavlama süresinin optiksel özelliklere ilişkin etkisi ise fotoişıma ölçümleri yardımıyla incelenmeye çalışılmıştır. Düşük sıcaklık değerinde yapılan ölçümlerde artan tavlama süresinin fotoişıma dalga boyunda azalmaya sebep olduğu dolayısıyla da daha büyük enerji değerlerinde geçişlere yol açtığı gözlemlenmiştir. Artan tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak fotoişıma spektrumunda kırmızı bölgeye doğru kaymanın varlığı literatür çalışmalarında ortaya konmuştur. Tavlama süresinin etkisiyle artan kristal boyutuna bağlı olarak fonon hapis etkisinin bir sonucu olarak kırmızı bölgeye kayma beklenen bir durumdur. Tavlama süresinin boyut artışına sebep olduğu TEM ve Raman spektroskopisi sonuçlarından görülmüştür. Bu duruma paralel olarak artan boyutun enerji aralığında değişime sebep olması beklenen bir sonuçtur ve fotoişıma sonuçları da bu yönde olmuştur. Sonuç olarak artan ısı tavlama süresi nanokristal boyutunda artışa, dalga boyunda azalmaya, enerji değerinde artışa ve fotoişıma şiddetinde yükselmeye yol açmıştır. 1516 ile 1533 nm civarında elde edilen spektrum bölgesi telekomünikasyon da iletişim amaçlı kullanılan dalga boyu bölgesine karşılık gelmektedir.

PECVD yöntemi aracılığı ile büyüttüğümüz ince filmlerde oluşan yapı kusurlarının varlığını tespit etmek için numunelerin Elektron Spin Rezonans (ESR) ölçümleri yapılmıştır. Tavlama süresi ve gaz akış oranlarının değiştirilmesine bağlı olarak farklı iki kombinasyonda hazırlanan numuneleri ESR şiddetlerindeki değişimler ayrı ayrı incelenmiş ve elde edilen sonuçlarından artan tavlama süresinin ESR şiddetinde azalmaya, yine aynı şekilde artan SiH_4 miktarının da ESR şiddetinde artışa sebep olduğu görülmüştür. Tavlama süresinin uzun tutulmasının ESR şiddetinde azalmaya

buna bağlı olarak yapı içerisinde ki kusur (defect) yoğunluğunun da azalmasına sebep olduğu tespit edilmiştir. Yani artan avlama suresi kusur merkezlerinin azalmasını sağlayan bir olgudur. İkinci bir işlemde PECVD yöntemi yardımıyla ince film büyütme esnasında SiH₄ gaz miktarlarının değiştirilmesi ile elde edilen numunelerin ESR sonuçlarında, artan gaz miktarına bağlı olarak ESR şiddetinde de artış meydana gelmektedir. Dolayısıyla ince film hazırlanması esnasında orama gönderilen gaz miktarının belirli bir orandan fazla olması durumunda kusur merkezlerinde artışa sebep olacağı belirlenmiştir. Artan bu kusur yoğunluğu değerleri malzemelerin optik ve elektronik özelliklerini doğrudan değiştiren bir etken olacaktır.

Günümüz teknolojisinde geniş bir kullanım alanına sahip SiO₂ matris içerisinde elde edilen yarıiletken kuantum nokta yapıların hazırlanma koşulları malzemenin özelliklerini doğrudan değiştirebilen bir etken durumundadır. Bu koşullara bağlı olarak malzeme kalitesindeki değişim uygulamada verimliliğin artmasına ya da azalmasına sebep olabilmektedir. Örneğin bu yapılardan elde edilen ışık yayıcılar ya da hafıza elemanlarının bellekte tutma süre ve kapasiteleri kuantum nokta yapıların boyut ve biçimler ile doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle boyut ve biçime etki eden faktörlerin önceden belirlenmesi uygulanma sürecinde verimliliği doğrudan arttıran bir etken olacaktır. Dolayısıyla bu tez çalışmamızda tespit edilen değişkenlerin, kuantum nokta yapılar üzerindeki etkilerine ilişkin sonuçların teknolojik uygulamalarda bir yol gösterici olabilmesi mit edilmektedir.

Bugün bilimsel araştırmalarda bulunan kurum ve kuruluşlar mevcut teknolojik cihazları daha küçük boyutlarda ve daha yüksek performans değerlerinde üretebilmeyi amaçlamaktadır. Bu yapılarda meydana gelen küçülmeler birtakım sorunları da beraberinde getirmektedir. Bu sorunların zmne ilişkin üzerinde durulması gereken en önemli araştırma konularından biride MOS (Metal Oksit Yarıiletken) yapılardır. Bilindiği üzere bilgisayar işlemcilerinde ve belleklerinde temel birim olarak MOS yapılar kullanılmaktadır. Mevcut teknolojilere oranla yarıiletken nano yapıların MOS

yapıların üretiminde de yeni bir yöntem olacağı küçülen boyutların meydana getirdiği sızıntı akımı vb. problemlerin daha da aza indirgenebileceği düşünülerek, bundan sonraki çalışmalarda yarıiletken yapıları nano boyutta MOS devre elemanlarının niteliklerinin araştırılmasının yararlı olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- (1) Wang, K. L., Liu J. L., Jin, G. J., Self-Assembled Ge Quantum Dots on Si and Their Applications, *Crystal Growth*, 237-239, 1982.
- (2) Wang, Y. Q., Kong, G. L., Chen, W.D., Diao, H.W., Chen, C. Y., Zhang, S. B., Liao, X. B., Getting high-efficiency photoluminescence from. Si nanocrystals in SiO₂ matrix, *Appl. Phys. Lett.* 81 4174, 2002.
- (3) Shlimak, I., Vagner, I., Safarov, V.I., *Proc.25th Int. Conf. On the Physics of Semiconductors (Osaka:Springer) 2000.*
- (4) Gaponenko, S. V., *Optical properties of semiconductor nanocrystal, Cambridge University press 1998.*
- (5) Nishii, J., Kintaka, K., Hosono. H., Kawazone. H., Kato, M., Muta, K., Pair generation of Ge electron centers and self-trapped hole centers in GeO₂-SiO₂ glasses by KrF excimer-laser irradiation, *Phys. Rev. B* 60: 7166, 1999.
- (6) Ohba, R., Sugiyama, N., Uchida, K., Kaga, J., Tonumi, A., Non-Volatile Si Quantum Memory with Self-Aligned Doubly-Stacked. Dots, *IEDM Tech. Dig.*, pp. 313-316, 2000.
- (7) Phillips, J., Evaluation of the fundamental properties of quantum dot infrared detectors, *J. Appl. Phys.* 91, 4590, 2002.
- (8) Beyer, A., Müller, E., Stutz, H., Grutzmacher, D., Size control of carbon-induced Ge quantum dots, *Appl. Phys. Lett.* 77, 3218, 2000.
- (9) Saito, A., Suemoto, T., Luminescence in selectively excited germanium microcrystallites, *Phys. Rev. B* 56, R1688, 1997.
- (10) Sendova-Vassilova, M., Tzenov, N., Dimova-Malinovska, D., Rossenbaver, M., Stutzmann, M., Josepovits, K.V., Structural and luminescence studies of stain-etched and electrochemically etched germanium, *Thin Solid Films*, Vol: 255, p282-285, 1995.
- (11) Tiwari, S., Rana, F., Hanafi, H., Hartstein A., Crabbe, E.F., Chan, K., A silicon nanocrystals based memory, *Appl. Phys Lett.* , 68,1377,1996.
- (12) Kanoun, M., Souifi, A., Baron, T., Mazen, F., Electrical study of Ge-nanocrystal based metal-oxide-semiconductor structures for p-type

nonvolatile memory applications, *Appl. Phys. Lett.*, 84, 5079, 2004.

- (13) Dana, A., Ağan, S., Tokay, S., Aydınli, A., Finstand, T.G., Raman and TEM studies of Ge nanocrystal formation in $\text{SiO}_x\text{:Ge/SiO}_x$ multilayers, *Phys. Stat. Sol. c* 4, No.2, 288-291, 2007.
- (14) Ağan, S., Dana, A., Aydınli, A., TEM studies of Ge nanocrystal formation in PECVD grown $\text{SiO}_2\text{:Ge/SiO}_2$ multilayers *J. Phys. Condes. Matter.* 18, 5037- 5045, 2006.
- (15) Autheron, N.M., "Electron Spin Resonance and Applications" John Wiley and Sons Inc. , U. S. A. 1973.
- (16) ERTSON, J., "Doping Mechanism in a-Si:H." *Phys. Rev. B* 31(6): 3817-21, 1985.
- (17) Azey, K.W., Estle, T.L., Holzschuh E., Meier, P.F., Patterson, B.D., and Richner, M., "Anisotropy of the Electronic Factors for Anomalous Muonium in Silicon and Germanium." *Phys. Rev. B* 33(3): 1546-52, 1986.
- (18) Bonin, M.A., Takeda, K., Williams, F., "Anisotropy of Nitrogen Hyperfine Coupling and g Factor in the ESR Spectra of Trapped Electrons in Gamma-Irradiated Crystalline Organic Cyanides." *J. Chem. Phys.* 50:5423-24, 1969.
- (19) Box, H.C., Budzinski, E.E., and Freund, H.G., "Electron Trapping in Irradiated Single Crystals of Organic Compounds)." *J. Chem. Phys.* 69(3): 1309-11, 1978.
- (20) Masiakowski, J.T., Lunda, A., "An Electron Spin Resonance Study of Triplet Radical Pairs in Single Crystals of X-Irradiated L-Ascorbic Acid at 77K." *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 83:1869-77, 1987.
- (21) Matsuyama, T., and Yamaoka, H., "Radical Pairs in Irradiated Crystals." *J. Chem. Phys.* 68(1):331-3, 1978.
- (22) Rossi, C, Laschi, F., Pogni, F., Pogni, R., Tiezzi, E., Basosi, "Magnetic Resonance Reinvestigation of Mn^{II} -5'ATP Equilibria in Solution." *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 84(10):3331-40, 1988.
- (23) Koksai, F., Yuksel, H., "EPR of Radiation Damage Centers in NaNO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, BaS and $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$." *Z Naturforsch.* 30a:269-72, 1975.
- (24) Wu, X.L., Gao, T., Bao, X. M., Yan, F., Jiang, S. S., Feng, D.,

- Annealing temperature dependence of Raman scattering in Ge⁺-implanted SiO₂ films, *Appl. Phys.* 82, 2704, 1997.
- (25) Oberdörster, G., Oberdörster, E., Oberdörster, J., "Nanotoxicology: an emerging discipline from studies of ultrafine particles". *Environmental Health Perspectives* 113(7):823-839, 2005.
- (26) Serincan, U., Kartopu, G., Gtierness, A., Finstad, T.G., Turan. R., Ekinici, Y., Bayliss, S.C., Characterization of Ge nanocrystals embedded in SiO₂ by Raman Spectroscopy, *Semicond. Sci. Technol.* 19, 247, 2004.
- (27) Ostraal, M.L., De Blauwe, I., Gren, M.L., Bell, L.D., Brongersma, M.L., Caperson, R.C., Flagan, I., Atwaler. *Appl. Phys. Lett.* 79, 433, 2001.
- (28) Alivisatos, A. P., *Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals*, *J. Phys. Chem.* 100, 13226, 1996.
- (29) Gaponenko, S. V., *Optial Propoerties of Semiconductor Nanocrystals*, Cambirdge Universitiy Pres (28), 1998.
- (30) Aktaş, Ş., Okan, Ş., Akbaş, H., "Electric field effect on the binding energy of a hydrogenic impurity in coaxial GaAs/AlxGa1-xAs quantum well-wires" *Superlattices and Microstructures*, 30, 129, 2001.
- (31) Tran-Thoai, D.B., "Effect of the electric field on a hydrogenic impurity in a quantum-well wire", *Physica B*, 205, 273, 1995.
- (32) Kashyap, R., *Fiber Bragg Gratings* (Academic, New York) 1999.
- (33) Nicollian, E. H., Brews, J. R., *MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology* (Wiley, New York) 1982.
- (34) Tiwari, S., Rana, F., Hanafi, H., Hartstein, A., Crabbe, E.F., Chan, K., A silicon nanocrystals based memory, *Appl. Phys. Lett.* 68, 1377, 1996.
- (35) Macleod, A., *Thin Films Optical Filters*, 3rd ed., Institue of Physics Publishing, Bristol 2001.
- (36) Fanderlik, I., *Silica Glass and Its Applcation* (Elsevier Amstrdam) 1991.
- (37) Wang, K. L., Liu, J.L., Jin, G., Self-assembled Ge quantum dots on Si and their applications *Crystal Growth* 237-239, p1892, 2002.
- (38) Wang, Y. Q., Kong, G. L., Chen, W.D., Diao, H. W., Chen, C. Y., Zhang S.B., Liao, X. B., *Getting High-Efficiency Photoluminescence*

- from Si Nanocrystals in. SiO₂ Matrix, Appl. Phys. Lett., 81, 4174, 2002.
- (39) Averin, D. V., Likharev, K. K., Coulomb blockade of single-electron tunneling, and coherent oscillations in small tunnel junctions, J. Low-Temp. Phys., 77, 2394, 1986.
- (40) Meseguer, F., Blanco, A., Miguez, H., Garcia-Santamaria, F., Ibisate M., Lopez, C., Synthesis of Inverse Opals, Coll. Surf., 202, 281, 2002.
- (41) Shlimak, I., Vagner, I., Safarov, V. I., in Proceedings of the 25th International Conference on the Physics of Semiconductors, Springer, Osake, 2000.
- (42) Jie, Y. E., Xiong, Y. N., Wee, A. T. S., Huan, C. H. A., Ji, W., Dynamics of optical non linearity of Ge nanocrystals in silica matrix, Appl. Phys. Lett., 77, 3926, 2000.
- (43) Skorupa, W., Rebohle, L., Gebel, T., Group-IV nanoclusters formation by ion beam synthesis, Appl. Phys., A Mater Sci. Process. 76, 1049, 2003.
- (44) Marstein, E.S., Gunnæs, A.E., Serincan, U., Turan, R., Olsen, A., Finstad, T.G., Nanocrystal and nanocluster formation and oxidation in annealed Ge-implanted SiO₂ films, Surf. Coat. Technol. 158–159, 544, 2002.
- (45) C.L. Heng, T.G. Finstad, Physica E-Low-Dimens. Syst. Nanostruct. 26, 386, 2005.
- (46) Choi, W.K., Ho, V., Ng, V., Ho, Y.W., Ng, S.P., Chim, W.K., Germanium diffusion and nanocrystal formation in silicon oxide on silicon substrate under rapid thermal anneal in Appl. Phys. Lett. 86, 143114, 2005.
- (47) Ishikawa, Y., Shibata, N., Fukatsu, S., Stratified suspension of highly ordered Si nanoparticles in SiO₂ created by Si MBE with oxygen co-implantation, Journal of Crystal Growth, Vol: 175 Pages 493-498, 1996.
- (48) Soni, R. K., Fonseca, L. F., Resto, O., Buzaianu, M., Weisz, S. Z., Charge transfer vibronic excitons in ferroelectric oxides: experiment and theory, J. Lumin. 83-84, 187, 1999.
- (49) Maeda, N., Tsukamoto, Y., Yazawa, Y., Kanemitsu, Y., Masumoto,

- Y., Visible photoluminescence of Ge microcrystals embedded in SiO₂ glassy matrices Appl. Phys. Lett. 59, 3168, 1991.
- (50) Melnikov, D.V., Chelikowsky, J.R., Ab Initio Absorption Spectra of germanium Nanocrystals, Solid State Commun. 127, 361, 2003.
- (51) Takagahara, Takeda, K., Theory of quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials, Physical Review B. Volume 46 Number 23, 1992.
- (52) 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).
- (53) 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.
- (54) Böer, K. W., *Survey of Semiconductor Physics*, Van Nostrand Reinhold, NY, 1990.
- (55) 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.
- (56) Hao, M., Hwang, H., Lee, J.C., Memory effects of silicon implanted oxides for electrically erasable programmable read only memory applications, Appl. Phys. Lett. 62, 1530, 1993.
- (57) Heng, C.L., Finstad, T.G., Li, Y.J., Gunnæs, A.E., Olsen, A., Storås, P., Ge nanoparticle formation and photoluminescence in Er doped SiO₂ films: influence of sputter gas and annealing, Microelectron. J. 36, 531, 2005.
- (58) Tiwari, S., Rana, F., Chan, K., Hanafi, H., Chen, W., Uchanan, D. B., Voalite and Non-Voalite Memories in Silicon with Nanocrystal storage, Tech. Dig.- Int. Electron Devices Meet., 521, 1995.
- (59) Yano, K., Ishii, T., Hashimoto, T., Kobayashi, T., Murai, F., Seki, K., Room-temperature single-electron memory, IEEE Trans. Electron Devices 41, 1628, 1994.

- (60) Baron, T., Pelissier, B., Perniola, L., Mazen, F., Hartmann J. M., Rolland, G., Chemical vapor deposition of Ge nanocrystals on SiO₂ Appl. Phys. Lett. 83 (7), 1444, 2003.
- (61) Sze, S.M., VLSI Technology, 2nd Ed., McGraw-Hill Book Company, 1988.
- (62) Hayashi, R., Yamamoto, M., Tsunetomo, K., Kohno, K., Osaka, Y., Nasu, H., Preparation and Properties of Ge Microcrystals Embedded in SiO₂ Glass Films, Japan. J. Appl. Phys. 29, 756, 1990.
- (63) Shimizu-Iwayama, T., Ohshima, M., Niimi, T., Nakao, S., Saitoh, K., Fujita, T., Itoh, N., Visible photoluminescence related to Si precipitates in Si⁺-implanted SiO₂, J. Phys.: Condens. Matter 5, L375, 1993.
- (64) Lalic, N., Linnros, J., Light emitting diode structure based on Si nanocrystals by implantation into thermal oxide, J Lumin. 80, 263, 1999.
- (65) Matsuda, T., Kawabe, M., Iwata, H., Nonmembers, K., Ohzone, T., Visible Electroluminescence from MOS Capacitors with Si-Implanted SiO₂, IEICE Trans. Electron. 11 t ,1895, 2002.
- (66) Rebohle, L., Von Borany, J., Yankov, R. A., Skorupa, W., I. E., Leo, K., Strong blue and violet photoluminescence and electroluminescence from germanium-implanted and silicon-implanted silicon-dioxide layers, Appl. Phys. Lett. 71, 2809, 1997.
- (67) Li, P. W., Liao, W. M., Lin, S. W., Chen, P. S., Lu, S. C., 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.
- (68) Min She, Ya-Chin King, Tsu-Jae King, Hu, C., "Modeling and design of nanocrystal memory devices," proceeding of Device Research Conference, p.139, 2001.
- (69) Thean, A., Jean-Pierre Leburton, "Computer analysis of geometry and strain effect in silicon nano-crystal floating-gate flash memory devices," Device Research Conference, pp. 69 -70, 2001.
- (70) Niquet, Y. M., Allan, G., Delerue, C., Lannoo, M., "Quantum

- confinement in germanium nanocrystals," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, No. 8, p.1182, 2000.
- (71) Mondolfo, L. F., Grain Rfinement in the casting of Non Ferrous Alloys, Grain Rfinement in casting and welds. Metallurgical society of AIME 3-5, 1983.
- (72) Cahn, J. C., The Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids, *Fundamentals of Physics Metallurgy*, Institute of Metals: London 103 1969.
- (73) Wagner, C. Z., *Elektrochem.* 65, 581, 1961.
- (74) Lifshitz, J. M., Slyozov, V. V., The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions *J. Phys. Chem. Solids* 19, 35, 1961.
- (75) Brongersma, M. L., Polman, A., Min, K. S., Boer, E., Tambo, T., Atwater, H. A., Tuning the emission wavelength of Si nanocrystals in SiO₂ by oxidation, *Appl. Phys. Lett.* 72 ,2577, 1998.
- (76) Neufeld, E., Wang, S., Apetz, R., Buchal, C., Carius, R., White, C. W., Thomas, D. K. , Effect of annealing and H₂ passivation on the photoluminescence of Si nanocrystals in SiO₂, *Thin Solid Films*,294, 238,1997.
- (77) Wilkinson, A. R., Elliman, R. G., Kinetics of H₂ passivation of Si nanocrystals in. SiO₂, *Phys. Rev. B* 68, 155302 ,2003.
- (78) Tokay, M.S., Ge Nanokristallerin SiN_x ve SiO_x matris İçerisindeki Optik ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, 2006.
- (79) Barna, A., Peicz, B., Menyhard M., *Micron* 30,267–276, Pergamon, 1999.
- (80) Williams, D. B. , Carter, C.B., *Transmission electron microscopy: a textbook for materials science* Plenum Press New York p. 5, 1996.
- (81) Williams, D. B. , Carter, C.B., *Transmission electron microscopy: a textbook for materials science* Plenum Press New York p. 22, 1996.
- (82) Hayes, W., Loudon, R., 'Scattering of Lights by Crystals' Newyork Chichester Toronto, 6-87, 1978.
- (83) Straughan, P. Walker, S., *Spectroscopy*, Chapman and Hill, London, Vol. 2, 198, pp. 225-258, 1962.

- (84) Loader, J., Basic Laser Raman Spectroscopy, Heyden & Son, London 1970.
- (85) Hayes, W., Loudon, R., "Scattering Of Light By Crystals", John Willy & Sons Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 6-87, 1978.
- (86) Stella, A., Tognini, P., Bottani, C. E., Milani, P., Cheyssac, P., Kofman, R., Raman versus interband absorption in Ge quantum dots Thin Solid Films Volume 318, Issues 1-2, 15 April, Pages 100-102, 1998.
- (87) Banwel, C. N., Mc Cash, E. M., Fundamental of Molecular Spectroscopy. Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited , 308 p. New Delhi 1994.
- (88) Siebert , F., Hildebrant, P., Vibrational Spectroscopy in Life Science. Willey-Vch Verlag GMBH p. 310 Weinheim, 2008
- (89) Craciun, V., Leborgne, C.B., Nicholls, E.J., Boyd, I.W., Light Emission from Ge Nanoparticles formed by UV Assisted Oxidation of SiGe Appl. Phys. Lett., 69, 1506, 1996.
- (90) Weigand, R., Zacharias, M., Blasing, J., Veit, P., Christen, J., Wendler, E., On the origin of blue light emission from Ge-nanocrystals containing a-SiO_x films, superlattices and micro structures, p. 349-354, 1998.
- (91) Kittel, C., Introduction to Solid State Physics, Wiley, New York 45, 1996.
- (92) Perkowitz, S., Optical Characterization of Semiconductors, Academic Press, London, 1993.
- (93) Walker, S. Straw, H.,. "Spectroscopy" Volume I. Great Britain University Pres, 1, Aberdeen, 1961.
- (94) Hill, K. O., Fujii, Y., Johnson, D. C., Kawasaki, B. S., "Photosensitivity in optical fiber waveguides: Application to reflection filter fabrication, " Appl. Phys. Lett. 32, 647-649, 1978.
- (95) Atherton, N.M., " Electron Spin Resonance Theory and Applications" , John Wiley and Sons Inc., U. S. A. 1973.
- (96) Gorter, J., Haadel, Anti-ferromagnetism at the absolute zero of temperature in the case of rhombic symmetry, J., Physica 18 , 285, 1952.

- (97) Nishi, Y., Study of Silicon-Silicon Dioxide Structure by Electron Spin Resonance I, Jpn. J. Appl. Phys. 10, 52,1971.
- (98) Nishi, Y., Tanaka, T., Ohwada, A., Study of Silicon-Silicon Dioxide Structure by Electron Spin Resonance II, Jpn. J. Appl. Phys. 11, 85, 1972.
- (99) Neustrev, V.B., Colour centres in germanosilicate glass and optical bres J. Phys. Condens. Matter 6, 6901, 1994.
- (100) <http://www.taek.gov.tr/sanaem/31-teknoloji-bolumu/718-malzeme-birimi-elektron-spin-rezonansesr.html> (Erişim tarihi: 27.08.2010)
- (101) Afanasev, W., Fedorenko, Y.G., Stesmans, A., Interface traps and dangling-bond defects in (100) Ge/HfO₂. Appl Phys Lett;87: 032107, 2005.
- (102) Messina, F., Cannas, M., A first-principles study Paramagnetic centers in Ge-doped silica, Phys. Rev. B 72, 195212, 2005.
- (103) Poindexter, E.H., Gerardi, G.J., Rueckel, M.E, Caplan, P.J., Johnson, N.M., Biegelsen, D.K., Electronic traps and Pb centers at the Si=SiO₂ interface:band-gap energy distribution. J Appl Phys;56: 2844–9, 1984.
- (104) Pacchioni, G., Skuja, L., Griscom, D., Defects in SiO₂ and Related Dielectrics: Science and Technology, Kluwer Academic, 2000.
- (105) Origlio, G., Girard, S., Cannas, M., Ouerdane, Y., Boscaino, R., Boukenter, A., Paramagnetic germanium-related centers induced by energetic radiation in optical fibers and preforms , Journal of Non-Cristaline Solids , 355, 1054, 2009.
- (106) Agnello, S., Alessi, A., Gelardi, F.M., Boscaino, R., Parlato, A., Grandi, S., Magistris, A., Effect of oxygen deficiency on the radiation sensitivity of sol-gel Ge-doped amorphous SiO₂, Eur. Phys. J.,B 61, 25, 2008.
- (107) Messina, F., Angello, S., Boscaino, R., Cannas, M., Grandi, S., optical defect center embedded in silica film, J.Non-Cryst. Solids 353,670,2007.
- (108) Kaito, C., Kamitsuji, K., Tanaka, S., Kido, O., Kurumada, M., Sato, T., Kimura, Y., Suzuki, H., Saito Y., Direct observation of thermal alteration of mixed film of Ge and SiO, Thin Solid Films 483 396–

399, 2005 .

- (109) Ağan,S., Çelik-Aktaş, A., Zuo, J.M., Dana, A., Aydınli, A., Synthesis and size differentiation of Ge nanocrystals in amorphous SiO₂, Appl. Phys. A 83, 107-110, 2006.
- (110) Cai, Q., Zhou, H., Lu, F., The effects of thermal annealing in self-assembled Ge/Si quantum dots Applied Surface Science 253, 4792–4795, 2007.
- (111) Foss, S., Finstad, T.G., Dana, A., Aydınli, A., Growth of Ge nanoparticles on SiO₂/Si interfaces during annealing of plasma enhanced chemical vapor deposited thin films Thin Solid Films 515, 6381–6384, 2007.
- (112) Xu, Q., Sharp, I.D., Liao, C.Y., Yi, D.O, Ager, X.W., Beeman, J.W., Yu, K.M., Chrzan, D.C., Haller, E.E., Germanium Nanocrystals Embedded in Sapphire Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 818, M11.17.1, 2004.
- (113) Fukuda, H., Kobayashi, T., Endoh, T., Nomura, S., Sakai, A., Ueda, Y., Growth and characterization of Ge nanocrystals in ultrathin SiO₂ films Appl. Surf. Sci. 130–132, 776, 1998.
- (114) Jie, Y.X., Wee, A.T.S., A.C.H., Huan, Sun, W., Shen, Z.X., Chua, S.L., Raman and photoluminescence properties of Ge nanocrystals in silicon oxide matrix. Materials Science and Engineering, B 107 (1), 8-13, 2004.
- (115) Ohba, R., Sugiyama, N., Uchida, K., IEEE Trans. On Elect. Devices, 49, 1392, 2002.
- (116) Nishii, J., Kintaka, K., Hosono, H., Kawazoe, H., Kato, M., Muta, K., Pair generation of Ge electron centers and self-trapped hole centers in GeO₂-SiO₂ glasses by KrF excimer-laser irradiation Phys. Rev. B, 60, 7166, 1999.
- (117) Fuji, M., Hayashi, S., Yamamoto, K., Raman scattering from quantum dots of Ge embedded in SiO₂ thin films, Appl. Phys. Lett. 57, 2692, 1990.
- (118) Fuji, M., Hayashi S., Yamamoto, K., Growth of Ge Microcrystals in SiO₂ Thin Film Matrices: A Raman and Electron Microscopic Study

- Japn. J. Appl. Phys. 30, 687, 1991.
- (119) Kolobov, A.V. Raman scattering from Ge nanostructures grown on Si substrates: Power and limitations, J. Appl. Phys. 87, 2926, 2000.
- (120) Wu, X. L., Gao, T., Bao, X. M., Yan, F., Jiang, S. S., Feng, D., Annealing temperature dependence of Raman scattering in Ge⁺-implanted SiO₂ films, J. Appl. Phys. 82, 1997.
- (121) Jelenkovic, E.V., Tong, K.Y., Sun, Z., Mak, C.L., Cheung, W.Y., Properties of crystallized Si_{1-x}Ge_x thin films deposited by sputtering J. Vac. Sci. Technol. A, 15 (6), 2836, 1997.
- (122) Ovsyuk, N.N., Gorokhov, E.B., Grishchenko, V.V., Shebanin, A.P., Low-frequency Raman Scattering by small Semiconductor Particles, JETP Lett. 47, No. 5, 299, 1988.
- (123) Timbrell, P.Y., Baribeau, J.M., Lockwood, D.J., McCaffrey, J.P., An annealing study of strain relaxation and dislocation generation in SiGe/Si heteroepitaxy, J. Appl. Phys., 67 (10), 6297, 1990.
- (124) Alonso, M.I., Winer, K., Raman spectra of c-Si_{1-x}Ge_x alloys Phys. Rev. B, 39(14), 10056, 1989.
- (125) Lockwood, D.J., Lu, Z.H., Baribeau, J.M., Quantum Confined luminescence in Si/SiO₂ Superlattices, Physical Review Letters, 76, No. 3, 539, 1996.
- (126) Bimberg, D., Ledentsov, N.N., Grundmann, M., Heitz, R., Bohrer, J., Ustinov, V.M., Kopev, P.S., Alferov, Z.I., Luminescence properties of semiconductor quantum dots, Journal of Luminescence, 72–74, 34, 1997.
- (127) Zhang, B.P., Li, Y.Q., Yasuda, T., Segawa, Y., Edamatsu, K., Itoh, T., Time-resolved photoluminescence of ZnCdSe single quantum dots, Journal of Crystal Growth, 214/215, 765, 2000.
- (128) Eberl, K., Schmit, O.G., Duschl, R., Kienzle, O., Ernst, E., Rau, Y., Self-assembling SiGe and SiGeC nanostructures for light emitters and tunneling diodes, Thin Solid Films, 369, 33, 2000.
- (129) Talalaev, G., Cirilin, G. E., Tonkikh, A. A., Zakharov, N. D., Werner, P., Gösele, U., Tomm, J. W., Elsaesser, T., Miniband-related 1.4–1.8 μm luminescence of Ge/Si quantum dot superlattices Nanoscale

Res. Lett, 1 (2) 137,2006.

- (130) Ledoux, G., Guillois, O., Porterat, D., Reynaud, C., Huisken, F., Kohna, B., Paillard, V., Photoluminescence properties of silicon nanocrystals as a function of their size, *Physical Review B*, 62, 23, 2000.
- (131) Kamenev, B. V., Baribeau, J.M., Lockwood, D.J., Tsybeskov, L., *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 26, Issues 1-4, 174-179, 2005.
- (132) Messina, F., Cannas, M., Boscaino, R., Grandi, S., Mustarelli, P., 'Optical absorption induced by UV laser radiation in Ge-doped amorphous silica probed by in situ spectroscopy' *phys. stat. sol. (c)* 4, No. 3, 1143– 1146, 2007.
- (133) Origlio, G., Girard, S., Cannas, M., Ouerdane, Y., Boscaino, R., Boukenter, A., 'Paramagnetic germanium-related centers induced by energetic radiation in optical fibers and preforms' *Journal of Non-Crystalline Solids* 355, 1054–1056, 2009.
- (134) Pereira, R. N., Skov Jensen, J., Chevallier, J., Bech, B., Nielsen, B., Nylandsted- Larsen, A., Paramagnetic defects and amorphous networkreconstruction of magnetron sputtered α -SiO₂:Ge films *Journal of Applied Physics* 102, 044309, 2007.
- (135) Agnello, S., Alessi, A., Gelardi, F.M., Boscaino, R., Parlato, A., Grandi, S., Magistris, A., 'Effect of oxygen deficiency on the radiation sensitivity of sol-gel Ge-doped amorphous SiO₂' *Eur. Phys. J. B* 61, 25–31, 2008.
- (136) Pereira, R.N., Stegner, A.R., Klein, K., Lechner, R., Dietmueller, R., Wiggers, H., Brandt, M.S., Stutzmann, M., 'Electronic transport through Si nanocrystal films: Spin-dependent conductivity studies' *Physica B* 401–402, 527–530, 2007.
- (137) Khomenkova, L., Korsunskaya, N., Baran M., Bulakh, B., Stara T. Kryshtab, T., Gomez-Gasga G., Goldstein, Y., Jedrzejewski, J., Savir, E., Structural and light emission properties of silicon-based nanostructures with high excess silicon content *Physica E* 41, 1015–1018, 2009.

- (138) Chang, C.W., Matsui, T., Kondo, M., Electron spin resonance study of hydrogenated microcrystalline silicon–germanium alloy thin films, *J. Non- Cryst. Solids* 354,2365–2368, 2008.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Bünyamin ŞAHİN

Doğum Tarihi : 21/04/1980

Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu :

Lisans : Selçuk Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi,
Fizik Bölümü (1997-2001)

Yüksek Lisans : Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Fizik Bölümü (2001-2004)

Doktora : Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü ,
Fizik Bölümü (2005-2010)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl/Yıllar :

Milli Eğitim Bakanlığı Fizik Öğretmeni 2002-.....

Yayınları (SCI) :

1. H. Cetin, B. Sahin, E. Ayyildiz and A. Turut, "The barrier-height inhomogeneity in identically prepared H-terminated Ti/p-Si Schottky barrier diodes" Semicond. Sci. Technol., 19, 1113, 2004.
2. H. Cetin, B. Sahin, E. Ayyildiz, A. Turut, "Ti/p-Si Schottky barrier diodes with interfacial layer prepared by thermal oxidation" Physica B, 364, 133, 2005.
3. B. Sahin, H. Cetin, E. Ayyildiz, "The effect of series resistance on capacitance-voltage characteristics of Schottky barrier diodes" Solid State Communication, 135, 490, 2005.
4. B. Sahin, S. Agan, "Transmission Electron Microscopy, Raman and Electron Spin Resonance Characterization of Si,Ge and SiGe Nanocrystals

in Thin Films Synthesized by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition”, Balcan Phys. Lett., 2010.

Yayınları (Diğer) :

1. B. Şahin ve S. Ağan “PECVD Tekniği ile büyütülmüş ince filmlerde oluşan Si, Ge ve SiGe nanokristallerin Geçirgen Elektron Mikroskobu (TEM), Raman ve Fotoışım teknikleri ile incelenmesi”, International Journal of Engineering Research and Development, 2010.

Uluslararası Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri Kitabında Basılan Bildiriler :

1. S. Ağan, B. Şahin, B. Akyazı, B. Aşık, “Effect of defects on the radiation sensitivity of PECVD Ge doped amorphous SiO_x” 6th Nanoscience and Nanotechnology Conference June 15-18 Cesme, 2010.

2. B. Şahin, S. Ağan, A. Özdemir, E. Yaşar, B. Aşık, “PECVD Tekniği ile Büyütülmüş İnce Filmlerde Oluşan Si, Ge ve SiGe Nanokristallerinin Geçirgen Elektron Mikroskobu (TEM), Raman ve ESR Spektroskopisi Teknikleri ile İncelenmesi.”, 27th international physics conference, Bodrum, 14-17 Eylül 2010 (Sözlü Sunum).

Araştırma Alanları :

Yarıiletken Malzemeler

Nanoteknoloji

Yarıiletken Nanokristaller (Quantum Dot)