

T.C.
KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

PLAZMA İLE ZENGİNLEŞTİRİLMİŞ KİMYASAL DEPOLAMA TEKNİĞİ
KULLANILARAK BÜYÜTÜLEN ÇOK KATLI AMORF $\text{SiO}_x:\text{SiO}_x\text{Ge}$
FİLİMLERDE Ge NANOKRİSTALLERİNİN ELEKTRON MİKROSKOBU İLE
GÖRÜNTÜLENMESİ

KEMAL DURANDAŞ

ŞUBAT 2009

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürünün onayı.

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

Doç. Dr. Burak BİRGÖREN

Müdür V.

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak Fizik Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. İhsan ULUER

Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumuzu ve Yüksek Lisans tezi olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarız.

Doç. Dr. Sedat AĞAN

Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Saffet NEZİR

Doç. Dr. Sedat AĞAN

Yrd. Doç. Dr. E. Kamil YILDIRIM

ÖZET

PLAZMA İLE ZENGİNLEŞTİRİLMİŞ KİMYASAL DEPOLAMA TEKNİĞİ
KULLANILARAK BÜYÜTÜLEN ÇOK KATLI AMORF $\text{SiO}_x\text{:SiO}_x\text{Ge}$
FİLİMLERDE Ge NANOKRİSTALLERİNİN ELEKTRON MİKROSKOBU İLE
GÖRÜNTÜLENMESİ

DURANDAŞ, Kemal

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Sedat AĞAN

Şubat 2009, 70 sayfa

Bu tezde, SO_2 yapılar içerisinde Ge nanokristallerinin yapısal özellikleri TEM (Geçirmeli Elektron Mikroskobu) kullanılarak incelenmiştir. İnce filmler GeH_4 , SiH_4 ve N_2O gazlarının farklı akış oranları kullanılarak PECVD tekniği ile büyütüldü. PECVD cihazı kullanılarak üretilmiş örnekler, farklı sıcaklık ve sürelerde tavllanmış ve tavlılmamış (as-grown) olarak TEM görüntüleri alındı. Nanokristal oluşumlar tavllanmış ve yeterli Ge oranı katılan filmlerde gözlemlendi. Isıl tavlamanın Ge nanokristallerin özelliklerine olan etkileri saptandı. TEM yöntemi ile belirli bir sıcaklığın üzerindeki tavlamalardan Ge nanokristallerinin oluşturulabileceği, bu nanokristallerin boyutlarının tavlama sıcaklığı ve süresi ile ayarlanabileceği gösterildi. Matris

içerisindeki farklı boyutlarda Ge nanokristallerin yapı özelliklerinin ayarlanılabilir olduğu gösterildi.

Anahtar kelimeler: Ge nanokristal, TEM, PECVD, İnce Film, Silisyum dioksit, Isıl Tavlama

ABSTRACT

TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY CHARACTERIZATION OF Ge
NANOCRYSTALS IN AMORPHOUS $\text{SiO}_x:\text{SiO}_x\text{Ge}$ MULTILAYERS FILMS
SYNTHESIZED BY PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOR
DEPOSITION

DURANDAŞ, Kemal

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics, M. Sc. Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Sedat AĞAN

February 2009, 70 Pages

In this thesis, the morphology properties of Ge nanocrystals in SiO_x structures are investigated by using TEM (transmission electron microscopy) technique. Thin films have been grown with different flow rates of GeH_4 , SiH_4 and N_2O by PECVD technique. TEM images of the PECVD grown samples have been taken for different annealing temperatures and time and as grown samples. Nanocrystal formations have been observed for annealing and sufficient rate of Ge added films. The effect of thermal annealing for properties of Ge nanocrystals has been determined. With TEM method shown that annealing of over certain temperature Ge nanocrystals generate and this nanocrystals size can be controlled with annealing temperature and

time. Structural properties of Ge nanocrystals at different sizes in matrix have been shown to be able to change.

Key Words: Ge Nanocrystal, TEM, PECVD, Thin Film, Silicon dioxide,
Thermal Annealing

TEŞEKKÜR

Danışman hocam Do. Dr. Sedat Ağan'a yapmıő olduğum alıőmalar sırasında bana gsterdiği rehberlik ve sağladığı imkânlar dolayısıyla sonsuz teőekkürleri bir borç bilirim.

Bilkent Üniversitesi, Fizik Bölümü İleri Araştırma Laboratuvarına PECVD kullanımına müsaade ettikleri için teşekkür ederim.

Tüm Yüksek Lisans öğrenimim boyunca sabrını, yardımını ve sevgisini esirgemeyen eőime, gösterdikleri destek ve anlayıőtan dolayı aileme teőekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Katıların Bant Teorisi	2
1.2.Yarı İletkenler.....	5
1.2.1 Doğrudan ve Dolaylı Band Yapısı.....	7
1.2.2. Düşük Boyutlu Yapılar: Kuantum Kuyuları, Kuantum Telleri ve Kuantum Noktaları	8
1.3. İdeal Nanokristalde Elektron Seviyeleri	9
1.4. SiO _x Matris İçerisinde Oluşturulan Yarıiletken Nanokristaller..	12
2. MATERYAL VE YÖNTEM	15
2.1. Giriş.....	15
2.2. Kimyasal Buhar Depolama Tekniği (CVD)	16
2.2.1. Alçak- Sıcaklık Sistemleri	18
2.2.2. Yüksek –Sıcaklık Sistemleri	18

2.2.3. Düşük - Basınç CVD (LPCVD)	21
2.2.4. Lazerle Geliştirilmiş CVD	23
2.2.5. Metalorganik CVD (MOCVD)	24
2.2.6. Plazma İle Güçlendirilmiş Kimyasal Buharlaştırma Sistemi (PECVD)	25
2.3. Nanokristal Oluşum Teorisi	30
2.4. SiO _x Matris İçerisinde Oluşan Ge Nanokristaller	30
2.5. Tavlama Fırını	32
2.6. Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM)	33
2.7. Elektronun Doğası	36
2.8. Elektronun Madde İle Etkileşimi	37
2.9. Geçirmeli Elektron Mikroskobunda Temel Görüntüler	40
2.9.1. Kırınım Görüntüsü	40
2.9.2. Aydınlik Alan Görüntüsü	40
2.9.3. Karanlık Alan Görüntüsü	41
2.10. TEM'e Sınırlandırmalar	42
2.11. İyon Bombardımanı İle Numune Hazırlama	43
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	46
3.1. Giriş	46
3.2. Numune Hazırlama	46
3.3. TEM Sonuçları	48
3.3.1. 30, 45 ve 90 sccm Ge Akış Oranlı 3 Adet Tavlanmamış Örnekler	48
3.3.2. 1100 °C 30 dak. Süreyle Tavlanmış 30 sccm Ge Katkılı Örnek	49

3.3.3. 1100 °C 30 dak. Süreyle Tavlanmış 45 sccm Ge Katkılı Örnek.....	50
3.3.4. 1100 °C 30 dak. Süreyle Tavlanmış 90 sccm Ge Katkılı Örnek.....	51
3.3.5. 1200 °C 30 dak. Süreyle Tavlanmış 30 sccm Ge Katkılı Örnek.....	54
3.3.6. 1200 °C 30 dak. Süreyle Tavlanmış 45 sccm Ge Katkılı Örnek.....	54
3.3.7. 1200 °C 30 dak. Süreyle Tavlanmış 90 sccm Ge Katkılı Örnek.....	56
4. SONUÇ	60
KAYNAKLAR	61

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1	SiH ₄ gazının bileşenlerine ayrılmasının gösterimi	26
Çizelge 2.2	Plazma ile güçlendirilmiş kimyasal buharlaştırma reaksiyonları	27
Çizelge 2.3	PECVD reaktantlar ve ürünler ile büyütme sıcaklıkları ve hızları.....	29
Çizelge 2.4	SiO _x film büyütme gaz akış oranları	31
Çizelge 2.5	SiO _x film büyütme sırasında ortamdaki gazların etkileşme diyagramı.....	31
Çizelge 3.1	Hazırlanan ve çalışılan örnekler.....	48

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Bir boyutlu kristalde potansiyel eğrisi. 1)Gerçek kristal 2) Re de L. Kronig ve W.G. Penney tarafından önerilen kare-kuyu periyodik potansiyeli. 3) Koordinat transformasyonundan sonra potansiyel.....	3
Şekil 1.2 Kronig-Penney potansiyeli için enerjinin dalga sayısına göre değişimi.....	4
Şekil 1.3 Elmas yapı.....	5
Şekil 1.4 Grup III, IV ve V yarıiletkenler ile bazı bileşikler.....	6
Şekil 1.5 Tipik yarı iletken CdS ve Si band yapıları.....	7
Şekil 1.6 Elektron ve deşiklerin farklı boyutlardaki hali. $d = 1, 2, 3$, için durumların yoğunluğu $\rho(E) \propto E^{d/2-1}$ formülüyle ifade edilir ⁽¹⁸⁾ . Durum yoğunluğu: (a) hacimli, (b) kuantum kuyusu, (c) kuantum çizgisi, (d) kuantum noktası.....	9
Şekil 1.7 Ge ve Si nanokristaller için serbest eksiton enerjisinin çapa bağımlılığı.....	11
Şekil 1.8 (a) Nanokristal içeren MOS kapasitör şeması. (b) Ortalama nanokristal çapı 4.7 nm olan Ge nanokristal bandını gösteren TEM mikrograf örneği.	13
Şekil 2.1 Atmosferik CVD reaktöründe hidrat işlemi ile büyütülen GaAs ve diğer yarıiletken filmlerin şeması.....	19
Şekil 2.2 Epitaksiyel Si depolanmasında kullanılan reaktör şemaları. (a) Yatay (b) Pancake (c) Fıçı.....	20

Şekil 2.3	Sıcak duvar LPCVD' nin şeması	22
Şekil 2.4	Lazer destekli depolama mekanizması.....	23
Şekil 2.5	Dikey atmosferik basınçlı MOCVD reaktörünün şematik çizimi.....	25
Şekil 2.6	PECVD şeması. Paralel düzlemlı PECVD reaktörü. Genel parametreleri, RF frekansı: 50 kHz den 13.56 MHz; sıcaklığı: 25°C den 700°C; basınç: 100 mTorr dan 2 Torr; gaz akış oranı: 200 sccm.....	27
Şekil 2.7	Geçirmeli elektron mikroskopunun içyapısı.....	35
Şekil 2.8	Numune ile etkileşip saçılan elektronlar.....	38
Şekil 2.9	Kontrast transfer fonksiyonu	39
Şekil 2.10	İki şekilde görüntü oluşturma; (a) aydınlık alan ve (b) karanlık alan. Aydınlık alanda görüntü için numuneden geçen elektronlar kullanılırken, karanlık alanda görüntü için numuneden kırınımaya uğrayan elektron demeti kullanılır.....	42
Şekil 2.11	Kırıkkale Üniversitesi bünyesine "106T043" numaralı TÜBİTAK projesi kapsamında alınan FISCHIONE Model 1010 iyon değirmeni.....	44
Şekil 2.12	Küçük açılı iyon değirmeninin şematik çizimi.....	44
Şekil 3.1	SiO ₂ / SiO _x :Ge tabakalı nanokristaller için PECVD tekniği ile hazırlanmış yapılar.....	47
Şekil 3.2	1100 °C 30 dak. süreyle tavllanmış 30 sccm Ge katkılı örnek TEM görüntüsü.....	49
Şekil 3.3	1100 °C 30 dak. süreyle tavllanmış 45 sccm Ge katkılı örnek TEM görüntüsü.....	50

Şekil 3.4	1100 °C 30 dak. Süreyle tavllanmış 90 sccm Ge katkılı örneğin Yandan TEM görüntüsü.....	51
Şekil 3.5	Nanokristallerin oluştuğu bölgelerden alınmış elektron kırınım deseni.....	52
Şekil 3.6	1100 °C 30 dak. Süreyle tavllanmış 90 sccm Ge katkılı örneğin TEM görüntüleri.....	52
Şekil 3.7	1200 °C 30 dak. süreyle tavllanmış 45 sccm Ge katkılı örnek TEM görüntüleri.....	55
Şekil 3.8	1200 °C 30 dak. süreyle tavllanmış 90 sccm Ge katkılı örnek TEM görüntüsü.....	57
Şekil 3.9	1200 °C 30 dak. süreyle tavllanmış 90 sccm Ge katkılı örnek TEM görüntüleri.....	58

1. GİRİŞ

Nanoteknoloji terimi ilk kez Tokyo Üniversitesinden 1974 yılında Norio Taniguchi⁽¹⁾ tarafından nanometre ölçeğinde malzeme mühendisliği için kullanıldı. Nanoteknoloji doğayı atom ve molekül seviyede inşaa etmek için güçlü, yeni bir teknolojidir.

Nanoteknoloji terimi ölçeği 100 nanometre (nm) veya daha küçük boyutlu malzeme, sistem ya da süreçleri için kullanılır. 1 nanometre metrenin milyarda biridir (10^{-9} m). 100 nm boyutu düşünülüğünde: DNA sarmalı 2,5 nm genişlikte, protein molekülü 5 nm, virüs 150 nm, kırmızı kan hücresi 7000 nm ve insan saç teli 80000 nm genişliktedir.

Maddenin temel özellikleri nano ölçekte değişir. Nano parçacıkların fiziksel ve kimyasal özellikleri aynı maddenin büyük parçalarında farklılık gösterir. Farklılık gösteren bu özellikler renk, çözünürlük, madde mukavemeti, mobilite, kimyasal reaksiyonlar ve biyolojik aktivitelerdir⁽²⁾.

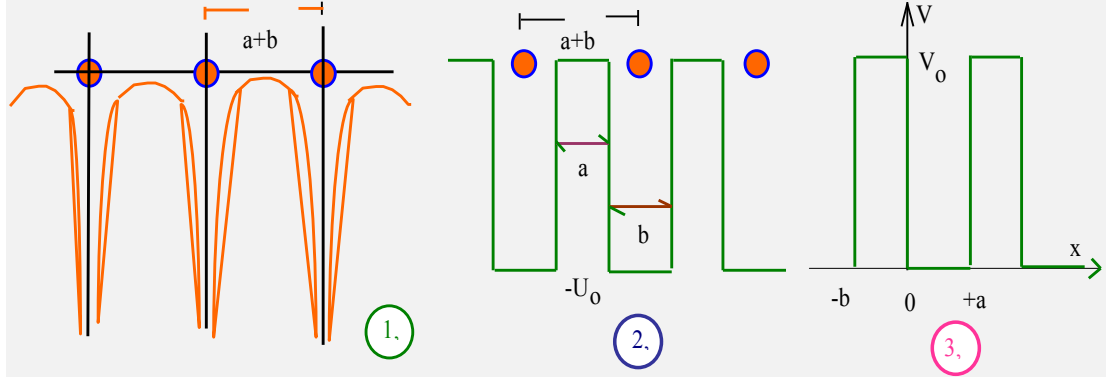
1856'da Faraday maddenin yapısal özelliklerinin boyuta bağımlılığı üzerinde çalışan ilk kişidir⁽³⁾. Faraday gözlemlerinde bir metalin renginin metal boyutu küçüldükçe, belli bir değerden sonra boyuta bağımlı hale geldiğini gösterdi. 1857'de Faraday⁽⁴⁾ yaptığı deneyle durağan atmosfer içindeki metal telleri fünüye patlatarak buharlaşma ile ince film kapladı. Faraday'ın metallerde gözlemlediği olgunun yarı iletkenler için de geçerli

olduğu gözlemlenmiştir⁽⁵⁾. Bugün malzeme boyutlarının bir malzemenin elektriksel ve optik özellikleri ile ilişkili olduğu bilinmektedir.

1.1. Katıların Bant Teorisi

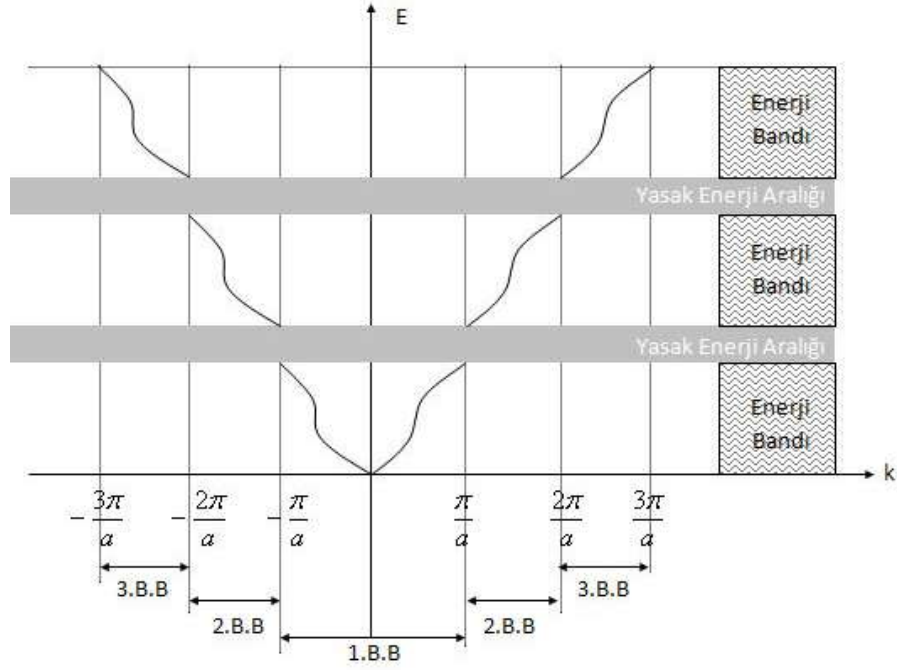
Bir katının enerji band yapısı onun yalıtkan, iletken veya yarı iletken olduğunu belirler. Katılardaki elektron enerji bandlarının varoluğu, özdirenç gibi birçok farklı değişkeni anlamayı olası kılar. Özdirenç $1,7 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ olan bakır, özdirenci $7,5 \times 10^{17} \Omega\text{m}$ olan kuartza göre 10^{25} kat daha iyi bir iletkendir. Bir katının elektronik band yapısı, onun elektrik, manyetik ve optik özelliklerini tanımlar. Özdirenci $10^{-5} - 10^{-7} \Omega\text{m}$ aralığında olan materyaller yarı iletken olarak sınıflandırılırlar⁽⁶⁾. Yarı iletkenlerin valans bandı ile iletim bandı arası elektron eksitasyonu için 3 eV enerji aralığına sahiptir. Band yapısının kaynağını kristal örgünün periyodikliği içinde Schrödinger denkleminin Kronig- Penny modeli ile çözümlüyle açıklanmıştır⁽⁷⁻⁹⁾.

R. de L. KRONIG ve W.G. PENNEY 1931 de atomlar arasında çok basit bir potansiyel seçmek suretiyle tek boyutlu problemi tam olarak çözmeyi başarmışlardır. Şekil 1.1'de böyle tek sıralı bir atom dizisinde atomlar arası potansiyel ile Kronig ve Penney tarafından kabul edilen yaklaşık potansiyel eğrileri gösterilmiştir.



Şekil 1.1 Bir boyutlu kristalde potansiyel eğrisi. 1)Gerçek kristal 2) R. de L. Kronig ve W.G. Penney tarafından önerilen kare-kuyu periyodik potansiyeli. 3) Koordinat transformasyonundan sonra potansiyel.

Bloch fonksiyonlarının periyodiklik karakterleri korunmuş yalnız şekli basit bir dikdörtgen olarak seçilmiştir. Periyot $(a+b)$ ye eşittir. Atomların buldukları yerde $x = b$ genişliğinde sabit bir $-U_0$ potansiyeli, atomlar arasında sıfıra eşit bir potansiyel vardır. Potansiyelin sıfır olduğu mesafe a dır. Böylece iki bölge için iki potansiyel seçilmiştir. Her bir bölge için birer Schrödinger denklemi yazmak ve bölge sınırlarında süreklilik şartları koymak suretiyle elektronların mevcut potansiyel alanındaki davranışları incelenir.



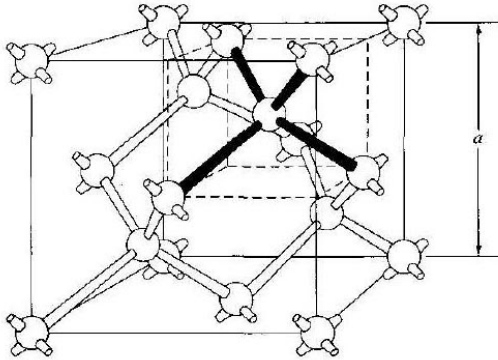
Şekil 1.2 Kronig-Penney potansiyeli için enerjinin dalga sayısına göre değişimi.

Elektronun enerji spektrumu yasaklı aralıklardan dolayı band yapısı sergiler. Katıların elektrik, manyetik ve optik özellikleri işgal edilen bu bandlardan; yasaklı bandlar ile kısmen ya da tamamen işgal edilen serbest bandlardan ileri gelir. Kristali oluşturan atomların elektron yapılarına ve kristal örgüsüne göre band değişir. Genel olarak atomlar arasındaki etkileşme ne kadar güçlü ise bandlar o kadar genişir. Bu nedenle birçok hallerde iki veya daha fazla enerji bandı kısmen üst üste binebilir. Enerji bandları dolu, kısmen dolu veya boş olabilir. Pauli prensibi mevcut elektron sayısı ve enerji seviyelerine göre durumu düzenler. Eğer izin verilen enerji bandları ya tam dolu veya tamamen boş ise kristal bir yalıtkan olarak davranır ve bu durumda bir elektrik alanı altında hiç bir elektron hareket edemez. Bir veya birden fazla enerji bandı kısmen dolu ise kristal metal olarak davranır. Bütün bandlar

tamamen dolu, yalnızca bir veya iki band, az dolu veya az boş olma durumu hariç, kristal bir yarıiletken veya yarı metal olarak davranır.

1.2. Yarı İletkenler

Birçok değişik kimyasal, element, bileşik yarı iletken olabilir. Periyodik tablonun IV grup yarı iletken elementlerinden silikon germanyum ve kalay elmas yapıda, uzay örgüsü yüzey merkezli kübik (fcc) dir (Şekil 1.3). Silikon ve germanyum teknolojik açıdan önemli yarı iletken elementlerdir⁽¹⁰⁾.



Şekil 1.3 Elmas yapı.

Yarı iletken bileşikler genellikle periyodik tablonun grup III ve grup V veya grup II ve grup VI elementleriyle oluşturulur. Si ve Ge 'un ait olduğu grup IV yarı iletken malzemelerin sahip oldukları dolaylı band yapılarından dolayı, dolaysız band aralığına sahip grup III – V ve grup II – VI yarı iletken bileşiklerine kıyasla daha zayıf optik ve elektronik özellikler gösterirler. Bu da, optoelektronik dünyasında grup III – V ve grup II – VI gibi dolaysız band

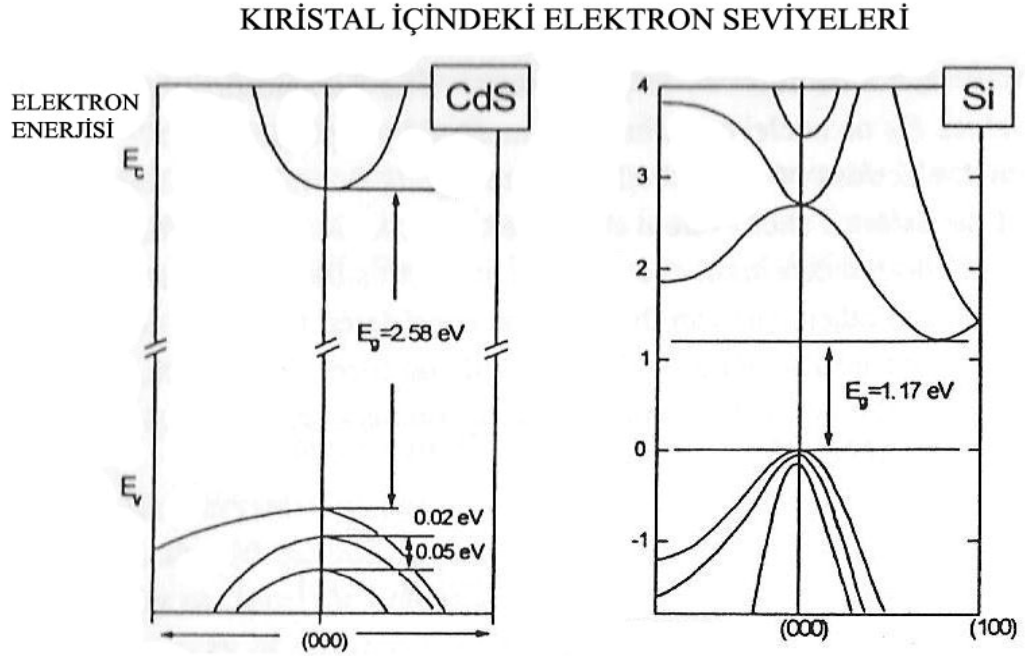
aralığına sahip yarı iletken ve onların bileşenlerini IV. grup yarı iletkenlerine karşın daha etkin bir konuma taşımaktadır⁽¹¹⁾.

III	IV	V	Element yarıiletkenler
B	C	N	Si, Ge
Al	Si	P	İkili bileşikler GaAs, InP, GaSb, GaN, InAs, AlAs, AlP
Ga	Ge	As	Üçlü bileşikler AlGaAs, InGaAs, InGaP, AlGaP, InAlAs, GaAsSb
In	Sn	Sb	Dörtlü bileşikler InGaAsP, AlGaAsP, InAlGaAs, AlInGaP

Şekil 1.4 Grup III, IV ve V yarı iletkenler ile bazı bileşikler.

Enerji aralığı 1 eV mertebesinde olan yarı iletkenlerde $T = 0$ K de bütün elektronlar değerlilik bandındadır ve iletim bandında hiçbir elektron yoktur. Bunun için yarı iletkenler düşük sıcaklıklarda zayıf iletkendir. Mutlak sıfır üzerindeki herhangi bir sıcaklıkla bazı elektronlar ısıl enerjilerinin bir sonucu olarak değerlilik bandından iletkenlik bandına uyarılacaktır. Elektronlar böyle geçiş yaptıklarında, boş haller değerlilik bandında bırakılırlar ve elektron – deşik çiftleri oluşur. Bağlı elektron-deşik çifti eksiton olarak adlandırılır. Eksitonu etkin kütlelerin tersiyle orantılı yörünge yarıçaplı ortak çekim merkezi etrafında dönen bir elektron ve deşik olarak ele alabiliriz. Eksitonlar kristalde örgü boyunca ilerleyebilir ve kristal içinde enerji transferinde önemli bir yol haline gelir. Eksitonlar katıların lüminesansında önemli rol oynar.

1.2.1. Doğrudan ve Dolaylı Band Yapısı



Şekil 1.5 Tipik yarı iletken CdS ve Si band yapıları.

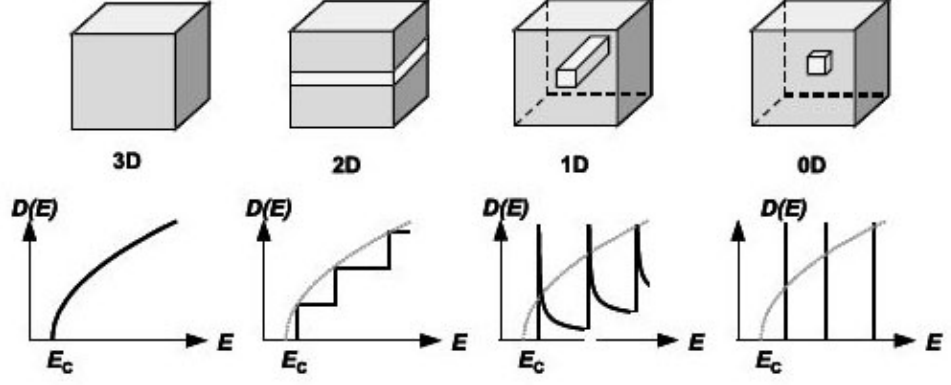
CdS' de en üstteki iletkenlik bandı ile alttaki değerlilik bandı aynı dalga sayısına sahip. Dolayısıyla CdS, "direct-gap" dolaysız band yarı iletken olarak adlandırılır. Si ise değerlilik ve iletkenlik bandı farklı dalga sayılarında dolayısıyla Si, "indirect-gap" dolaylı band yarı iletken olarak adlandırılır⁽¹²⁾.

1.2.2. Düşük Boyutlu Yapılar: Kuantum Kuyuları, Kuantum Telleri ve Kuantum Noktaları

Yarı iletkenlerde elektronun ve deşğin (hole) dalga boyları λ_e, λ_h , eksiton Bohr yarıçapı a_B , örgü sabiti a_L den epeyce büyüktür. Dolayısıyla bir, iki ya da üç boyutta λ_e, λ_h ve a_B den karşılaştırılabilir derecede küçük fakat a_L den büyük parçacıklar yapmak mümkündür. Modern teknolojinin avantajlarıyla düşük boyutlu parçacıklar yapmak mümkündür.

Si ve Ge yapıların daha fazla ilgi çekmesi taşıyıcı dalga fonksiyonu üzerindeki hapis etkisindedir. Bu etki nano parçacığın çapı eksiton (elektron – deşik çifti) Bohr yarıçapından daha az olduğunda fark edilir olduğu öngörülür (4.9 nm in bulk c-Si) ⁽¹³⁾. Yarı iletken nanokristaller küçük boyutlu kuantum noktalarıdır. Bir atomda olduğu gibi, nanokristallerdeki enerji seviyeleri de elektronların hapsine bağlı olarak kuantize olmuştur⁽¹⁴⁾. Nanokristaller içindeki elektron ve deşik (hole) enerji seviyeleri kuantum noktasının çapıyla orantılıdır: Nanokristaller ne kadar küçük olursa enerji seviyeleri arasındaki fark da o kadar büyük olur. Bütün optiksel ve elektronik özellikler elektron seviyelerinin enerjilerine ve yoğunluğuna bağlı olduğu için, bu küçük yapıların boyutlarıyla oynayarak bu özellikler değiştirilebilir⁽¹⁵⁾.

Bir yarı iletken aygıtın boyutları eksitonik Bohr yarıçapına yaklaştığında kuantum hapis etkisi elektronik ve optik işlemlere hükmetmeye başlar⁽¹⁶⁾. Bir boyuta kuantum hapis etkisi ince film yapıları kuantum teli gibi biçimlendirir⁽¹⁷⁾, üç boyuta hapis etkisiyle yönetilen yapılarda kuantum noktalarıdır.



Şekil 1.6 Elektron ve deşiklerin farklı boyutlardaki hali. $d = 1, 2, 3$, için durumların yoğunluğu $\rho(E) \propto E^{d/2-1}$ formülüyle ifade edilir⁽¹⁸⁾. Durum yoğunluğu: (a) hacimli, (b) kuantum kuyusu, (c) kuantum çizgisi, (d) kuantum noktası.

1.3. İdeal Nanokristalde Elektron Seviyeleri

Kristalin potansiyelinin kompleksliğinden yaklaşık bir sabit kullanarak ancak basitliğe yaklaşılabilir. Bunun için vakumda bir elektron için çıkarılmış Schrodinger denklemini uygun olacaktır. Açık bir biçimde kristal vakum ortamı değildir, öyleyse deneye dayalı türetilmiş m^* etkin kütle yaklaşımı kullanılabilir. Zamandan bağımsız Schrodinger denklemini;

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \Psi = E \Psi \quad (1.1)$$

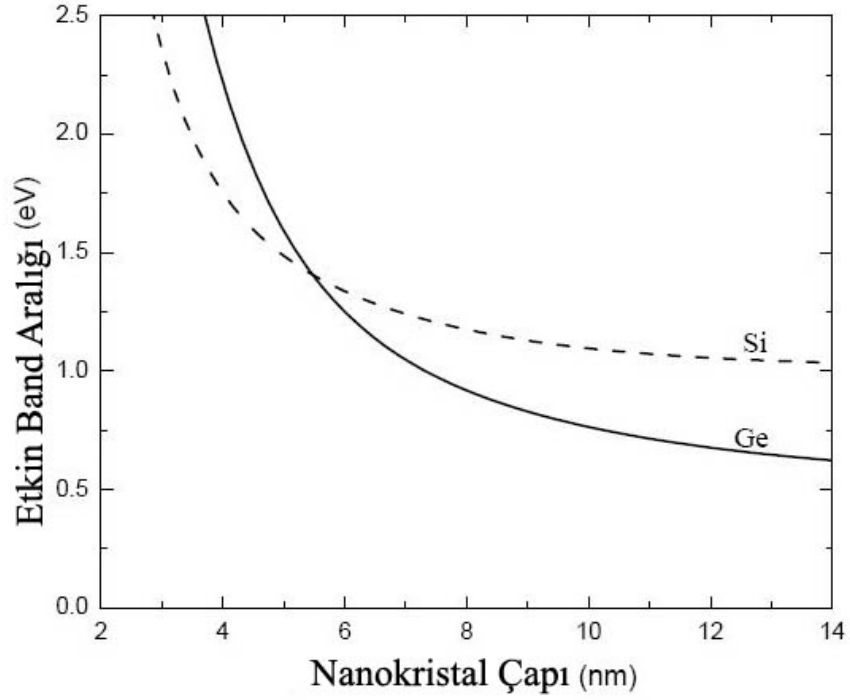
ve enerji;

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (1.2)$$

şeklini alır.

Bu etkin kütle yaklaşımı olarak bilinir ve alçak elektrik alanlarda meydana gelen görece alçak elektron momentumu için uygun olduğu bulunmuştur⁽¹⁹⁾.

Elektron-deşik çiftinin durumları etkin kütle faktörünün sonucudur. Nanokristalin elektron alt sistemlerindeki temel uyarılmanın eksiton olarak sınıflandırılabilirdiğini görürüz. A. L. Efros ve Al. L. Efros⁽²⁰⁾ eksitonik optiksel özelliklerinin nanokristal boyutuna bağımlılığını açıklayabilmek için etkin kütle yaklaşımına dayanan bir model sunmuştur. Etkin kütle yaklaşımı, nanokristallerin elektronik özelliklerini, kristal davranıştan öbek davranışa doğru ilerleyen yolda bir kutu içinde parçacık problemini de dikkate alarak açıklamaya çalışır. Bu yaklaşım, elektron ve deşiklerin üç boyutlu uzaysal hapsedilmelerine bağlı olarak boyuta bağlı birtakım özelliklerini verir. Ge ve Si yarı iletkenlerin eksiton enerjileri kristal yarıçapının fonksiyonu olarak Şekil 1.7 'da gösterilmiştir⁽²¹⁾.



Şekil 1.7 Ge ve Si nanokristaller için serbest eksiton enerjisinin çapa bağımlılığı.

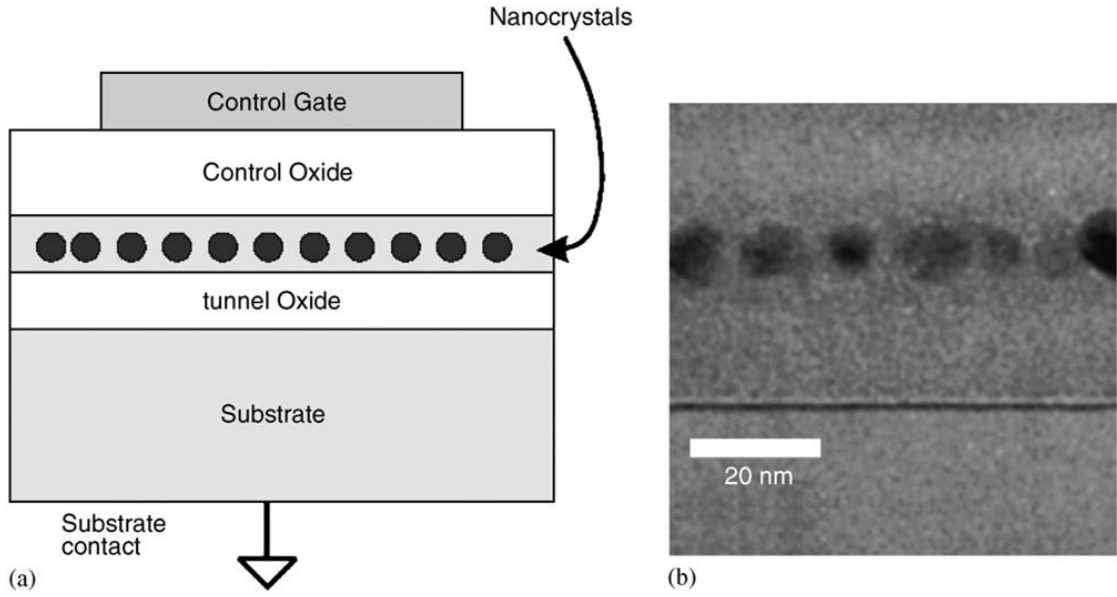
Germanyum silisyum üzerinde eksiton Bohr yarıçapı ve özel band yapısı nedeniyle birçok önemli avantaja sahiptir. Ge ekzitonik bohr yarıçapı yaklaşık 24,3 nm dir ki bu Si için 4,9 nm dir⁽²²⁾. Ge kristallerin atomik Bohr çapının Si nanokristallerinden daha büyük olmasından dolayı Ge kristali Si kristaline nazaran daha büyük çaplarda daha fazla ayarlanılabilir band aralığı enerjisi sunmaktadır. Sonuç olarak kuantum hapis etkisi Ge nanokristaller için kabul edilir ve belirgin şekilde Si nanokristallere göre daha fazla telaffuz edilir olmaktadır. Ayrıca Ge doğrudan band geçişi 0,898 eV iken Si ki 3,03 eV tur⁽²³⁾. Küçük nanokristallerin deneysel olarak daha zor kontrol edilebileceği göz önüne alınırsa Ge nanokristali Si kristaline karşın daha tercih edilebilir bir konuma getirmektedir.

1.4. SiO_x Matris İçerisinde Oluşturulan Yarı İletken Nanokristaller

Amorf SiO₂ matrisler içine gömülü yarı iletken nanokristallerin yük depolama özelliğinden dolayı gelecekte flaş bellek uygulamaları için yoğun bir araştırma konusudur⁽²⁴⁾. Choi ve grubu radyo frekanslı püskürme Ge nanokristal aygıtlarda bellek etkisinin var olduğunu göstermiştir⁽²⁵⁾.

Geleneksel bellek aygıtları oksit katmanlarına yerleştirilmiş yüzer-geçitli metal oksit kapasitörlerdir. (MOS) Katman kalınlığı 7-10 nm dir ki kanal ve yüzer-geçit genellikle SiO₂ ile izole edilir⁽²⁶⁾. Fakat bu yapıların dezavantajı kaçak akım varlığında bütün bilgiyi kaybetmeleridir. Nanokristal tabanlı bellek aygıtlarında sadece bir noktada ya da birkaç noktada yükün salınması aygıtın işini kapsamlı etkilemez⁽²⁶⁻²⁸⁾.

Nanokristal tabanlı hafıza elemanlarının içinde, yanal yollara doğru yük kaybı nanokristaller arası oksit yalıtımı ile bastırılır. Bu aygıtlar geleneksel yüzer-geçit bellek aygıtlarıyla fevkalade yük alıkoyma vasıflarıyla karşılaştırılır⁽²⁹⁻³³⁾. Bellek aygıt uygulamaları için SiO₂ tünel oksit kalınlığı nanokristal düzlemler arasında kontrol etmek Ge kristallerin yoğunluğu ve boyutu kadar çok önemlidir⁽²⁴⁾.



Şekil 1.8 (a) Nanokristal içeren MOS kapasitör şeması. (b) Ortalama nanokristal çapı 4.7 nm olan Ge nanokristal bandını gösteren TEM mikrograf örneği⁽³⁴⁾.

SiO₂ matrisine yerleştirilmiş yarı iletken nanokristallerden ilk fotoluminesans gösteriminin ardından, bu tür yapılara dayalı LED yapma olasılığı ilgi çekmektedir. Günümüzde, grup IV yarı iletken nanokristalleri, elektrolüminesans sergiledikleri ve bu yüzden de Si bazlı LED yapımında kullanılma potansiyeline sahip oldukları için yaygın olarak araştırılmaktadır⁽³⁵⁻⁴⁶⁾.

Bu çalışmalarda çoğunlukla iki elektrolüminesans ışımaya bölgesi (mavi-yeşil ve kırmızı) incelenmektedir. Mavi-yeşil genellikle Ge nanokristallerinden elde edilmektedir⁽³⁵⁻³⁸⁾, kırmızı EL ise Si nanokristallerinden elde edilmektedir⁽²⁴⁻²⁸⁾. SiO₂ içine yerleştirilen Ge nanokristallerinden kırmızı elektrolüminesans elde etmek pek sık rastlanan bir durum değildir. Shcheglov ve grubu⁽⁴⁴⁾ SiO₂ tabaka içindeki Ge nanokristallerinden kızılötesi

spektral bölgede geniş bir elektrolüminesans ışması gözlemlenmiştir. Bunun yanında, Rebohle ve grubu⁽³⁵⁾, Muller ve grubu⁽⁴⁵⁾ Si nanokristallerinden mavi bölge içinde elektrolüminesans rapor etmiştir. Grup IV elementleri ile ekilmiş SiO₂ tabakalarından elde edilen mavi elektrolüminesans üzerine iyi bir tekrar Rebohle ve grubu tarafından sunulmuştur⁽⁴⁶⁾.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Giriş

Günümüzde hem yarı iletken, hem de metal nanokristallerin üretiminde dikkate değer bir dizi büyütme tekniği kullanılmaktadır. II ve VI grup yarı iletken nanokristal bileşik yapılarda sıvı fazda kimyasal sentezleme yoluyla önemli başarılar kazanılmıştır⁽⁴⁷⁻⁵¹⁾. Fakat dikkate değer özel bir durum olarak ^(52,53) elementsel yarı iletken nanokristallerin, başarılı bir kimyasal sentezinin de sınırları vardır. Katı safhada çekirdeklenme ve büyüme; tipik bir silikon dioksit matristeki gibi, görece basit nanokristal yapılarıyla mikroelektronik işlem tekniklerinde önemli ölçüde yaygınlaşmıştır. Büyütme tekniklerinden iyon ekme ⁽⁵⁴⁻⁶⁰⁾, manyetik alanda sıçratma (RF magnetron cosputtering)⁽⁶¹⁻⁶⁴⁾, moleküler demet epitaksi (molecular beam epitaxy MBE)⁽⁶⁵⁾, kimyasal buhar depolama (CVD)⁽⁶⁶⁻⁶⁸⁾ ve plazma ile zenginleştirilmiş kimyasal depolama tekniği (PECVD) ^(24,69-70) genellikle bütün grup IV yarı iletken nanokristallerin oluşturulmasında kullanılır.

Grup IV nanokristal çalışmalarında Ge nano yapıların umut verici üretim yollarından biri de genellikle SiO₂ matris içine gömülü Ge nano kristal elde etmektir⁽⁷¹⁻⁷²⁾. Ge nanokristallerden gözlemlenen optik ve elektronik özelliklerin Si nanokristallerinden düşük boyutlarda eksiton Bohr çapının daha büyük olması nedeniyle daha etkilidir ki Ge bant aralığının elektronik yapısını değiştirmek daha kolay olacaktır⁽⁷³⁾. Bu kristali kullanarak bugüne kadar fotodedektör⁽⁷⁴⁾, ışık yayıcı⁽⁷⁵⁾, tek elektron transistörü⁽⁷⁶⁾, fotonik

yapı⁽⁷⁷⁾ , kuantum bilgisayar⁽⁷⁸⁾ , doğrusal olmayan optik ortam⁽⁷⁹⁾ ve ışığa duyarlı elementler⁽⁸⁰⁾ elde etmek mümkündür. Ge nanokristal hazırlamak için birçok teknik kullanılmaktayken, germanosilicat filmleri PECVD ile depolanması düşük sıcaklık depolanması, mükemmel aşama kapsam vasıfları, neme ve alkali iyonlara karşı yüksek engelleme ve görece yüksek dielektrik sabiti değeriyle avantajlara sahip olur ⁽⁸¹⁾. PECVD farklı kompozisyonlardaki çok katlı büyütme için her zaman çok uygundur.

2.2. Kimyasal Buhar Depolama Tekniği CVD

Kimyasal buhar depolama tekniği yarı iletken teknolojisinde en çok kullanılan ince film metotlarından birisidir. Bu yolla; iletken, yalıtkan ya da yarı iletken özellik gösteren çok çeşitli filmler büyütülebilir. Bugün bu yöntem birçok farklı yapıdaki reaktörler tarafından sağlanabilmektedir. Örneğin, PHCVD (Foton Uyarımlı Kimyasal Buhar Depolama) sistemlerinde ışık kaynağı kullanılırken LACVD (Lazerle Aktifleştirilmiş Kimyasal Buhar Depolama) sistemlerinde lazer kullanılmaktadır. CVD işlemi basit bir anlatımla gaz fazındaki reaktantların sıcak bir yüzeyde tepkimeye girip katı fazda istenen filmi oluşturması esasına dayanır.

Pratikte film oluşumuna yol açan kimyasal reaksiyonlar sadece tabaka yüzeyinde değil gaz faz içinde de oluşur. Katı yüzey üzerindeki reaksiyonlara heterojen reaksiyon, gaz fazdakilere ise homojen reaksiyon adı verilir. Heterojen reaksiyonlar yalnız sıcak yüzeylerde olduğu ve yüksek kalitede filmlerin oluşmasına neden olduğu için tercih edilmektedir. Yüzey tepkimeleri ise sıcaklığa üstel olarak bağlı olup aşağıdaki formülle modellenebilir.

$$R = r_0 e^{-(E_a/k_B T)} \quad (\text{düşük sıcaklık}) \quad (2.1)$$

Burada R süreç hızı, r_0 frekans faktörü, E_a aktivasyon enerjisidir. Bu formüle göre sıcaklık arttıkça yüzey reaksiyon hızı da artmaktadır. Sıcaklık çok artarsa yüzey reaksiyon hızı o kadar artar ki yüzeye taşınan reaktan gaz miktarı reaksiyonu karşılamaya yetmemeye başlar. Bu durumda depolama hızı, gazların tepkime yüzeyine taşınmasıyla sınırlanır. Bu tip süreçlere kütle transferiyle sınırlı süreçler denir. Düşük sıcaklık bölgesinde ise tepkime hızı yüzeye gelen tüm gazların reaksiyona girmesine yetmeyecek kadar azalır. Bu durumda, süreç reaksiyon hızıyla orantılıdır. Kütle taşınmasıyla sınırlı bölgeden reaksiyon hızıyla sınırlı bölgeye geçiş sıcaklığı, aktivasyon enerjisine ve gaz akış şartlarına bağlıdır. Bir bölgeden diğerine geçiş tek bir sıcaklığa karşı gelmeyip her zaman bir geçiş bölgesi vardır. Bu etki Rice, Ramsperger, Kassel ve Marcus tarafından tanımlanmış olup "RRKM Etkisi" olarak bilinmektedir⁽⁸²⁾.

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

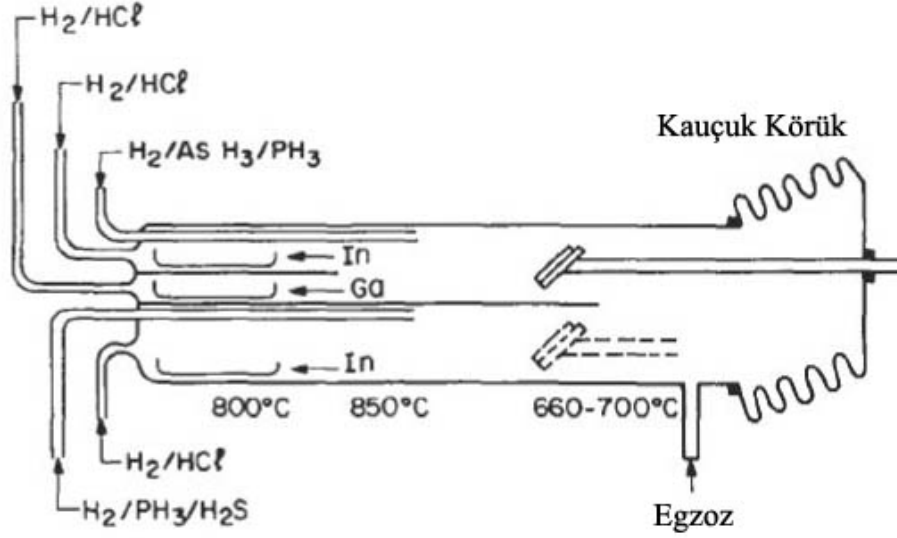
2.2.1. Alçak- Sıcaklık Sistemleri

Bütün bipolar Si ve MOS devrelerinin üretiminde SiO₂ ince filmleri, fosfosilikat(PSG) ve borofosfosilikat (BPSG) camlarıyla, kanal maddesinden oksit tabakalarıyla (silikon nitrat ve silikon oksit) yalıtılmış hava geçirmez şekilde, alttaş üzerine ince film olarak büyütülmeye ihtiyaç duyar. Burada tolere edilebilecek en yüksek sıcaklık 450° dir. Çünkü devre kontakları için yapılan metallemeler bu sıcaklığın ötesinde Si ile reaksiyona başlar. Birkaç tür atmosferik basınçlı alçak ısı reaktörleri yalıtıcı filmlerin depolanması için tasarlanmıştır. Rezistans ısıtmalı dönen reaktörlerin radyal uyarlamaları bu türe örnektir. Burada yonga plakaları metal taşıyıcı kayış üzerinde ilerlerken enjektörlerden gelen gaz çarpar. SiO₂ filmleri 325 °C – 450 °C de SiH₄+O₂ karışımı N₂ seyreltilip depo edilir.

2.2.2. Yüksek –Sıcaklık Sistemleri

Yarı iletken işleme sıcaklığını düşürmek gereklidir. Ama yüksek kaliteli epitaksiyel ince filmlerin büyümesi yüksek ısı dereceli CVD metotlarıyla sağlanabilir. Bu durum birleşik yarı iletkenlerde olduğu kadar Si içinde geçerlidir. Yüksek ısı dereceli atmosferik sistemler yaygın bir şekilde metalürjik kaplama operasyonlarında da kullanılır. Reaktörler genel olarak sıcak duvarlı ve soğuk duvarlı şekilde birbirlerinden ayrılabilir. Sıcak duvarlı reaktörler genellikle şekil olarak tüp şeklindedir. Isıtma, reaktörü çevreleyen rezistanslarla gerçekleşir. Tek kristal birleşik yapılı yarı iletken filmlerin

büyütülmesi için böyle bir reaktör örneği hidrat işlemi ile şekil 2.1'de verilmiştir.

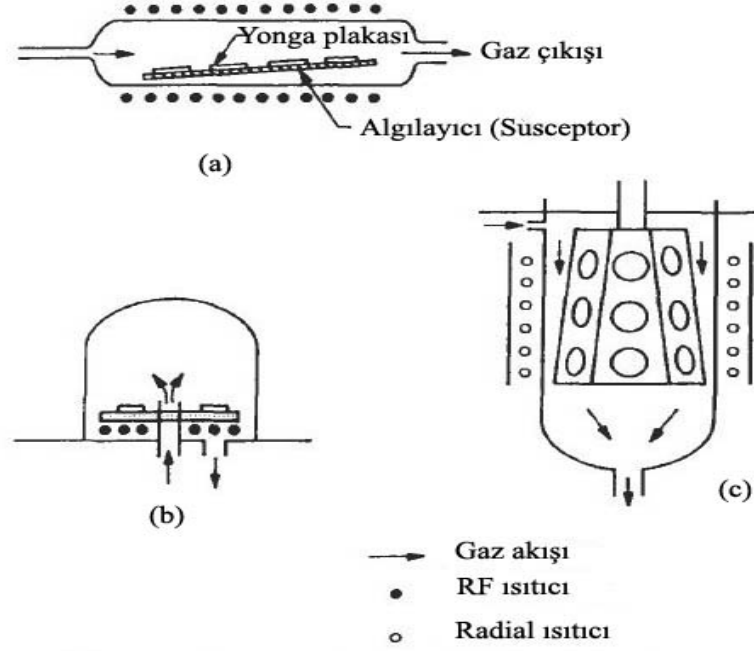


Şekil 2.1 Atmosferik CVD reaktöründe hidrat işlemi ile büyütülen GaAs ve diğer yarı iletken filmlerin şeması⁽⁸³⁾.

Yüksek sıcaklık kaynaktan ve depolama bölgesine nispeten reaksiyon bölgelerinde elde edilir. (Reaksiyon bölgesinin sıcaklığı 800-850 °C, depolama bölgesi ise 700 °C dir.) Depolama öncesi alttaş sıcaklığı bazen 900 °C eşiğine kadar çıkartılır. Akış oranlarını ve sıcaklığını programlayarak kompozisyon, doping seviyesi ve katman kalınlığı kontrol edilebilir. Araç uygulamaları içinde kompleks çok katmanlı yapıları geliştirmeyi mümkün hale getirir.

Soğuk duvar reaktörleri yaygın bir şekilde epitaksiyel Si filmleri depolaması için kullanılır. Alttaşlar SiC kaplanmış grafit algılayıcıları ile iyi bir ısı teması olacak şekilde yerleştirilir. Buda indüksiyon yapacak şekilde

yalıtkan oda duvarları hava ya da su soğutmalı iken ısıtılabilir. Üç tane popüler soğuk duvar konfigürasyonu şekil 2.2’de tarif edilmiştir.



Şekil 2.2 Epitaksiyel Si depolanmasında kullanılan reaktör şemaları.

(a)Yatay (b) Pancake (c) Fıçı ⁽⁸⁴⁾.

Diğer tiplere zıt olarak yonga plakası şeklindeki alttaşlar pancake reaktöründe yatay şekilde durur. Gelen reaksiyon gazları ürün gazları ile kısmen karıştığı alttaşların üzerinde radyal bir şekilde akar. Soğuk duvar reaktörleri dakika başına 100-200 litre H₂ ve %1 SiCl₄ gazı akışı ile işler. Dakikada 0,2-3 µm olan silikon kristal büyüme oranları bu şartlar altında elde edilir. Alıcı yüzeylerden önemli miktarda yayılan ısı kaybı ve yüksek miktarda gaz tüketimi (bu gazların %60 alttaşlarda reakte olmaksızın dışarıya atılır) bu reaktörlerin etkinliğini sınırlandırır.

2.2.3. Düşük - Basınç CVD (LPCVD)

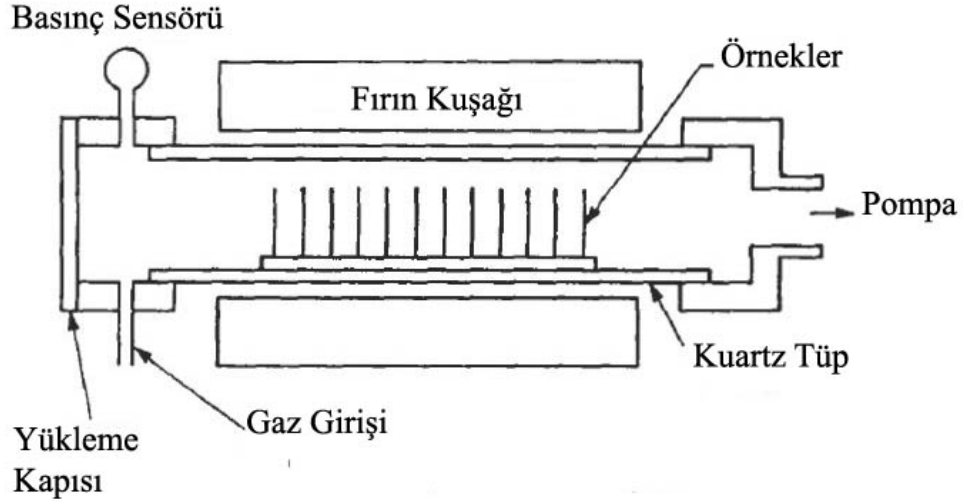
CVD sürecindeki en son dikkat çeken gelişmelerden bir tanesi, yarı iletken endüstrisindeki düşük basınçlı reaktör sistemlerinin kullanıma sunulması olmuştur. Tarihsel olarak LPCVD metotları stokiyometri (elementlerin birbirleri ile ne nispetlerde birleştiklerinin belirtisi) ve kirlilik problemleri üzerinde büyük bir kontrol kurarak, polisilikon filmlerinin depolanmasında ilk defa kullanıldı.

Uygulamada büyük miktarda yonga plakası katmanlı yapılar (100 ya da fazla) bir kerede işleme konulabilir. Bu yüksek depolama oranları aynı zamanda film kalınlığındaki tek katmanlılığı daha da geliştirir. Daha geniş bir kaplama alanı sağlar. Daha düşük parçacık yoğunluğu sağlar, daha düşük hatalı gözenekli yapıların oluşumunda LPCVD' ye önemli bir ekonomik avantaj sağlar. Ayrıca LPCVD sistemi atmosferik CVD sistemine göre dielektrik filmlerde daha büyük avantaj sağlar.

LPCVD reaktörlerinde 0,5-1 torr'a kadar değişen gaz basıncı bu sistemi geleneksel 760 torr'a kadar işleyen CVD yöntemlerinden ayırır. Düşük gaz basıncı temel olarak gazlı reaktant ve ürünlerin kütle akışını daha iyi hale getirir. Bu arada katmanlı gaz akışı ve alttaş arasındaki sınır katmanı ile sağlanır.

Ticari amaçlı LPCVD sistemleri şekil 2.3'te görüldüğü gibi yaygın olarak yatay durumdaki sıcak-duvar reaktörlerini kullanır. Bunlar tel sarılmış elemanlar tarafından ısıtılan silindirik kuartz tüplerini içerir. 0,5 torr'da 50-500 cm³/dk standart gaz akışı oranlarını kontrol edebilmek için körükle

güçlendirilmiş büyük mekanik pompalara ihtiyaç duyulur. Atmosferik ve LPCVD sistemleri arasındaki önemli fark, reaktör duvarlarındaki depolama yapısıyla ilgilidir.

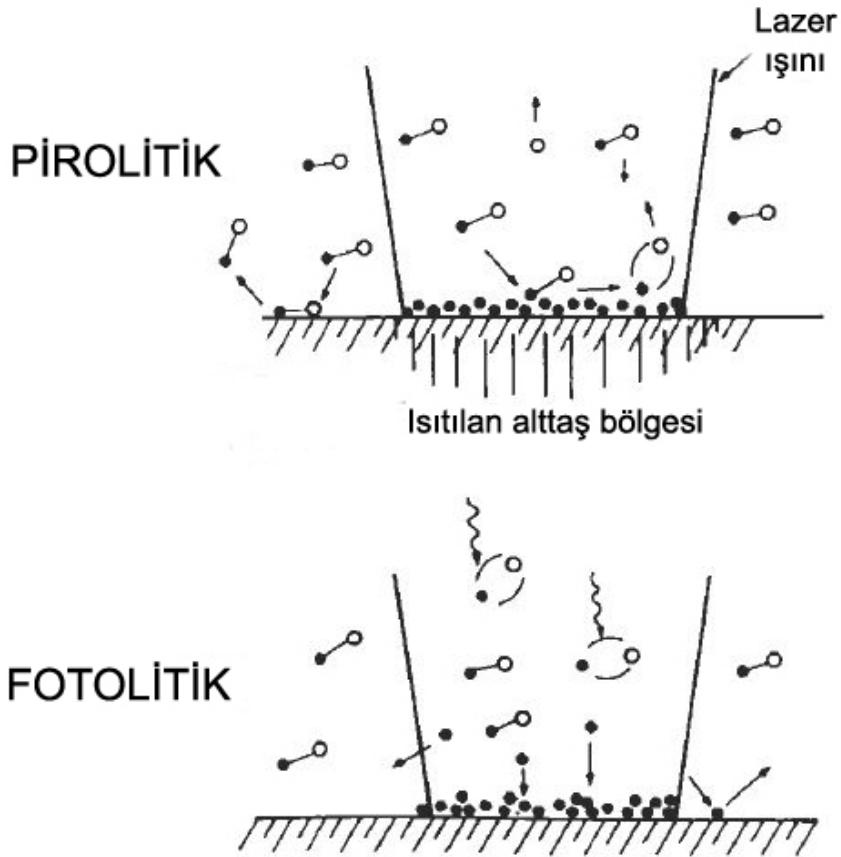


Şekil 2.3 Sıcak duvar LPCVD'nin şeması⁽⁸⁵⁾.

Yoğun yapışkan depolanan çökelti LPCVD reaktörlerinin sıcak duvarları üzerinde birikir ancak daha ince daha az yapışkan filmler atmosferik reaktörlerin soğuk duvarlarında şekil bulur. Bu ikinci durumda, filmlerdeki parçacık ayrılması ve birleşmesi bir sorun teşkil eder, özellikle de yatay olarak yerleştirilmiş katmanlarda dikey istifleme yöntemi uygulanan reaktörler için bu fazla bir problem değildir. Tipik olarak 15cm çapındaki 100 yonga plakası bu reaktörde saat başı işleminden geçebilir. Polisilikon ve dielektrik filmlere ek olarak, silikatlar ve dayanıklı metaller LPCVD metotlarıyla depolanabilir.

2.2.4. Lazerle Geliştirilmiş CVD

Lazer ya da genel olarak optik kimyasal işlemler, alttaştaki reaksiyonları kontrol ve ilerletmek için tek renkli foton kullanmayı içerir. Lazer destekli depolama iki mekanizmayı içerir. Şekil 2.4'de bunlar örneklerle açıklanmıştır. Pirolitik (sıcaklık tesiriyle eritme) mekanizmasında lazer ısıyı alttaş üzerindeki gazları ayrıştırır ve kimyasal reaksiyon oranlarını artırır. Pirolitik depolama gaz ayrışımı için gerekli olan alttaş erime noktası üstünde sıcaklık ister.



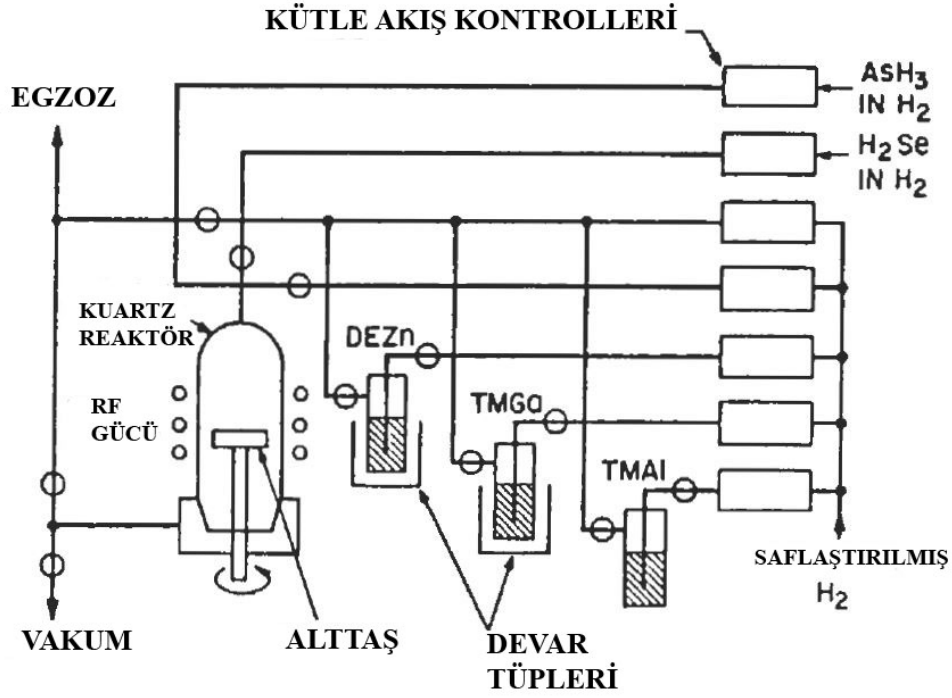
Şekil 2.4 Lazer destekli depolama mekanizması ⁽⁸⁶⁾.

Fotolitik işlemlerde ise enerjik fotonlar ile moleküllerin doğrudan ayrılmasını içerir. Bu işlemde mor ötesi ışık kaynaklarına gerek duyulur. Altaş üst kısmındaki moleküllerin (SiH₄, Si₂H₆, Si₃H₈, N₂O gibi) ayrışma reaksiyonunun başlanması için 220 nm dalga boyunun altında foton soğurması gerekir. Her iki yöntemde bileşik devre yongalarına lokal metal depolama için potansiyele sahiptir. Al, Au, Cr, Cu, Ni, Ta ve Pt metalleri depolanabilir.

2.2.5. Metalorganik CVD (MOCVD)

Organometalik buhar safhalı epitaksisi (OMVPE) olarak da bilinen MOCVD bileşik yarı iletken filmlerin epitaksiyel depolanmasında oldukça öneme sahiptir. MOCVD önceki CVD yöntemlerinden ki farklı yanı fiziksel temelleridir, kullanılan gazların kimyasal doğasıyla ayırt edilebilir. Burada trimetil-galyum (TMGa), trimetil-indium (TMIn) gibi metalorganik bileşikler kullanılır. Bunlar grup V hidritleri ile reaksiyon verirler ve piroliz süresince yarı iletken bileşik formları alırlar.





Şekil 2.5 Dikey atmosferik basınçlı MOCVD reaktörünün şematik çizimi⁽⁸⁷⁾.

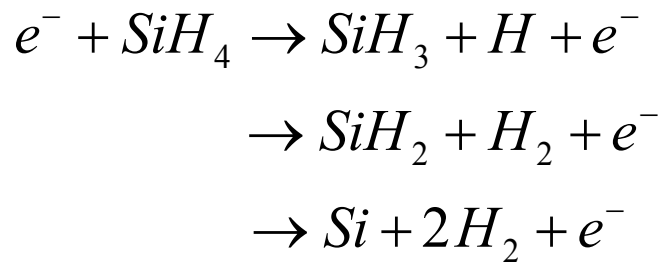
2.2.6. Plazma İle Güçlendirilmiş Kimyasal Buharlaştırma Sistemi (PECVD)

Plazma ile güçlendirilmiş kimyasal buharlaştırma yolu ile depolama tekniği (PECVD), kimyasal buhar depolama tekniğinden (CVD) birkaç artışı ile öne çıkar. Bunlardan bir tanesi CVD tekniğinde büyütme sıcaklığı $700 - 900$ °C arasında değişirken PECVD büyütme sıcaklığı daha düşük sıcaklıklarda, $150 - 350$ °C arasında kullanılabilir. Plazma oluşumu ile birlikte, CVD tekniğindeki yüksek sıcaklıklarda çalışma gereksinimini ortalama olarak düşük sıcaklıklarda sağlayabilmektedir. Yüksek büyütme sıcaklıkları altında IC uygulamalarda bazı malzemeler arasında oluşabilecek

difüzyonlar ve benzer sorunların en aza indirgenmesi sağlanmış olacaktır. Plazma biriktirme sistemi ana hatlarıyla, içerisinde plazmanın elde edildiği reaktör, birbirine paralel disk şeklinde iki elektrot, gazların bileşenlerine ayrılması için radyo frekanslı gerilim uygulayan RF jeneratörü, reaktöre kontrollü bir şekilde gaz akışını sağlayan: iğne vana, akış ölçer ve düzenleyicilerin olduğu gaz girişleri ile çıkıştaki mekanik vakum pompasından oluşmaktadır. Paralel iki elektrot arasına doğru akım (DC) uygulanarak elektrik alanın katkısıyla elektrotlar arasında bir kaç pF değerinde bir kapasitans oluşur ve RF sinyali buraya uygulanır. Gazlar anot-katot arasına gönderilerek plazmanın sadece bu iki elektrot arasında oluşması sağlanmaktadır. Bu plazma oluşması istenilen kaplamanın cinsine göre ortamda bulunan SiH₄, GeH₄, N₂O gibi gerekli bulunan gazları bileşenlerine ayırır ve alttaş üzerinde ince bir film tabakası halinde kaplanmasını sağlar.

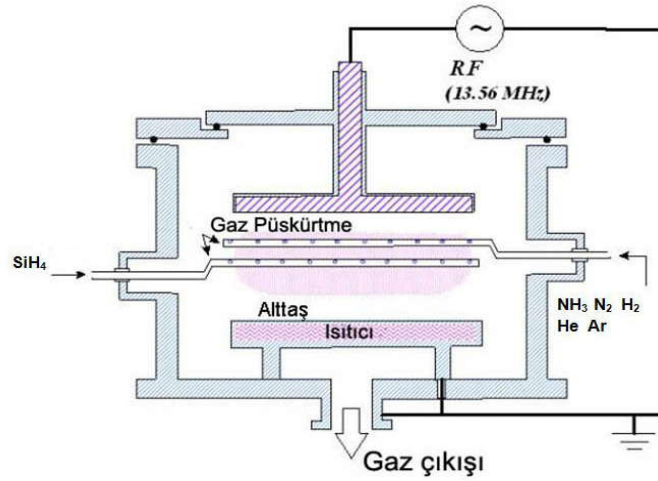
Reaksiyonu Silan gazı için şekillendirecek olursak;

Çizelge 2.1 SiH₄ gazının bileşenlerine ayrılmasının gösterimi.



Çizelge 2.2 Plazma ile güçlendirilmiş kimyasal buharlaştırma reaksiyonları⁽⁸⁸⁾.

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



Şekil 2.6 PECVD şeması. Paralel düzlemlı PECVD reaktörü. Genel parametreleri, RF frekansı: 50 kHz den 13.56 MHz; sıcaklığı: 25 °C den 700 °C; basınç: 100 mTorr dan 2 Torr; gaz akış oranı: 200 sccm.

Başlangıç olarak bu teknikte tabakalar arasına uygulanan elektrik alan ortamda bulunan gazların kinetik enerjilerinin artmasına ve bu sayede gaz ortamından ayrılan bazı gaz moleküllerin iyonize olmasına sebep olur ve iyonize olmuş moleküllerin birbirleri arasında etkileşimleri sonucunda reaksiyon başlatılır. İşlem devam ederken ortamda yeni elektronlar üretilmesi durmaz ve bu oluşum plazmanın oluşumu ile sonuçlanır.

Eğer büyütme sırasındaki ortam basıncı 0.1 Torr civarında ise elektronların ve moleküllerin alabilecekleri ortalama serbest yol artacağından çarpışmaların sayısı azalacaktır. Bu azalma gaz moleküllerin iyonizasyon oranının da azalmasını yol açacaktır. Diğer bir taraftan basınç 5 Torr ya da daha fazla seçilirse moleküllerin çarpışma oranları artacak ve plazma yeniden kararsız bir değişime maruz kalacaktır. İki olası durumda da büyütülecek tabakaların kalitesi, pürüzlülüğü istenilen kalınlık ya da düzene sahip olmayacaktır. Bununla birlikte literatürde oluşturma sırasında ortamda bulunan basınç değiştirilerek belirli limitler içerisinde oluşturulan filmler içerisindeki nanokristal yapıların üzerinde oluşan farklı etkiler ile ilgili çalışmalar bulmak mümkün olmaktadır. Plazma; elektronların, iyonların ve radikallerin birbirleri arasında etkileşmelerini 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⁽⁸⁹⁾.

Çizelge 2.3 PECVD reaktantlar ve ürünler ile büyütme sıcaklıkları ve hızları⁽⁹⁰⁾.

Biriktirilen	T(K)	Hız (cm/s)	Reaktant
a-Si	573	10^{-8} - 10^{-7}	SiH ₄ ; SiF ₄ -H ₂ ; Si(k)-H ₂
c-Si	673	10^{-8} - 10^{-7}	SiH ₄ -H ₂ ; SiF ₄ -H ₂ ; Si(k)-H ₂
a-Ge	673	10^{-8} - 10^{-7}	GeH ₄
c-Ge	673	10^{-8} - 10^{-7}	GeH ₄ -H ₂ ; Ge(k)-H ₂
a-B	673	10^{-8} - 10^{-7}	B ₂ H ₆ ; BCl ₃ -H ₂ ; BBr ₃
a-P, c-P	293-473	10^{-5}	P(k)-H ₂
As	< 373	10^{-6}	AsH ₃ ; As(k)-H ₂
Se, Te, Sb, Bi	373	10^{-7} - 10^{-6}	Me-H ₂
Mo			Mo(CO) ₄
Ni			Ni(CO) ₄
C (grafit)	1073-1273	10^{-5}	C(k)-H ₂ ; C(k)-N ₂
CdS	373-573	10^{-6}	Cd-H ₂ S
Oksitler			
SiO ₂	523	10^{-8} - 10^{-6}	Si(OC ₂ H ₅) ₄ ; SiH ₄ -O ₂ , N ₂ O
GeO ₂	523	10^{-8} - 10^{-6}	Ge(OC ₂ H ₅) ₄ ; GeH ₄ -O ₂ , N ₂ O
SiO ₂ /GeO ₂	1273	3×10^{-4}	SiCl ₄ -GeCl ₄ + O ₂
Al ₂ O ₃	523-773	10^{-8} - 10^{-7}	AlCl ₃ -O ₂
TiO ₂	473-673	10^{-8}	TiCl ₄ -O ₂ ; metalorganik
B ₂ O ₃			B(OC ₂ H ₅) ₃ -O ₂
Nitratlar			
Si ₃ N ₄ (H)	573-773	10^{-8} - 10^{-7}	SiH ₄ -N ₂ , NH ₃
AlN	1273	10^{-6}	AlCl ₃ -N ₂
GaN	873	10^{-8} - 10^{-7}	GaCl ₃ -N ₂
TiN	523-1273	10^{-8} - 5×10^{-7}	TiCl ₄ -H ₂ + N ₂
BN	673-973		B ₂ H ₆ -NH ₃
P ₃ N ₅	633-673	5×10^{-6}	P(k)-N ₂ ; PH ₃ -N ₂
Karbitler			
SiC	473-773	10^{-8}	SiH ₄ -C _n H _m
TiC	673-873	5×10^{-8} - 10^{-6}	TiCl ₄ -CH ₄ + H ₂
B _x C	673	10^{-8} - 10^{-7}	B ₂ H ₆ -CH ₄

2.3. Nanokristal Oluşum Teorisi

PECVD tekniğinde, filmin büyütülmesinden sonra nanokristal oluşması beklenemez, ortamda bulunan atomlar nispeten kinetik enerjileri açısından zayıftırlar ve bir araya gelmek için belirli bir enerjiye ihtiyaç duyar. Fırınlama sırasında, kristal yapıların gelişimi difüzyon mekanizması yolu ile oluşur. Ostwald topaklanması olarak bilinen bu teoriye göre sıcaklığın ve sürenin etkisiyle küçük olanlar birbirleri arasında su damlaları misali bir araya gelerek daha büyük kristaller oluşturur. Parçacıkların kümelenme teorisi, W. Ostwald tarafından 1900 yılında ele alınmış olup, ancak yaklaşık 40 yıl önce yayınlanabilmiştir. Modern parçacık kümelenme teorisi ise Lifshitz ve Slyezov⁽⁹¹⁾ ve C. Wagner⁽⁹²⁾ tarafından modellenmiş olup G. W. Greenwood⁽⁹³⁾ tarafından geliştirilmiştir. Günümüzde bu teori, yalıtkan matrisler içinde oluşturulan nanokristallere de uyarlanmıştır ⁽⁹⁴⁾.

2.4. SiO_x Matris İçerisinde Oluşan Ge Nanokristaller

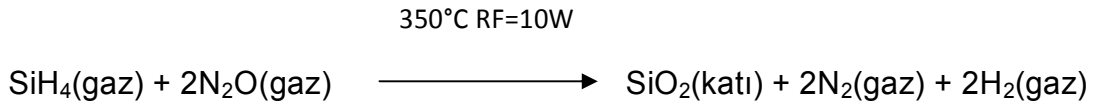
Silisyum oksit filmler ısı oksidasyon, elektroliz, vakum depolama, plazma oksidasyon teknikleri ya da PECVD tekniği ile büyütebilmektedir. Bu tekniklerin yanı sıra silisyum oksit içerisindeki Ge nanokristaller $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{O}_2$ ile Hidrojenin (H_2) reaksiyonu⁽⁹⁵⁾ ve $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ alaşımının oksidasyonu ile oluşturulabilir. SiO_x filmleri büyütme için PECVD tekniğini kullanıldı. Oluşturulan filmler ile ilgili büyütme değişkenleri Çizelge 2.5'de verilmiştir.

Çizelge 2.4 SiO_x film büyütme gaz akış oranları.

GeH4 (sccm)	SiH4(sccm)	NH3(sccm)
30	180	45
45	180	45
90	180	45

PECVD tekniğinde SiO_x tabakası, ortamda bulunan SiH₄ ve N₂O gazlarının sıcaklık, plazma ve radyo frekanslarının etkisiyle etkileşime girmeleri sonucu oluşmaktadır⁽⁹⁶⁾.

Çizelge 2.5 SiO_x film büyütme sırasında ortamdaki gazların etkileşme diyagramı.



Öngörülen filmler PECVD ile silisyum alttaş üzerine 180 sccm SiH₄, 45 sccm NH₃ ve GeH₄ gazlarının değişik oranları kullanılarak, 1000 mTorr basınç altında 350 °C alttaş sıcaklığı ve RF gücü 10 W seçilerek sabit koşullar altında büyütülmüşlerdir. Büyütüldükten sonra kalınlığı 0,5 µm civarında örnekler azot ve vakum ortamında 1100 °C ve 1200 °C arasında değişen sıcaklıklarda hepsi 30 dakika sabit sürelerde fırınlanmıştır.

2.5. Tavlama Fırını

PECVD tekniği ile Si alttaş üzerine büyütülen Si_3N_4 ya da SiO_2 filmler içerisinde GeH_4 , SiH_4 gibi gazların akış oranları değiştirilerek oluşturulmaya çalışılan Ge nanokristaller büyütme işleminin sona ermesi ile birlikte oluşması beklenemez, bu aşamada oluşan yapılar kristal değil amorf yapılardır. Ostwald filizlenme teorisine göre malzeme içerisinde bulunan farklı türdeki yapılar (SiO_2 ve Si_3N_4 içerisindeki Ge gibi) ancak dışarıdan bir etkileşme yardımı ile bir araya gelerek bir düzen oluşturabilir. Bugüne kadar kristal yapılar elde etmek için başvurulan yöntemlerin başında ısı tavlama öne çıkmaktadır. Fırınlama aşamasında örnekler N_2 , O_2 , Ar, H_2 gibi soy gazlar ya da vakum ortamında tutulabilir. Bununla birlikte yarı iletken nanokristallerin oluşumunun değişik fırınlama ortamları ile bağlantılı olduğu bilinen bir gerçektir. Örneğin, SiO_2 matris içerisindeki kırılmış, kopuk bağ yapılarının H_2 ortamında fırınlanmış örneklerde SiO_2 içerisindeki nanokristaller ve matris arasındaki yüzeyde mevcut olan bağları onarıcı bir etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir⁽⁹⁷⁾. Bunun yanı sıra fırın ortamındaki su buharı ya da oksijenin varlığı, Ge atomlarının oksitlenmesi ile sonuçlanabilmektedir ve uzun süreli tavlamalarda Ge nanokristallerin oluşumunu engelleyebilir. Bu yüzden, fırınlama aşamasında Ge atomlarının oksitlenmesini engellemek için vakum altında ya da N_2 atmosferi altında fırınlama iyi bir yoldur. Ancak bazı durumlarda N_2 ortamında fırınlama, Si_3N_4 gibi farklı matrisler içerisindeki Ge nanokristallerin çok kısa sürelerde ve sıcaklıkta oksitlenmesi ile sonuçlanabilmektedir. Matris içerisinde bulunan nanokristallerin yüzeylerinin oksitlenmesi ile birlikte boyutlarının ayarlanabilmesine yönelik çalışmalar bilinmekle birlikte matris içerisinde oluşan oksit tabakalarının, optik ve yapısal

olarak istenmeyen etkilere yol açtıkları da bilinmektedir. Yine de yapı içerisindeki farklı GeH_4 gaz oranları için değişken sıcaklıklarda Ge nanokristali oluşumuna rastlanmıştır, ancak germanyum kristalinin erime sıcaklığının üstü ve bu bölgeye yakın sıcaklıklarda oluşan etkiler sebebiyle Si_3N_4 içerisinde, Ge nano yapıları elde etmek için tavlama vakum ortamında yapmak etkili bir yol olarak görünmektedir. Fırınlama ortamına ek olarak, fırınlama sıcaklığının da nanokristal oluşumuna etkisi olduğu gözlemlenmiştir. Sıcaklıkla birlikte atomların hedef malzeme içindeki hareket kabiliyeti değişmekte ve hedef malzemenin cinsine göre düşük sıcaklıklarda nanokristal oluşması ya da daha büyük nanokristallerin aynı sıcaklıkta oluşması gözlenebilmektedir. Bu durum, fırınlama süresini de etkilemektedir. Örneğin, hacimli Ge ve Si sırasıyla, 938 °C ve 1414 °C erime sıcaklığına sahiptir. Ge için 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 fırınladığında 900 °C üstü sıcaklıklarda SiGe alaşımının oluşmaya başlaması gözlenebilmektedir.

2.6. Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM)

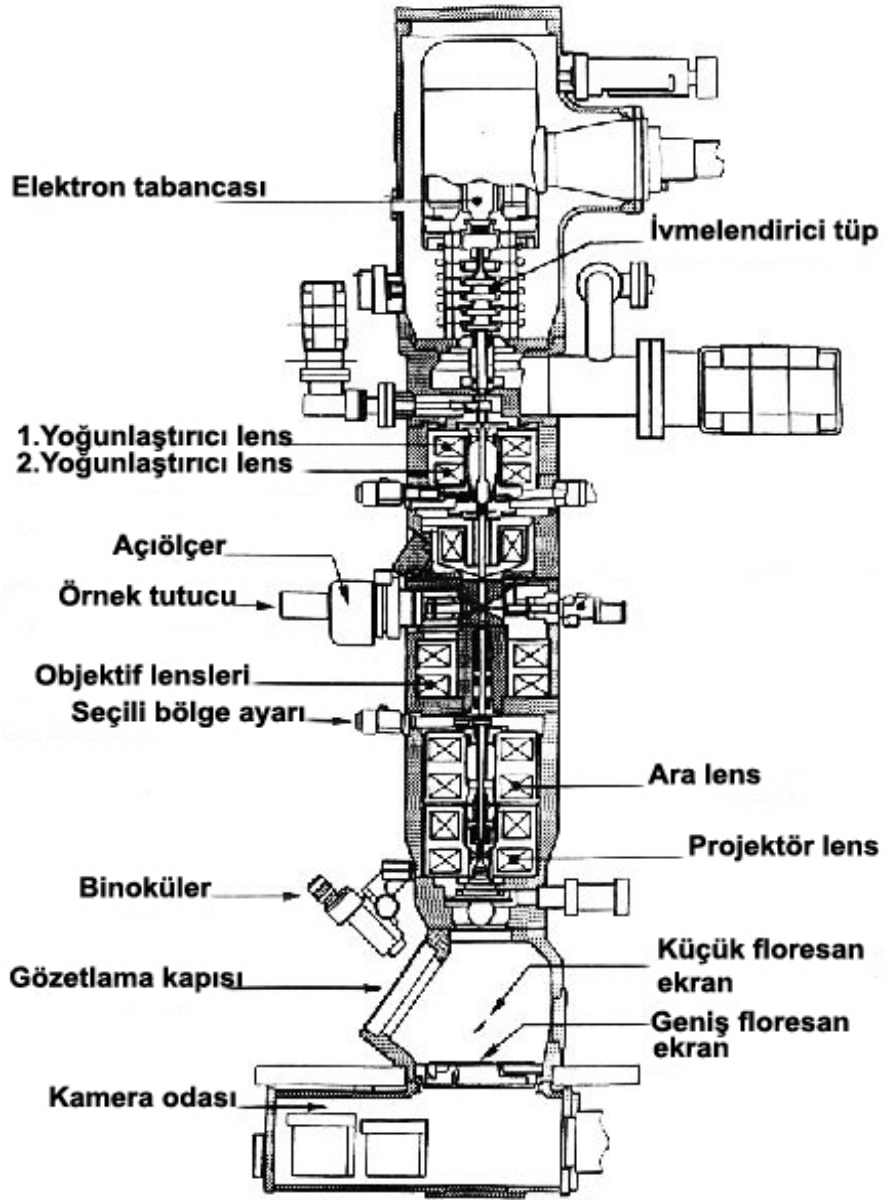
Nanokristallerin gözlemlenmesi, nanometrik boyutlardaki parçacıkların özelliklerinin belirlenmesindeki zorluklar sebebiyle önemli bir konudur. Nanokristal gözlem; fotonlar, elektronlar, nötronlar, iyonlar veya atomik seviyede ince uçlardan meydana gelen sondalar ile yapılabilir. Elde edilen sonuçlar materyalin kimyasal ya da fiziksel ayrıntılarını, yapısal, geometrik ve

topografik özelliklerini ortaya koyar. Birçok teknik birlikte veya tek başına malzemenin karakterize edilmesinde kullanılabilir.

Optik araçlarla gözlemlenebilecek en iyi mesafe $0,5 \lambda$ veya 250 nm dir. 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⁽⁹⁸⁾.

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 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 kırınıma uğrayarak numunenin alt yüzünden dışarı çıkar. Bu tür elektronları kullanarak numunenin iç yapısının incelenmesi, geçirmeli elektron mikroskobunda (TEM) yapılır.

Elektron mikroskopları temel ve fonksiyonel olarak, optik mikroskopların aynısıdır. Yani, her iki mikroskop da çıplak gözle görülemeyen cisimleri büyötmek için kullanılır. İkisi arasındaki fark ise, optik mikroskopta ışık ışını, elektron mikroskobunda elektron kullanılmasıdır. TEM malzemelerin mikro yapısal karakterlerinin belirlenmesinde birincil araç olmuştur.



Şekil 2.7 Geçirmeli elektron mikroskobunun içyapısı.

Araştırılacak olan yüzey anot olarak seçilir ve bu yüzeye pozitif elektrik potansiyeli uygulanır. Katot olarak seçilen tabancadaki flaman elektron bulutu oluşuncaya kadar ısıtılır. Elektronların kolon üzerine düşmesini sağlamak için elektronlar pozitif potansiyelle ivmelendirilir. Geçirmeli elektron mikroskobu "TEM" kolon şeklinde üst üste dizilmiş manyetik merceklerden oluşur.

2.7. Elektronun Doğası

Uygulamada, X ışınları metoduyla numuneler elektron kırınımı ile numune ölçümünden daha niceliklidir. Fakat, elektronların X ışınları üzerindeki avantajı elektronların kolayca odaklanabilmeleridir. TEM de örneğin görüntüsü iletilen elektronlar ile oluşturulur.

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 enerji altında ivmelendirilir. Yüksek hızlı elektronlar numune ile etkileşince hem kırınım hem de girişim yapar. Yüksek hızlarda elektrona eşlik eden de Brogli dalga boyu;

$$\lambda = \frac{h}{P} \quad (2.3)$$

TEM içinde V potansiyeli altında hızlandırılan elektron eV kinetik enerjisi kazanır

$$eV = \frac{m_0 v^2}{2} \quad (2.4)$$

Elektron momentumu P'yi;

$$P = m_0 v = (2m_0 eV)^{1/2} \quad (2.5)$$

şeklinde yazabiliriz. Buradan dalga boyunu uygulanan potansiyel farka bağlayan denklem 2.6 elde edilir.

$$\lambda = \frac{h}{(2m_0eV)^{1/2}} \quad (2.6)$$

Hızlandırıcı gerilim arttıkça elektronların dalga boyu azalır. Denklem 2.6 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 denklem 2.7 yazılır.

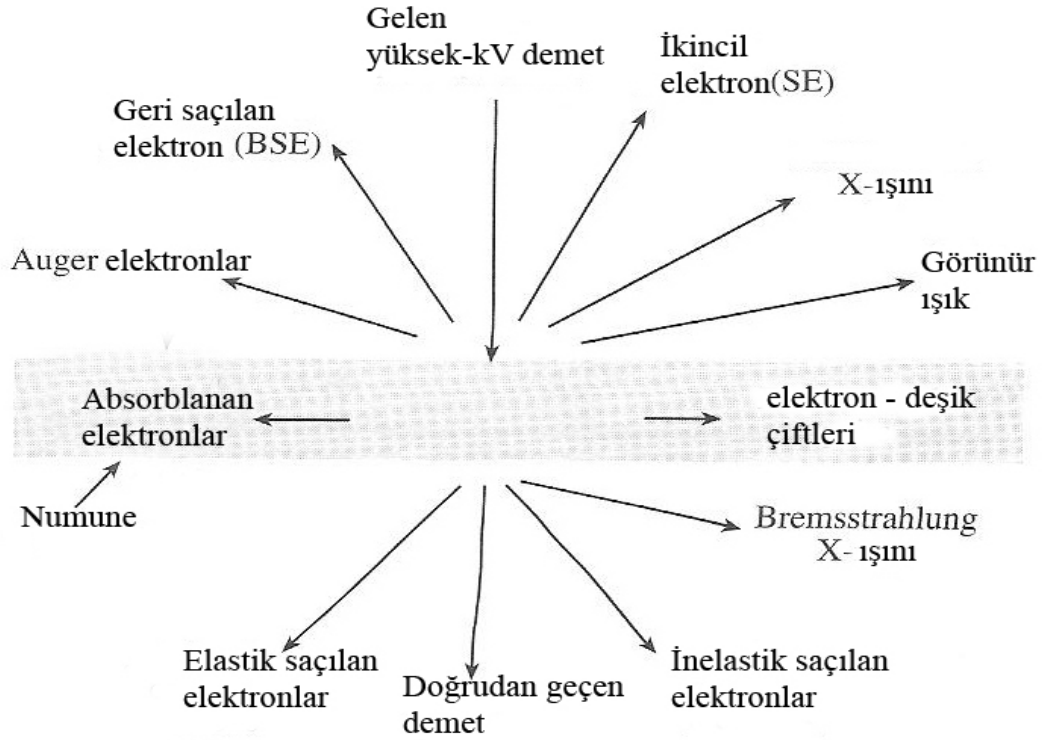
$$\lambda = \frac{h}{\left[2m_0eV\left(1 + \frac{eV}{2m_0c^2}\right)\right]^{1/2}} \quad (2.7)$$

2.8. Elektronun Madde İle Etkileşimi

Elektron iyonize olmuş radyasyonun bir şeklidir. İyonize radyasyon kullanmanın avantajlarından birisi de numuneden çok çeşitli ikincil sinyallerin üretilmesidir. Yüzeyin üzerine yüksek enerjili elektron demeti gönderildiğinde; elektron enerjisinin bir kısmı geri yansır (x- ışını), enerjinin bir kısmı saçılır. Saçılma elektron demetinin madde ile etkileşmesi ile meydana gelir. Saçılma elastik (enerji değişimi olmayan) ya da inelastik (enerji değişimi olan) iki farklı yolla olur.

Saçılan elektronlar dalga yapılarına göre koherent ve koherent olmayan şekilde ayırabiliriz⁽⁹⁹⁾. Elastik saçılan elektronlar genellikle koherent iken, inelastik saçılanlar koherent değildir. Numune ince ve kristal ise saçılma

koherentir. Genelde elastik saçılma, görece küçük açılarda ($1-10^\circ$) meydana gelir. Büyük açılarda ($>\sim 10^\circ$) elastik saçılma daha fazla koherentlikten uzaklaşır. Numune kalınlığı arttıkça daha az elektron numuneyi geçip öne doğru saçılırken, büyük bir kısmı geriye doğru saçılır. Yüzeyin diğer kısmına geçen elektronlar geçerken yüzeyin küçük bir kısmı veya o kısımdaki taneciklerle etkileşir. Yüzeyin diğer kısmına geçen elektronun enerji olarak incelenmesi Geçirmeli Elektron Mikroskopisini oluşturur.



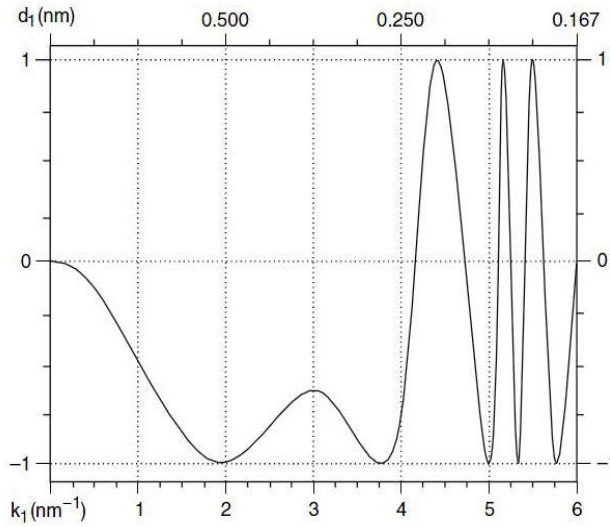
Şekil 2.8 Numune ile etkileşip saçılan elektronlar.

Numune ile etkileşen elektronlar ekranda görüntüyü oluştururlar. Bu görüntü objektif lenslerin vasıflarından fazlasıyla etkilenir. Kontras transfer fonksiyonu yardımıyla aktarım özellikleri araştırılabilir. Bu fonksiyon objektif

lenslerin arka düzleminde biçimlenen elektronların kırınım deseni genliğini ve fazını düzenler. Bu fonksiyon şu şekilde verilebilir;

$$T(k) = -\text{Sin} \left[\frac{\pi}{2} C_s \lambda^3 k^4 + \pi \Delta f \lambda k^2 \right] \quad (2.8)$$

λ = dalga boyu, Δf = odakta sapma değeri, k = uzaysal frekans ve C_s küresel sapma katsayısıdır. Kontrast transfer fonksiyonunun birimi angströmdür. Elektron optiği kuralları içinde odak üzerinde terimi negatif odak sapmasını, odak altında terimi pozitif odak sapmasını ifade eder. 200 keV enerjili mikroskop için kontrast transfer fonksiyonu şekil 2.10 'da gösterilmiştir.



Şekil 2.9 Kontrast transfer fonksiyonu ⁽¹⁰⁰⁾.

2.9. Geçirmeli Elektron Mikroskopunda Temel Görüntüler

Kristal yapıdaki maddelerin TEM incelemelerinde en çok dört çeşit temel görüntü kullanılır. Bunlar, elektron kırınım görüntüsü, aydınlık alan, karanlık alan ve yüksek çözünürlüğe sahip karanlık alan görüntüleridir.

2.9.1. Kırınım Görüntüsü

Yüksek voltaj altında ivmelendirilen elektronlar belli bir dalga boyuna sahip parçacıklar olarak düşünülebilir. Hızlandırılmış elektron 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.

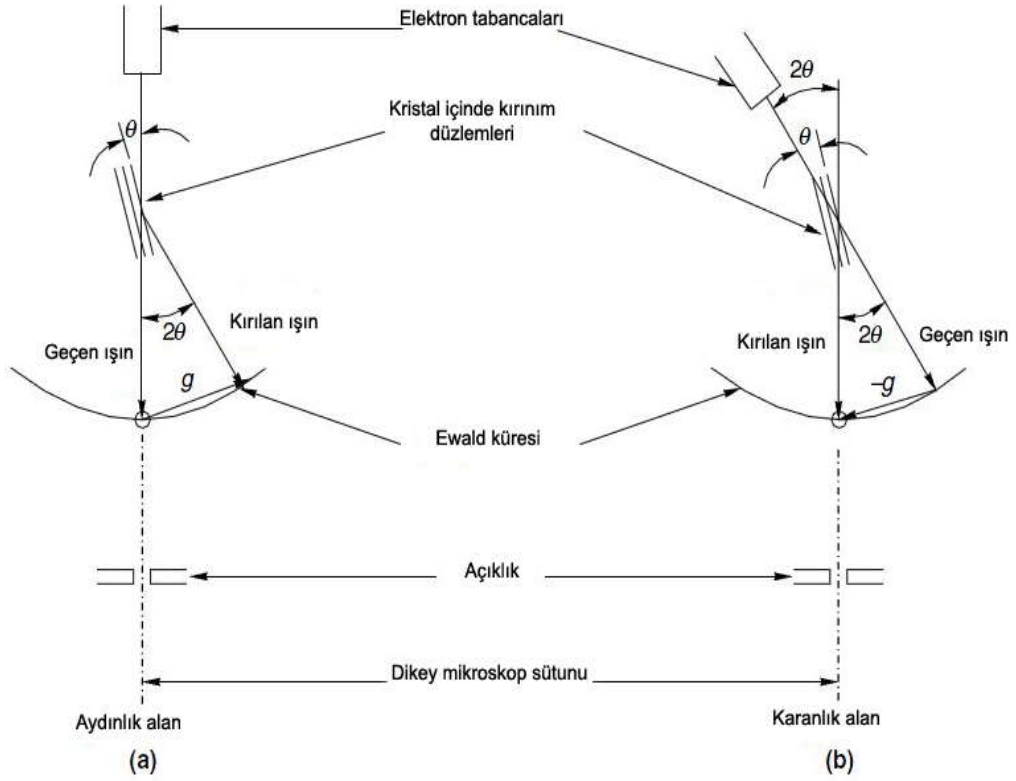
2.9.2. Aydınlık Alan Görüntüsü

Geçirim elektron mikroskopunda en önemli görevi objektif mercekle yapar. Mikroskop ekranında izlenen görüntü, bu merceğin arka odak düzlemi ile ilk görüntü düzleminde olan olayların büyütülmüş şeklidir. Numunenin atom düzlemleri gelen elektron demetine paralel ise, elektronlar numune içinden etkileşmeden geçer. Numunenin bazı yerinde atom düzlemleri Bragg şartını sağlarsa elektron demeti kırınımına uğrar ve bu bölgelerden direkt geçen

elektron şiddeti azalır. Eğer objektif merceğın 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 "AYDINLIK ALAN" görüntüsü olarak isimlendirilir.

2.9.3. Karanlık Alan Görüntüsü

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 "KARANLIK ALAN" görüntüsü olarak adlandırılır. Bu görüntüde, seçilen (hkl) kırınım noktasının oluşumuna neden olan bölgeler parlak ve diğer kesimler de karanlık olarak izlenir.



Şekil 2.10 İki şekilde görüntü oluşturma; (a) aydınlık alan ve (b) karanlık alan. Aydınlık alanda görüntü için numuneden geçen elektronlar kullanılırken, karanlık alanda görüntü için numuneden kırınıma uğrayan elektron demeti kullanılır⁽¹⁰¹⁾.

2.10. TEM' de Sınırlandırmalar

TEM için numuneler çok ince olmalıdır (100 nm civarında)⁽¹⁰²⁾. Birçok materyal elektronların geçebileceği kadar ince işlenip hazırlanmaya uygun değildir. Bazı materyaller inceltip hazırlanmaya uygundur ancak sertliklerinden dolayı hazırlanmaları oldukça uzun zaman alır. Bazı yüzeyler hazırlama aşamasında değişikliğe uğrarlar. Bundan dolayı incelenen gerçek yüzey değil değişen yüzeydir. İncelenen alan oldukça küçük olduğundan

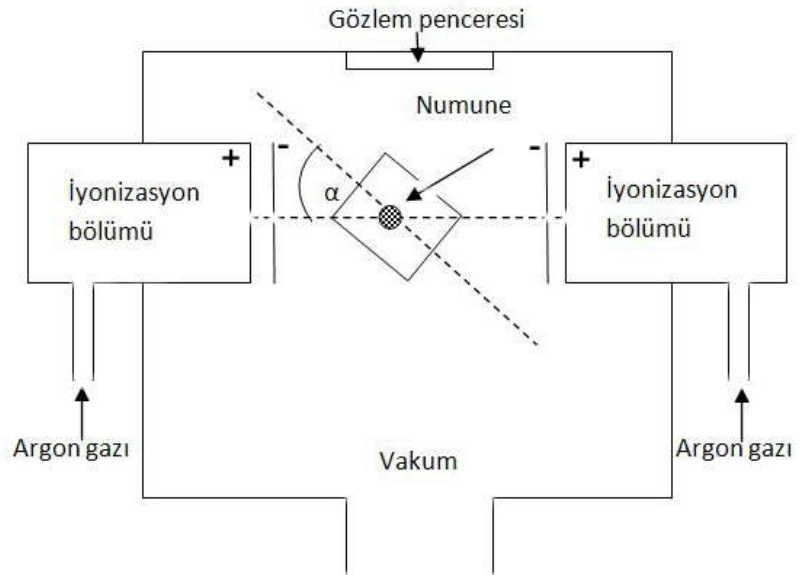
materyalin tamamının karakteristik özelliğini göstermeyebilir. Uygulanan elektriksel potansiyelden dolayı özellikle biyolojik materyaller başta olmak üzere değişikliğe uğrayabilir.

2.11. İyon Bombardımanı İle Numune Hazırlama

İyon bombardımanı ile iletken olmayan malzemelerden deforme olmamış numunelerin hazırlanması büyük önem taşımaktadır. Ancak inceltme işlemi için gerekli olan teçhizatın masraflı olması bu tekniğin yaygın bir şekilde kullanılmasını sınırlamaktadır. Şekil 2.12 'de gösterilen numune hazırlama aygıtında iki iyonizasyon bölümü vardır. Bu bölümlerde 1 -10 kilovoltluk bir potansiyel altında meydana getirilen iyonlar deliklerden geçerek numune üzerine çarparlar. İyonların bu hareketi katotlar vasıtasıyla sağlanır⁽¹⁰³⁾. Numune yüzeyine çarpan iyonların numune atomlarını yüzeyden fırlatmaları ile inceltme işlemi yapılarak delik açılması sağlanır. Püskürtme (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 Argon oranla daha ağır atomlu olmasına karşın tercih edilmemektedir. Çünkü maliyeti çok yüksektir.



Şekil 2.11 Kırıkkale Üniversitesi bünyesine “106T043” numaralı TÜBİTAK projesi kapsamında alınan FISCHIONE Model 1010 iyon değirmeni.



Şekil 2.12 Küçük açılı iyon değirmeninin şematik çizimi.

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 µm/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.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

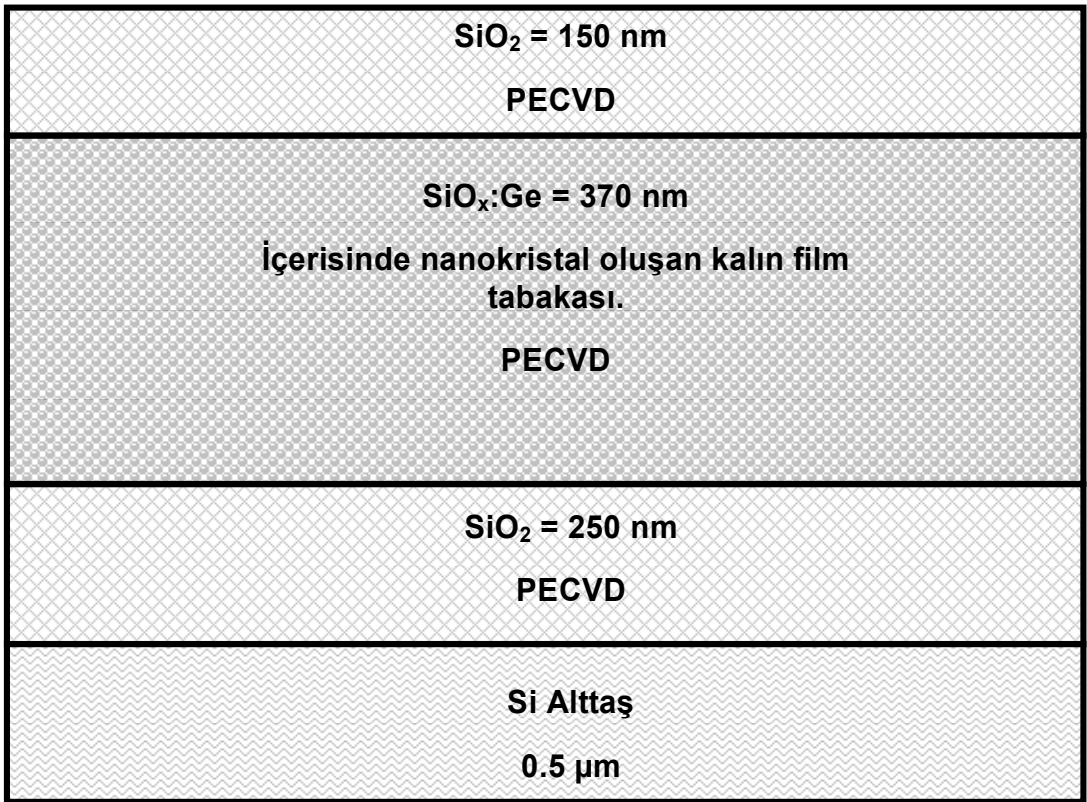
3.1.Giriş

Bu bölümde, genel olarak plazma ile hızlandırılmış kimyasal depolama (PECVD) tekniği ile üretilmiş olan ince filmler içerisindeki nano yapıların oluşum aşamaları TEM teknikleri ile anlaşılmaya çalışılmaktadır. PECVD cihazı kullanılarak üretilen bu örnekler farklı sıcaklık ve sürelerde tavllanmış ve tavlınmamış (as-grown) olarak Raman spektroskopisi tekniği kullanılarak daha önce incelenmiştir. Bilindiği üzere Raman ve TEM tekniği, Raman sonuçlarının incelenmesiyle birlikte kristalleşmenin ve matematiksel modeller kullanılarak yapılan yaklaşımlar ile belirlenen yaklaşık kristal boyutları, boyut dağılımı, v.b sonuçlar için birbirlerini destekleyici nitelikte bulunmaktadır.

3.2. Numune Hazırlama

Ön görülen filmler PECVD (PlasmaLab 8510C) ile silisyum alttaş üzerine 180 sccm SiH₄, 45 sccm NH₃ ve GeH₄ gazlarının değişik oranları kullanılarak, 1000 mTorr basınç altında 350 °C alttaş sıcaklığı ve RF gücü 10 W seçilerek sabit koşullar altında büyütüldü. Büyütüldükten sonra kalınlığı 0,5 µm civarında örnekler azot ve vakum ortamında 1100 °C ve 1200 °C arasında değişen sıcaklıklarda hepsi 30 dakika sabit sürelerde fırınlandı. Bu aşamada numuneler, elmas kesicide kesilerek 3 mm'lik bakır ızgaralara yapıştırıldı.

Daha sonra da zımpara ile inceltilerek 50 mikrona varan numune kalınlıkları elde edilerek numuneler üzerinde nanometre boyutlarında parlatmalar sağlandı. Hazırlanan numuneler iyon değirminde (FISCHIONE Model 1010) k¼¼k açılarda (10° - 15°) ve 360° rotasyonda delindi.



Şekil 3.1 SiO₂ / SiO_x:Ge tabakalı nanokristaller için PECVD tekniği ile hazırlanmış yapılar.

Çizelge 3.1 Hazırlanan ve çalışılan örnekler.

Örnek No:	Tavlama Sıcaklığı (°C)	Tavlama Süresi (dak.)	PECVD Ge akışı (sccm)	Nanokristal oluşumlar
1	Tavlınmamış	----	30	Yok
2	Tavlınmamış	----	45	Yok
3	Tavlınmamış	----	90	Yok
4	1100	30	30	Yok
5	1100	30	45	VAR
6	1100	30	90	VAR
7	1200	30	30	Yok
8	1200	30	45	VAR
9	1200	30	90	VAR

3.3. TEM Sonuçları

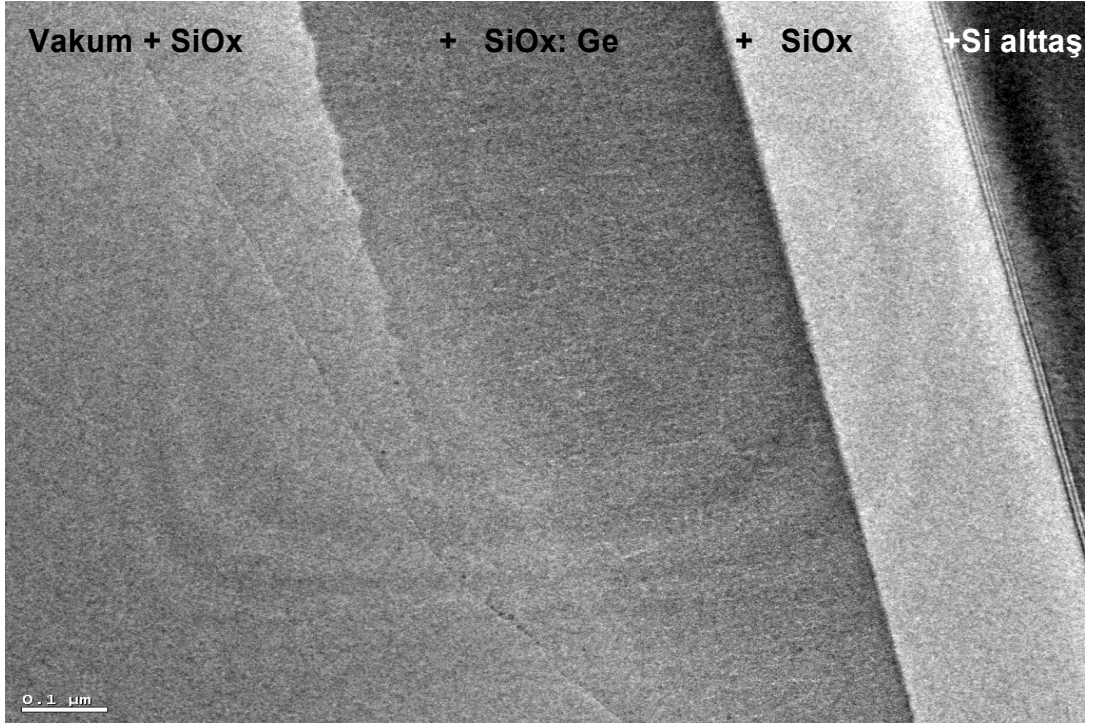
TEM çalışmaları yapılmış ve nanokristal oluşumlar belli Ge oranlardaki numuneler için elde edilmiştir. Örneklerimizden alınan TEM görüntüleri aşağıda verilmiştir.

3.3.1. 30, 45 ve 90 sccm Ge Akış Oranlı 3 Adet Tavlınmamış Örnekler

Tavlınmamış (as grown) tek katlı örneklerin TEM görüntüleri: TEM görüntülerinden ve kırınım desenlerinin olmayışından anlaşılmıştır ki tavlınmamış numunelerimizde Ge veya başka bir nanokristal oluşum olmamıştır.

3.3.2. 1100 °C 30 dak. Süreyle Tavlanmış 30 sccm Ge Katkılı Örnek

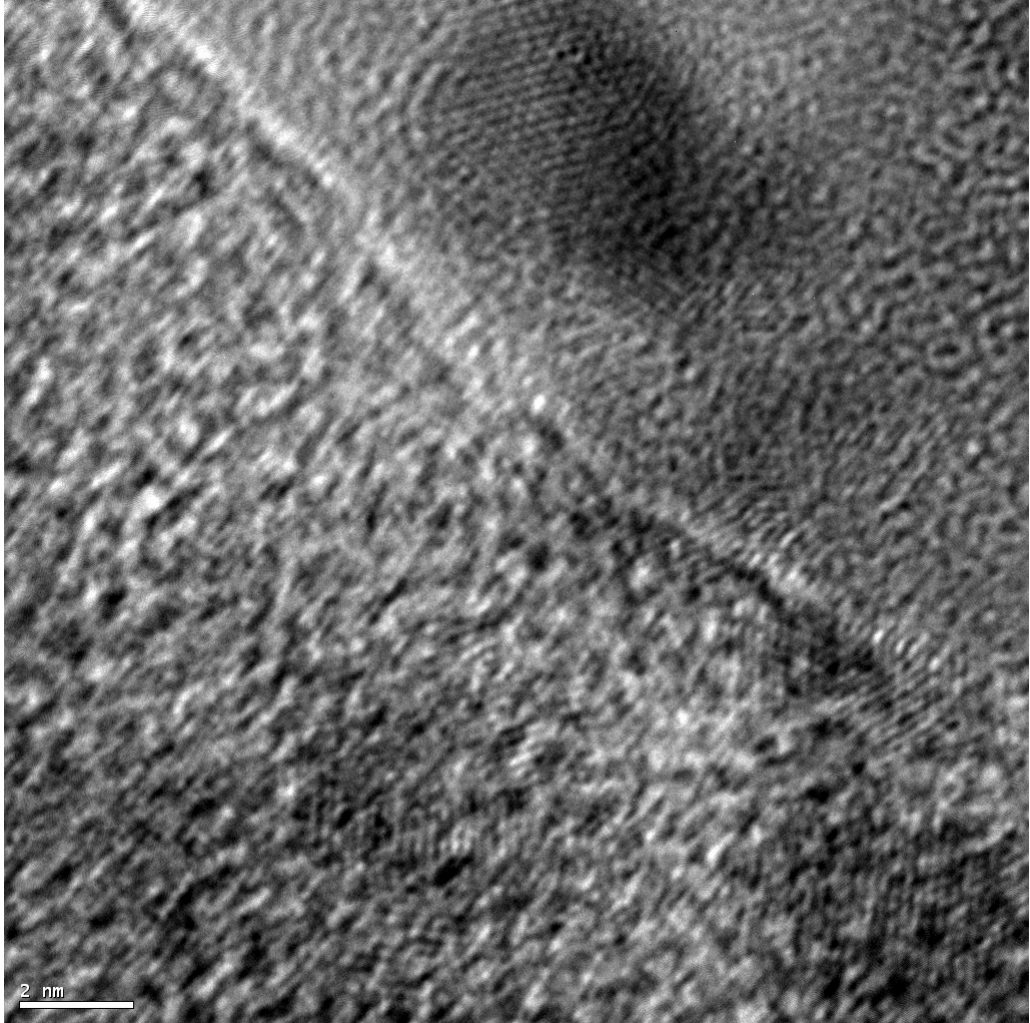
Bu örnekte nanokristal oluşumlar gözlenmemiştir. Nedeni Ge oranlarının düşük olduğu tahmin edilmektedir. Daha önceki hazırlanan farklı kalınlıklı tek ve çok katlı filmlerdeki Ge oranlarına bakılarak da bu söylenebilir. Bu numuneden bunu bir kez daha doğrulamış oluyoruz.



Şekil 3.2 1100 °C 30 dak. süreyle tavlanmış 30 sccm Ge katkılı örnek TEM görüntüsü.

TEM görüntüsünden de anlaşılacağı gibi film (SiOx: Ge) tabakasında herhangi bir nanokristal yapı olmamıştır. Yapı soldan itibaren Vakum + SiOx + SiOx: Ge + SiOx +Si alttaş olarak yani iki kalın oksit tabakası arasına geniş bir film tabakası olarak büyütülmüştür.

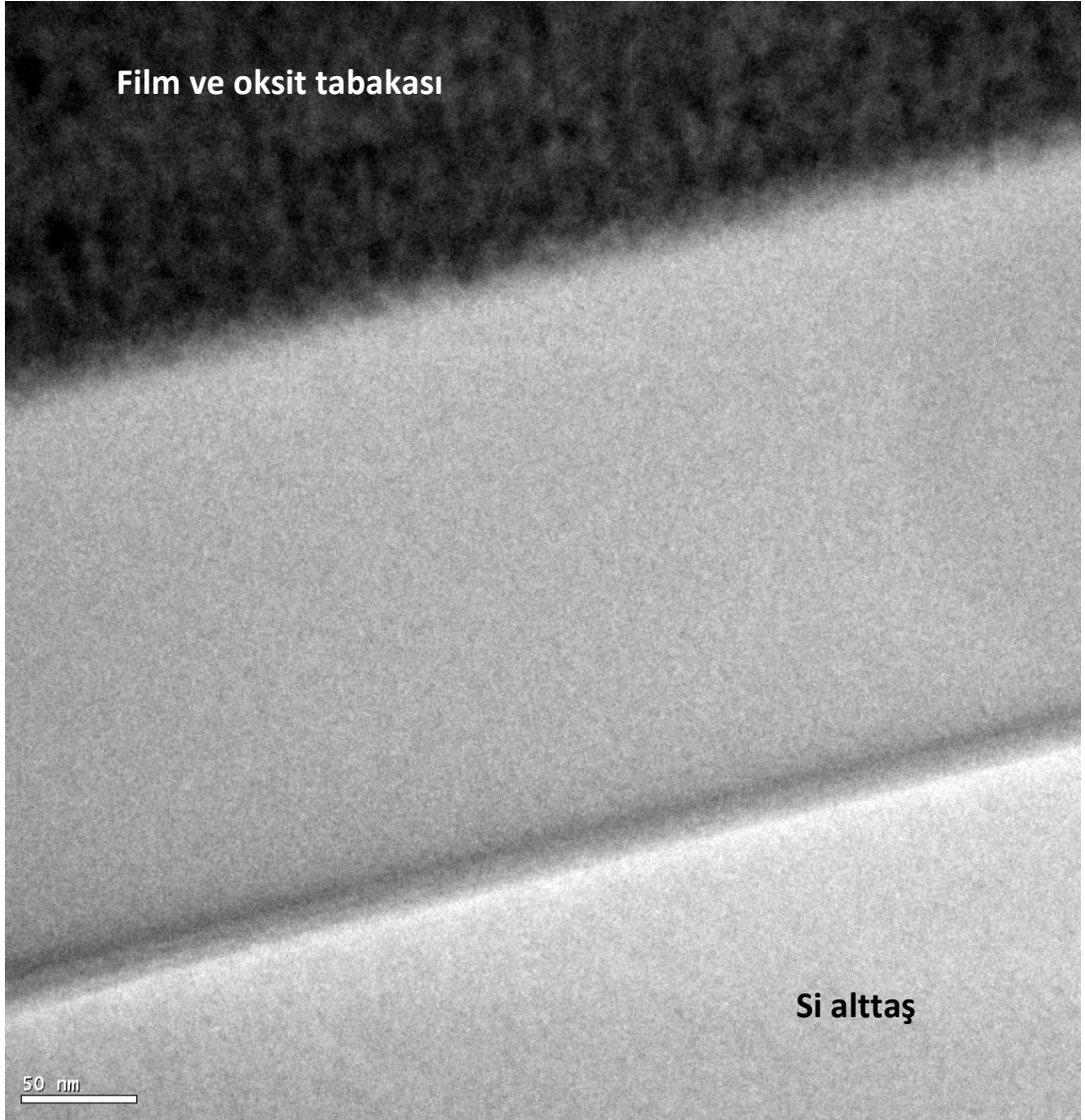
3.3.3. 1100 °C 30 dak. Süreyle Tavlanmış 45 sccm Ge Katkılı Örnek



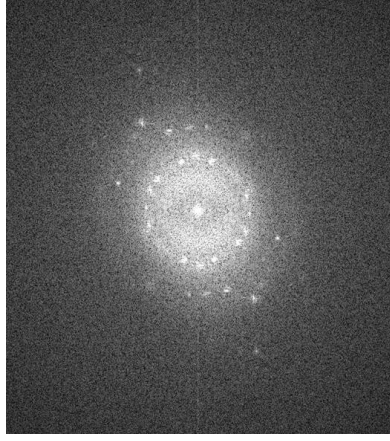
Şekil 3.3 1100 °C 30 dak. süreyle tavlanmış 45 sccm Ge katkılı örnek TEM görüntüsü.

Önceki örneklerden farklı olarak hem tavlanmış hem de Ge oranları artırılmış bu örnekte oksit tabakasına yakın bir bölgede film içerisinde oluşmuş 4 nm boyutlarında nanokristal yapılar görülmektedir. Kristalleşmeler oldukça düzgün meydana gelmiştir.

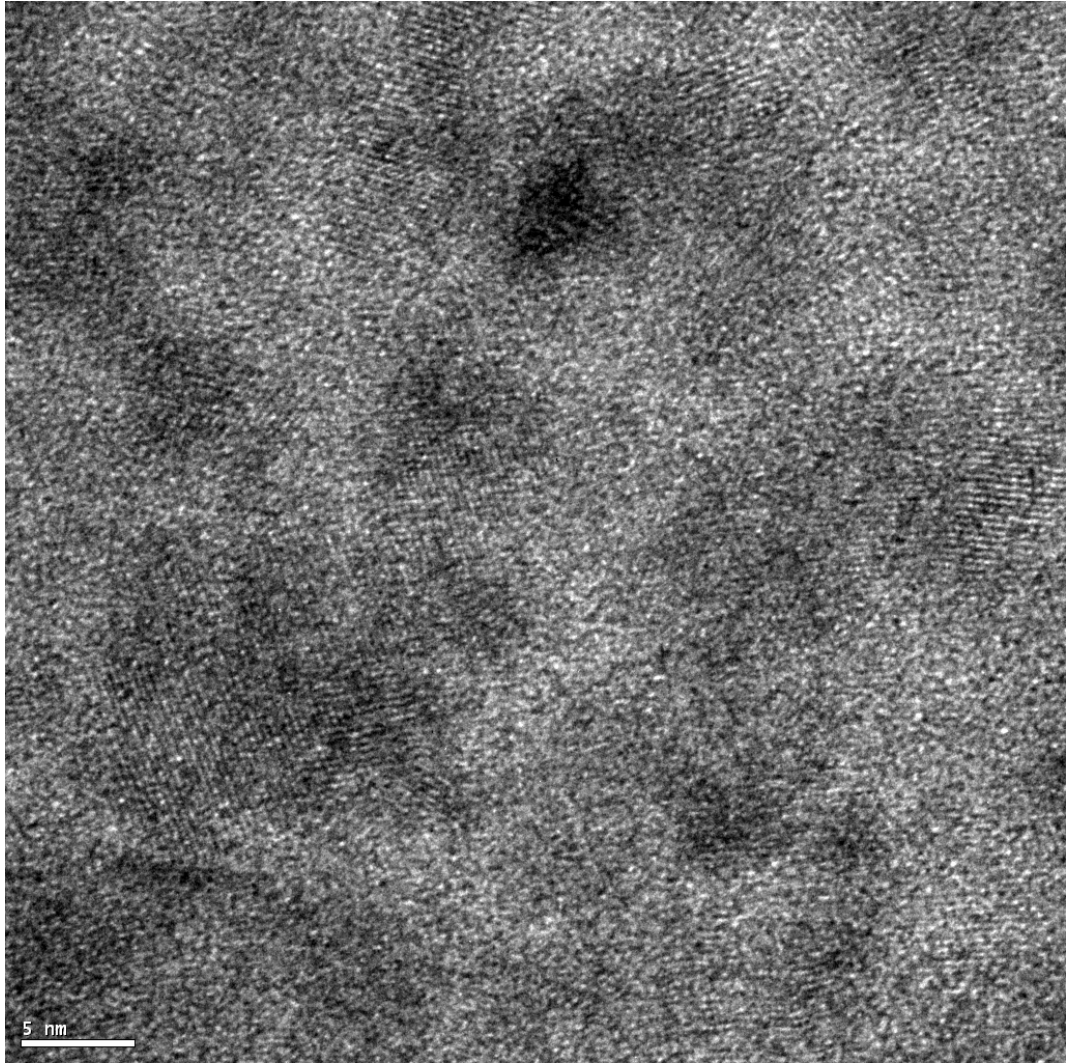
3.3.4. 1100 °C 30 dak. Süreyle Tavlanmış 90 sccm Ge Katkılı Örnek



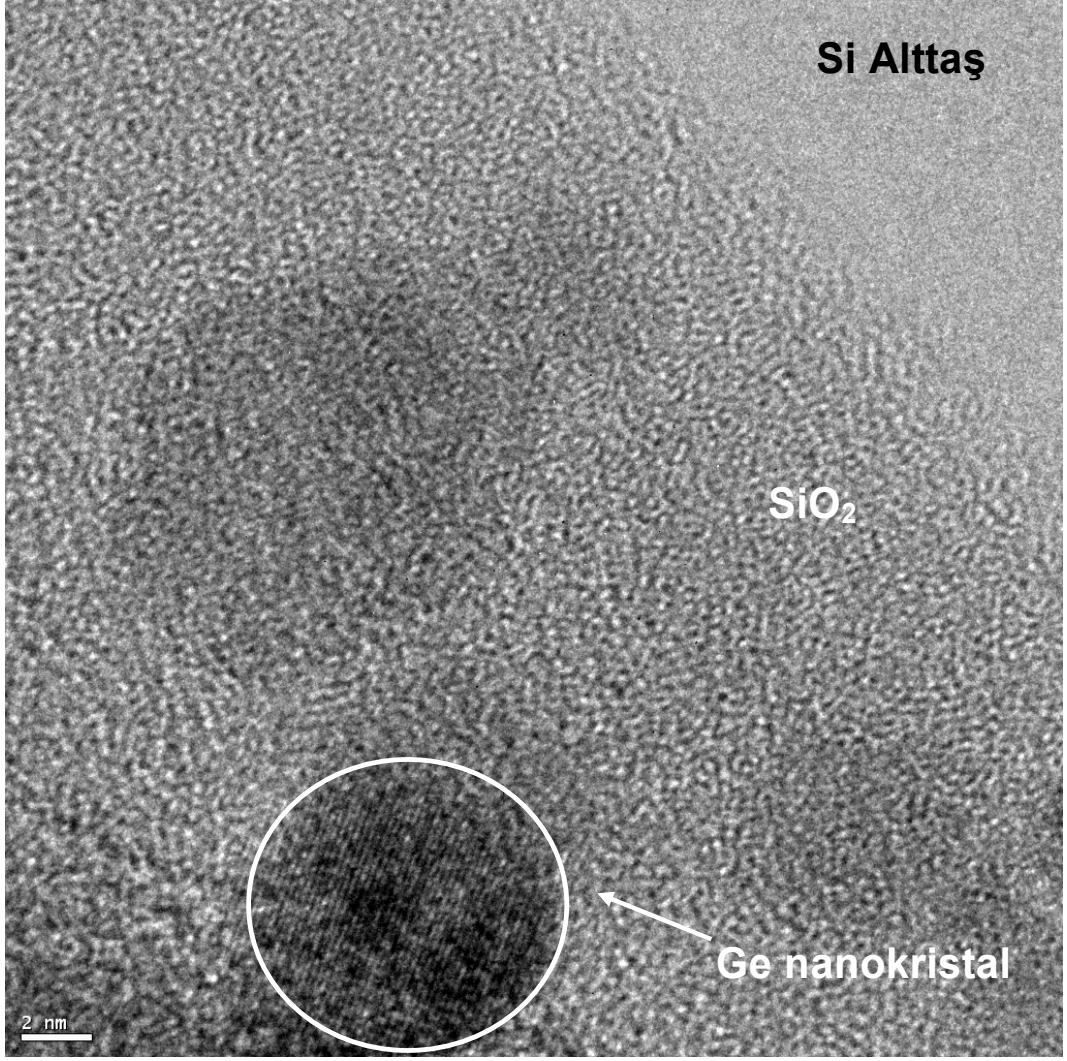
Şekil 3.4 1100 °C 30 dak. Süreyle tavlanmış 90 sccm Ge katkılı örneğin yandan TEM görüntüsü.



Şekil 3.5 Nanokristallerin oluştuğu bölgelerden alınmış elektron kırınım deseni. Desenden de kristalleşme olduğu görülmektedir.



Şekil 3.6 1100 °C 30 dak. Süreyle tavllanmış 90 sccm Ge katkılı örneğin TEM görüntüleri.



şekil 3.6 (devam)

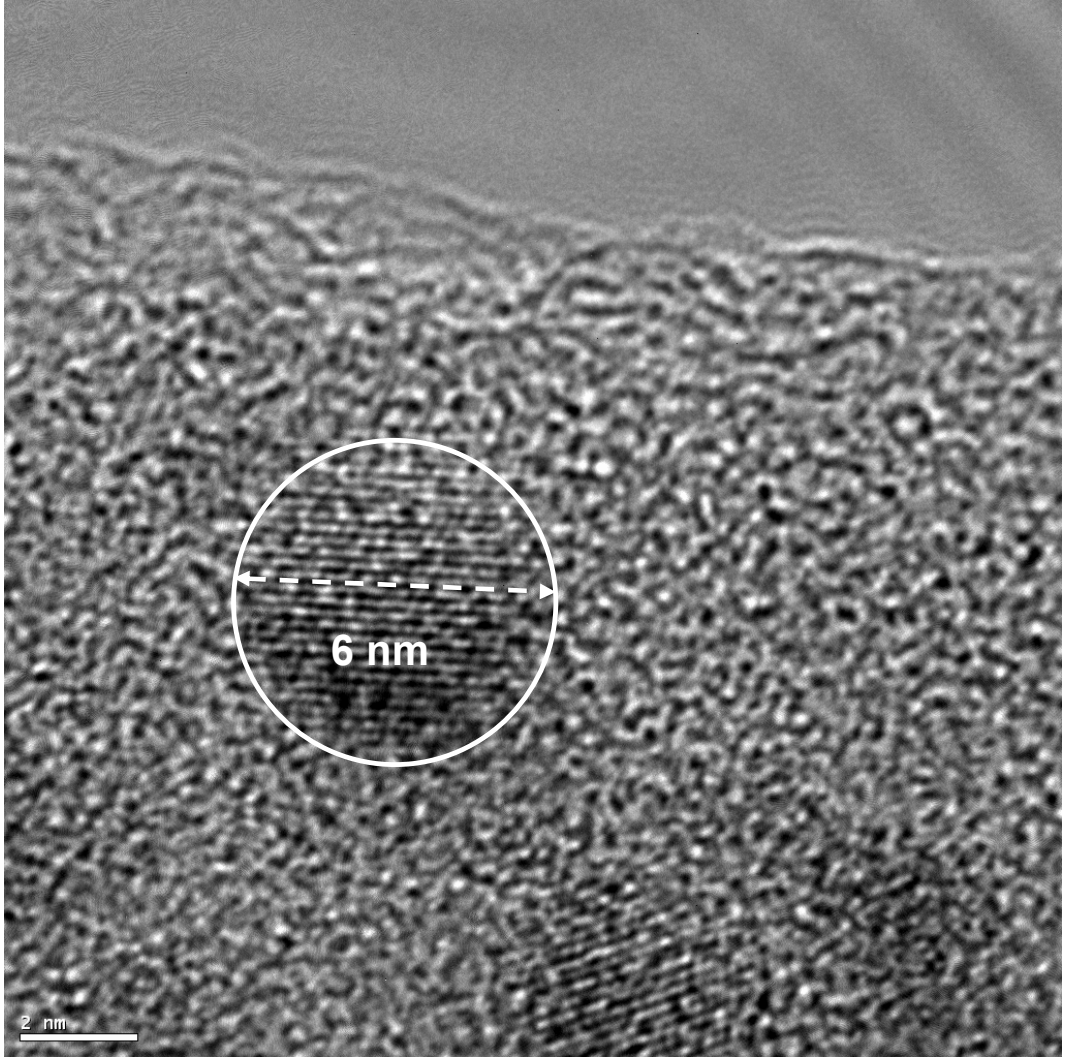
1100 °C 30 dak. Süreyle tavlannış 90 sccm Ge katkılı rnekleler üzerinde yaptığımız hesaplamalara göre santimetrekarede $\sim 1,3 \times 10^{12}$ tane Ge nanokristali oluşmaktadır.

3.3.5. 1200 °C 30 dak. Süreyle Tavlanmış 30 sccm Ge Katkılı Örnek

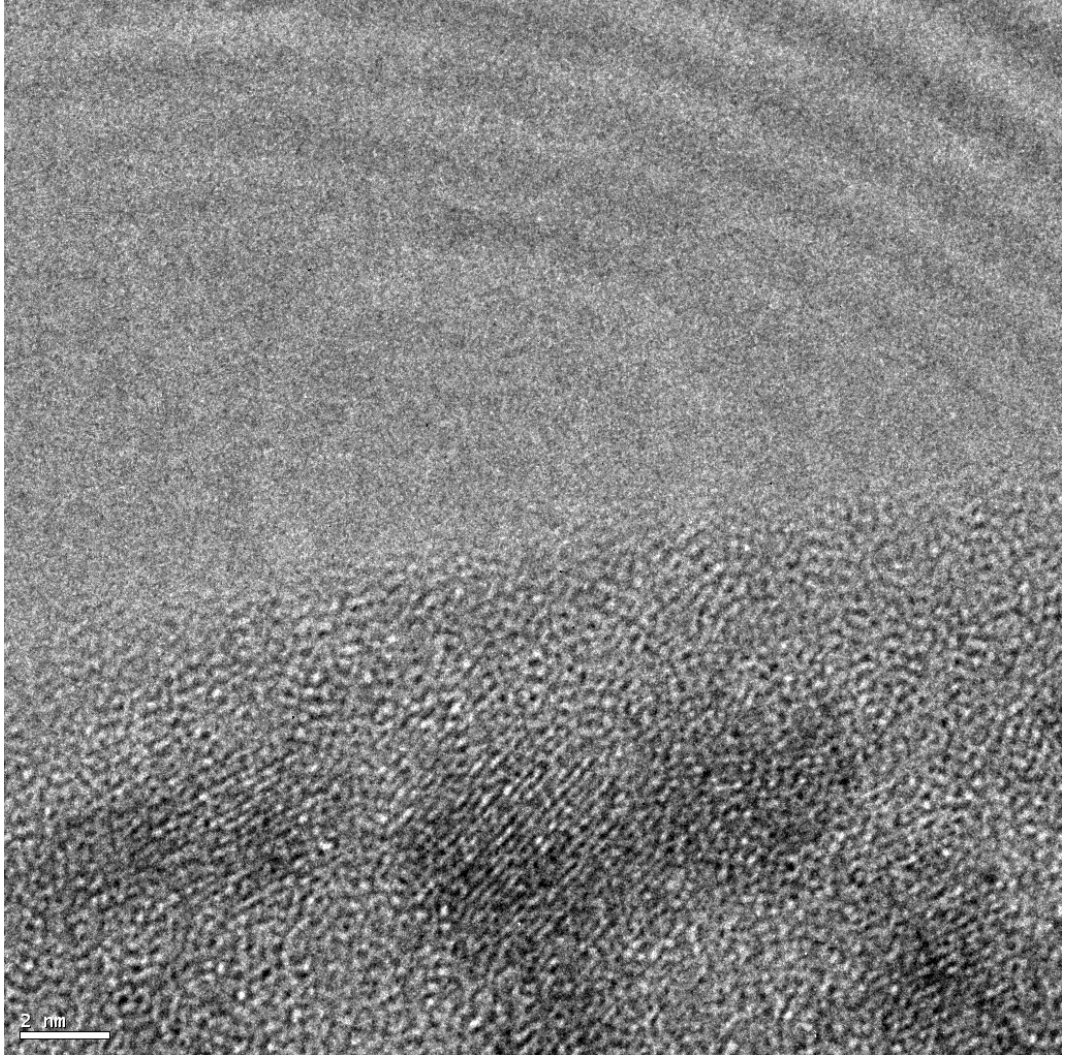
Bu örnekte de 1100 °C de 30 dak. süreyle tavlanmış 30 sccm Ge katkılı örnek gibi nanokristal oluşumlar gözlenmemiştir. Nedeni Ge oranlarının düşük olduğu tahmin edilmektedir.

3.3.6. 1200 °C 30 dak. Süreyle Tavlanmış 45 sccm Ge Katkılı Örnek

Görüldüğü gibi 4 - 6 nm boyutlarında nanokristaller oluşmuştur. Nanokristal yapılar hem genelde küresel gözükp hem de düzgün bir kristal yapıya sahip olduğu söylenebilir. Buradan da 45 sccm Ge akış hızıyla büyütülen filmler nanokristal oluşumlar için bu katmanlarda daha ideal olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 3.7 1200 °C 30 dak. süreyle tavllanmış 45 sccm Ge katkılı örnek TEM görüntüleri.

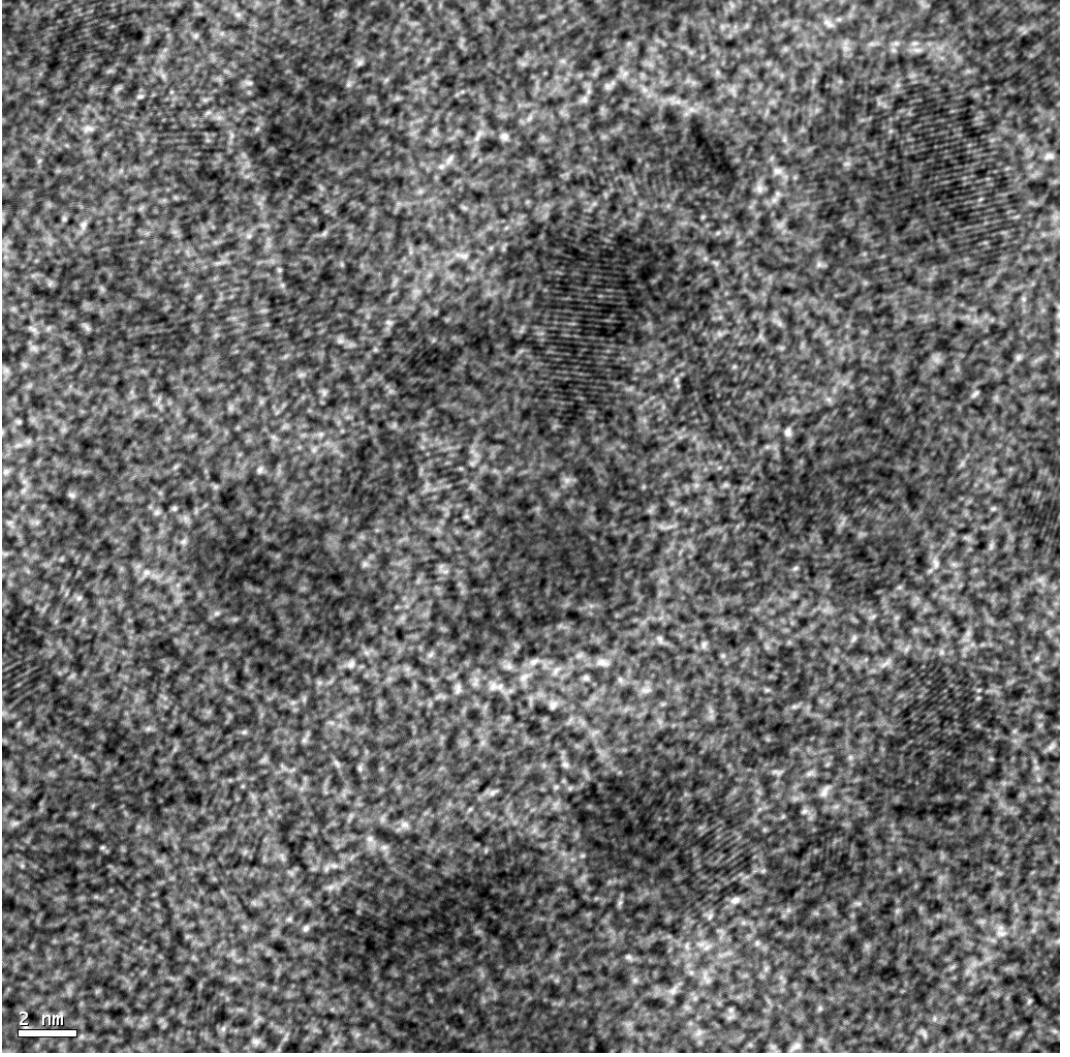


Şekil 3.7 (devam)

3.3.7. 1200 °C 30 dak. Süreyle Tavlanmış 90 sccm Ge Katkılı Örnek

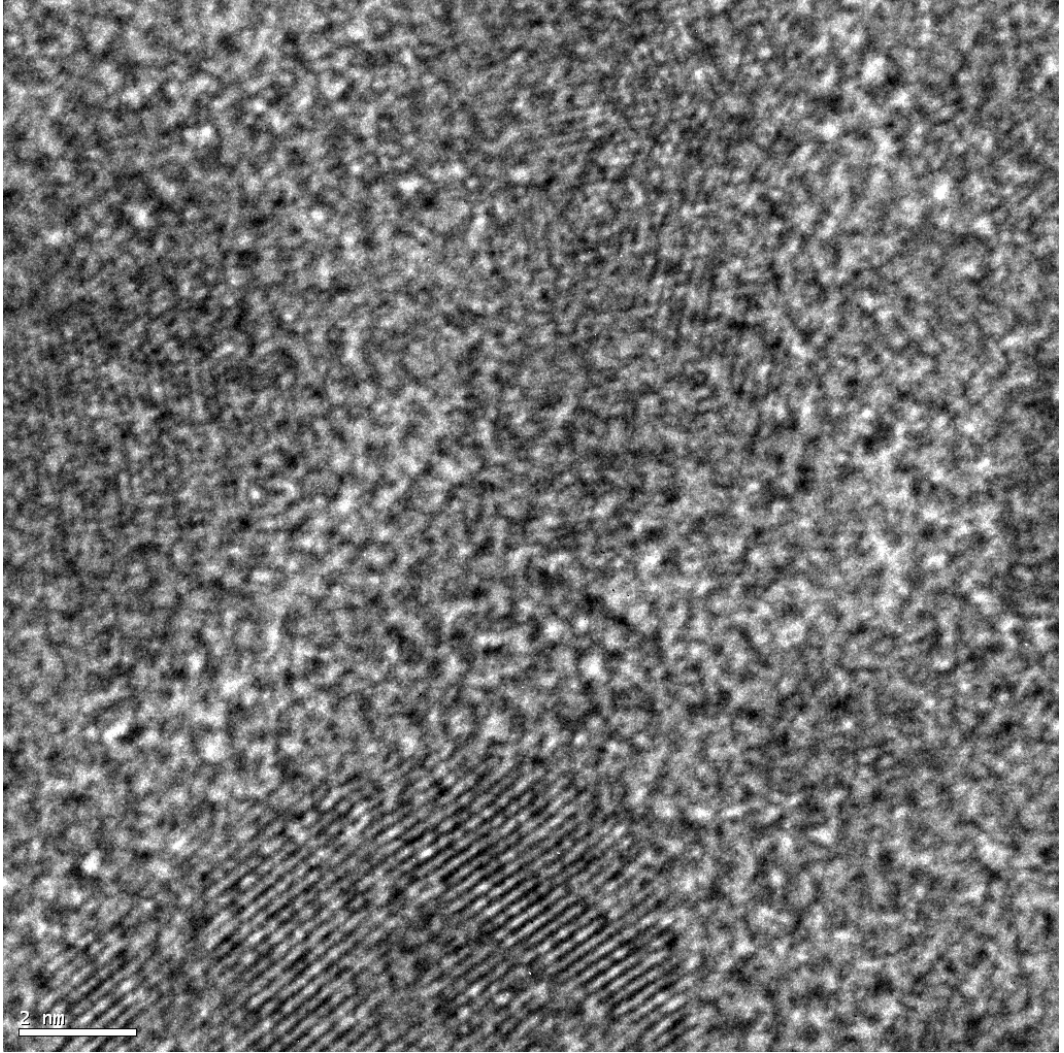
Film içerisinde her yanına homojen olarak dağılmış nanokristaller görülmektedir. Filmin altındaki geniş oksit tabakası böyle bir oluşum sağlamıştır. Daha önce yaptığımız çalışmalarda Si alttaşın üzerinde oksit ara tabakasız büyütüldü ve nanokristallerin film tabakasının sadece altında

toplandıkları bulunmuştur. Bu yönüyle bu çalışmada değişik ipuçları elde edilmiştir.

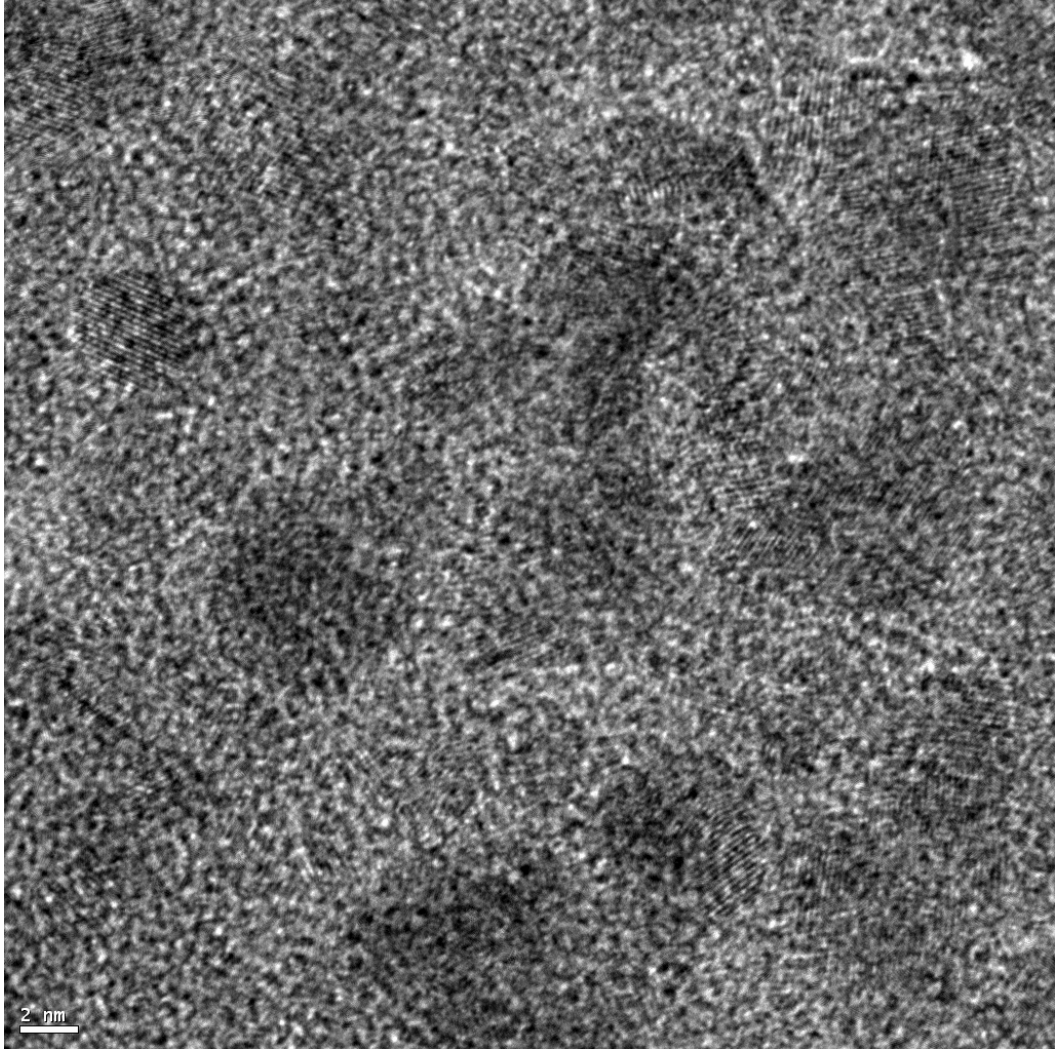


Şekil 3.8 1200 °C 30 dak. süreyle tavllanmış 90 sccm Ge katkılı örnek TEM görüntüsü.

Ge miktarı arttıkça nanokristallerin boyutları ve kristalleşme konsantrasyonları arttığı görülmektedir. Yapı içerisinde polikristalleşmeler başlamaktadır. Kristal yapılara baktığımızda farklı yönelişler olduğu görülmektedir. Bu örneklerde Ge miktarının biraz fazla olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 3.9 1200 °C 30 dak. süreyle tavllanmış 90 sccm Ge katkılı örnek TEM görüntüleri.



Şekil 3.9 (devam)

4. SONUÇ

Yapılan bu tez çalışmasında nanokristal oluşumu için büyütme teknikleri tartışılmış, maliyet ve hazırlama bakımından PECVD tekniği seçilmiştir. Ge nanokristallerinin oluşumu ve gelişimi çok açık şekilde TEM ile gösterilmiştir. TEM gözlemleri sonucunda SiO₂ matris içindeki nanokristallerin oluşumunda ve gelişmesinde tavlama zamanı, tavlama sıcaklığı ve GeH₄ gaz akış oranı değişkenlerinin çok önemli olduğu görülmüştür. Yapılan büyütmelerde ideal GeH₄ akış oranına rağmen tavlınmamış numunelerde TEM görüntüleri ve kırınım deseninden de anlaşılacağı gibi Ge veya başka bir nano kristal oluşumu olmamıştır. Tavlama sıcaklığının ve süresinin uygun olmasına rağmen düşük Ge oranlarında nanokristal oluşumları gözlenmemiştir. Ge miktarı ve tavlama sıcaklığı arttıkça nanokristallerin boyutları ve kristalleşme yoğunluğu artmıştır.

KAYNAKLAR

1. N. Taniguchi, "On the Basic Concept of 'Nanotechnology'," Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II (Tokyo: Japan Society of Precision Engineering) (1974)
2. Oberdörster G, Oberdörster E and Oberdörster J "Nanotoxicology: an emerging discipline from studies of ultrafine particles". Environmental Health Perspectives **113**(7):823-839 (2005).
3. Faradays diary, Vol. VII, The Royal Institution of Great Britain, T. Martin, Bell and Sons 63 (1936).
4. M. Faraday, Phil. Trans. **147**, 145 (1857)
5. G. Jaeckel, Z. Tech. Phys. **6**, 301 (1926)
6. N.W. Ashcroft and N.M. Mermin, Solid State Physics, Int.Ed., Saunders College Publishing (1976).
7. L. Kronig and W.J. Penney, Proc. Roy. Soc., London, **A130**, 499 (1930).
8. D.B. Beard and G.B. Beard, Quantum Mechanics: Principles and Applications, Allyn & Bacon, Boston (1970) .
9. K. Seeger, Semiconductor Physics, Springer-Verlag, Wien (1973).
10. Donald A. Neamen ,Semiconductor Physics and Devices ,McGraw-Hill Co. Inc.,NewYork, (2003).

11. M.S. Tokay, Ge Nanokristallerin SiNx ve SiOx matris İçerisindeki Optik ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, (2006).
12. Blakemore, J.S. Solid Stair Physics. Cambridge: Cambridge University Press (1985).
13. A.G. Cullis, L.T. Canham, and P.D.J. Calcott, J. Appl. Phys., **82**, 909 (1997)
14. V. Lehmann and U. Gösele, Appl. Phys. **58**, 856 (1991).
15. A. P. Alivisatos, J. Phys. Chem. **100**, 13226 (1996).
16. Kayanuma, Y. Quantum size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape. Phys. Rev. B **38**, 9797 (1988).
17. Weisbuch, C. & Vinter, B. Quantum Semiconductor Structures, Fundamentals, and Applications Academic, San Diego, CA, (1991).
18. S. V. Gaponenko, Optical properties of semiconductor nanocrystal, Cambridge University pres, United Kingdom (1998).
19. P. Harrison, Quantum Wells, Wires And Dots John Wiley and Sons Inc., England, (2005).
20. Optical properties of semiconductor nanocrystal, S. V. Gaponenko, Cambridge University press p. **41** (1998).

21. Takagahara, T. & Takeda, K. Theory of quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials. *Phys. Rev. B* **46**, 15578 (1992).
22. Gu, G. et al. Growth and electrical transport of germanium nanowires. *J. Appl. Phys.* **90**, 5747 (2001).
23. Böer, K. W. *Survey of Semiconductor Physics*, Van Nostrand Reinhold, NY, (1990).
24. S. Ağan A. Çelik-Aktaş J.M. Zuo A. Dana A. Aydınli *Appl. Phys. A* **83**, 107-110 (2006).
25. W.K. Choi, W.K. Chim, C.L. Heng, L.W. Teo, V. Ho. V. Ng, D.A. Antoniadis. E.A. Fitzgerald, *Appl. Phys. Lett.* **80**. 2014 (2002).
26. D. Tsoukalas, P. Dimitrikas, S. Koliopoulou, and P. Normand, *Mater. Sci. Engr. B*, **124-125**, 93, (2005).
27. S. Tawari, F. Rana, H. Hanafi, A. Harstein, E. F. Crabbe, and K. Chan, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 1377, 1996.
28. J. Wahl, H. Silva, A. Gokirmak, A. Kumar, J. J. Welser and S. Tawari, *IEDM Technical Digest*. **375-378**, (1999).
29. U. Serincan, G. Kartopu. A. Gtienness. T.G. Finstad, R. Turan. Y. Ekinici. S.C. Bayliss, *Semicond. Sci. Technol.* **19**, 247 (2004).
30. T. Baron. B. Pclissier, L. Perniola, F. Mazen. J.M. Hartmann, G. Holland. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1444 (2003).
31. S. Tiwari, F. Rana, K. Chan. H. Hanali. W. Chen. D. Buchanan. *Tech. Dig.Int. Electron Devices Meet.* , 521 (1995).

32. K. Yano, T. Ishii, T. Hashimoto, T. Kobayashi, F. Murai, K. Seki, IEEE Trans. Electron Devices **41**, 1628 (1994).
33. M.L. Ostraal, J. De Blauwe, M.L. Green, L.D. Bell, M.L. Brongersma, J. Caperson, R.C. Flagan, H. Atwaler, Appl. Phys. Lett. **79**, 433 (2001).
34. A. Dana, İ. Akça, O. Ergun, A. Aydınli, R. Turan, T.G. Finstad, Physica E **38** 94–98 (2007).
35. L. Rebohle, J. von Borany, R. A. Yankov, W. Skorupa, I. E. Tyschenko, H. Fröb and K. Leo Appl. Phys. Lett. **71** 2809 (1997).
36. M. J. Lu, X. M. Wua and W. G. Yao, Mat. Sci. Eng. B **100** 152 (2003).
37. J. Y. Zhang, Y. H. Ye and X. L. Tan, Appl. Phys. Lett. **74** 2459 (1999).
38. J. Y. Zhang, Y. H. Ye, X. L. Tan and X. M. Bao, IEEE Appl. Phys. A **71** 299 (2000).
39. N. Lalic and J. Linnros, J. Lumin. **80** 263 (1999).
40. G. Franzò, A. Irrera, E. C. Moreira, M. Miritello, F. Iacona, D. Sanfilippo, G. Di Stefano, P. G. Fallica and F. Priolo, Appl. Phys. A **74** 1 (2002).
41. T. Matsuda, M. Kawabe, H. Iwata, Nonmembers and T. Ohzone, IEICE T. Electron. **11** 1895 (2002).
42. J. De La Torre, A. Souifi, A. Poncet, C. Busseret, M. Lemiti, G. Bremond, G. Guillot, O. Gonzalez, B. Garrido, J. R. Morante and C. Bonafos, Physica E **16** **326** (2003).
43. A. Irrera, D. Pacifici, M. Miritello, G. Franzo, F. Priolo, F. Iacona, D. Sanfilippo, G. Di Stefano and P.G. Fallica, Physica E **16** **395** (2003).
44. K. V. Shcheglov, C. M. Yang, K. J. Vahala and H. A. Atwater, Appl. Phys. Lett. **66** 745 (1995).

45. D. Muller, P. Knápek, J. Fauré, B. Prevot, J. J. Grob, B. Hönerlage and I. Pelant, Nucl. Instr. and Meth. B **148** 997(1999).
46. L. Rebohle, J. von Borany, H. Fröb and W. Skorupa Appl. Phys. B **71** 131 (2000).
47. Hu, J. et al. Linearly polarized emission from colloidal semiconductor quantum rods. Science **292**, 2060 (2001).
48. Manna, L., Milliron, D. J., Meisel, A., Scher, E. C. & Alivisatos, A. P. Controlled growth of tetrapod-branched inorganic nanocrystals. Nature Materials **2**, 382 (2003).
49. Chan, E. M., Mathies, R. A. & Alivisatos, A. P. Size-controlled growth of CdSe nanocrystals in microfluidic reactors. Nano Lett. **3**, 199 (2003).
50. Rajh, T., Micic, O. I. & Nozik, A. J. Synthesis and characterization of surfacemodified colloidal CdTe quantum dots. J. Phys. Chem. B **97**, 11999 (1993).
51. Counio, G., Gacoin, T. & Boilot, J. P. Synthesis and photoluminescence of Cd_{1-x}Mn_xS nanocrystals. J. Phys. Chem. B **102**, 5257 (1998).
52. Wilcoxon, J. P., Provencio, P. P. & Samara, G. A. Synthesis and optical properties of colloidal germanium nanocrystals. Phys. Rev. B **64**, 035417 (2001).
53. Heath, J. R., Shiang, J. J. & Alivisatos, A. P. Germanium quantum dots: Optical properties and synthesis. J. Chem. Phys. **101**, 1607 (1994).

54. Maeda, Y., Tsukamoto, N., Yazawa, Y., Kanemitsu, Y. & Matsumoto, Y. Visible photoluminescence of Ge microcrystals embedded in SiO₂ glassy matrices. *Appl. Phys. Lett.* **59**, 3168 (1991).
55. Zhu, J. G., White, C. W., Budai, J. D., Withrow, S. P. & Chen, Y. Growth of Ge, Si, and SiGe nanocrystals in SiO₂ matrices. *J. Appl. Phys.* **78**, 4386 (1995).
56. Guha, S., Qadri, S. B., Musket, R. G., Wall, M. A. & Shimizu-Iwayama, T. Characterization of Si nanocrystals grown by annealing SiO₂ films with uniform concentrations of implanted Si. *J. Appl. Phys.* **88**, 3954 (2000).
57. Yamamoto, M., Koshikawa, T., Yasue, T., Harima, H. & Kajiyama, K. Formation of size controlled Ge nanocrystals in SiO₂ matrix by ion implantation and annealing. *Thin Solid Films* **369**, 100 (2000).
58. Normand, P. et al. Effect of annealing environment on the memory properties of thin oxides with embedded Si nanocrystals obtained by low-energy ion-beam synthesis. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 168 (2003).
59. Skorupa, W., Rebohle, L. & Gebel, T. Group-IV nanocluster formation by ionbeam synthesis. *Appl. Phys. A* **76**, 1049 (2003).
60. Shimizu-Iwayama, T., Fujita, S., Nakao, K., Saitoh, T., Fujita, N. & Itoh, J. *Appl. Phys.* **75** 7779 (1994).
61. Kolobov, A. V. et al. Formation of Ge nanocrystals embedded in a SiO₂ matrix: Transmission electron microscopy, x-ray absorption, and optical studies. *Phys. Rev. B* **67**, 195314 (2003).
62. Grom, G. F. et al. Ordering and self-organization in nanocrystalline silicon. *Nature* **407**, 358 (2000).

63. Choi, W. K. et al. Raman characterization of germanium nanocrystals in amorphous silicon oxide films synthesized by rapid thermal annealing. *J. Appl. Phys.* **86**, 1398 (1999).
64. Shen, J. K., Wu, X. L., Tan, C., Yuan, R. K. & Bao, X. M. Correlation of electroluminescence with Ge nanocrystal sizes in Ge-SiO₂ co-sputtered films. *Phys. Lett. A* **300**, 307 (2002).
65. Kanjilal, A. et al. Structural and electrical properties of silicon dioxide layers with embedded germanium nanocrystals grown by molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1212 (2003).
66. Kouvatso, D. N., Ionannou-Sougleridis, V. & Nassiopoulou, A. G. Charging effects in silicon nanocrystals within SiO₂ layers, fabricated by chemical vapor deposition, oxidation, and annealing. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 397 (2003).
67. Milovzorov, D. & Suzuki, T. Size-dependent second-harmonic generation by nanocrystals prepared by plasma-enhanced chemical-vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 4103 (1999).
68. Marzen, F., Baron, T., Papon, A. M., Truche, R. & Hartmann, J. M. A two steps CVD process for the growth of silicon nanocrystals. *Appl. Surf. Sci.* **214**, 359 (2003).
69. A. Dana, S. Ağan, S. Tokay, A. Aydınli, T. G. Finstand *Phys. Sat. Sol.* © 4, No.2, 288-291 (2007).
70. S. Ağan, A. Dana, A. Aydınli *J. Phys. Condes. Matter.* **18**, 5037-5045 (2006).
71. A. Saito and T. Suemoto, *Phys. Rev. B* **56**, R1688 (1997).

72. D. Dimova-Malinovska, N. Tzenov, and M. Tzolov, *Bulg. J. Phys.* **21**, 80 (1994).
73. Y. Maeda, *Phys. Rev. B* **51**, 1658 (1995).
74. K. L. Wang, J. L. Liu and G. Jin, *Journal of Crystal Growth* **237-239**, 1892 (2002).
75. Y. Q. Wang, G. L. Kong, W.D. Chen, H. W. Diao, C. Y. Chen, S.B. Zhang and X. B. Liao, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 4174 (2002).
76. D. V. Averin and K. K. Likharev, *J. Low-Temp. Phys.*, **77**, 2394 (1986).
77. F. Meseguer, A. Blanco, H. Miguez, F. Garcia-Santamaria, M. Ibisate and C. Lopez, *Coll. Surf.* **202**, 281 (2002).
78. I. Shlimak, I. Vagner and V. I. Safarov, in *Proceedings of the 25th International Conference on the Physics of Semiconductors*, Springer, Osake (2000).
79. Y. E. Jie, Y. N. Xiong, A. T. S. Wee, C. H. A. Huan and W. Ji, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3936 (2000).
80. J. Nishii, K. Kintaka, H. Hosono, H. Kawazoe, M. Kato and K. Muta, *Phys. Rev. B*, **60**, 7166 (1999).
81. Maeda M, Yamamoto E, Ohfuji S and Itsumi M *J. Vac. Sci. Technol. B* **17** 201 (1999).
82. J. Robinson and K. A. Holbrook, *Unimolecular Reactions*. New York: Wiley Interscience, (1972).

83. T. Mizutani, M. Yoshida, A. Usui, H. Watanabe, T. Yuasa, and I. Hayashi, Japan J. Appl. Phys. **19**, L113 (1980).
84. S. M. Sze, Semiconductor Devices: Physics and Technology, Copyright © John Wiley and Sons (1985).
85. A. C. Adams, in VLSI Technology, 2nd ed., ed. S. M. Sze, McGraw-Hill, New York (1988).
86. R. M. Osgood and H. H. Gilgen, Ann. Rev. Mater. Sci. **15**, 549 (1985).
87. R. D. Dupuis, Science 226, 623, (1984).
88. Kiyotaka Wasa, Makoto Kitabatake, Hideaki Adachi. Thin film materials technology : sputtering of compound materials William Andrew, Inc United States p **46**,49 (2004).
89. W. J. Goedheer, Plasma Sources Sci. Technol., vol. **9** page.507 (2000).
90. S. Veprek, Thin Solid Films **130**, 135 (1985).
91. J. M. Lifshitz and V. V. Slyozov, J. Phys. Chem. Solids **19**, 35 (1961).
92. C. Wagner, Z. Elektrochem. **65** 581 (1961).
93. The Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids, Fundamentals of Physics Metallurgy, J. C. Cahn, Institute of Metals: London 103 (1969).
94. C. Bonafos, B. Colombeau, M. Carrada, A. Altibelli and A. Clavarié Mat. Sci. Eng. B **88**, 112 (2002).
95. D. C. Paine, C. Caragianis, T. Y. Kim, Y. Shigesato, and T. Ishahara, Appl. Phys. Lett. **62**, 2842 (1993).
96. S. Wolf, R. N. Tauber, Silicon Processing for the VLSI Era: Process

- Technology, Vol. **1**, 2nd Ed., Lattice Press, (2000).
97. A. R. Wilkinson, and R. G. Elliman, Phys. Rev. B **68** 155302 (2003).
 98. Transmission electron microscopy: a textbook for materials science D. B. Williams, C.B. Carter Plenum Press New York p. **5** (1996).
 99. Transmission electron microscopy: a textbook for materials science D. B. Williams, C.B. Carter Plenum Press New York p. **22** (1996).
 100. Nano: The Essentials T. PRADEEP Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited NEW DELHI p.**58** (2007).
 101. Thomas, G., and Goringe, M.J., Transmission Electron Microscopy of Materials, John Wiley and Sons, New York (1979)
 102. T. E. Jenkins, Semiconductor Science, Prentice-Hall (1995).
 103. A. Barna, B. Pećz, M. Menyhard Micron **30** 267–276 PERGAMON (1999).