

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ge NANOKRİSTALLERİN SiN_x VE SiO_x MATRİS İÇERİSİNDEKİ OPTİK VE
YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

MEHMET SERKAN TOKAY

TEMMUZ - 2006

ÖZET

TOKAY, Mehmet Serkan

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Sedat AĞAN

Temmuz 2006, 94 sayfa

Bu çalışmada, SiO_2 ve SiN_x yapılar içerisindeki Ge nanokristallerin yapısal ve optik özellikleri, Raman ve Fotoışım spektroskopisi teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Ge nanokristal içeren silisyum oksit ve silisyum nitrat ince filmler GeH_4 , SiH_4 , N_2O ve NH_3 gazlarının farklı akış oranları kullanılarak PECVD tekniği ile büyütüldü. Isıl tavlamanın Ge nanokristallerin özelliklerine olan etkileri saptandı. Raman ve PL yöntemleri ile belirli bir sıcaklığın üstündeki tavlamalarda Ge nanokristallerin oluşturulabileceği ve bu nanokristallerin boyutlarının tavlama sıcaklığı ve süresi ile ayarlanabileceği gösterildi. Matris içerisindeki farklı boyutlarda Ge nanokristallerin optik özelliklerinin ayarlanılabilir olduğu teorik ve deneysel olarak literatürdeki denklemler kullanılarak gösterildi. Bu oluşum Ostwald filizlenme teorisi ve difüzyon denklemleri ile ilişkilendirildi. Yapılan çalışmalar sırasında yüksek sıcaklardaki tavlamalarda SiO_2 ve SiN_x matrisleri içerisinde $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ epitaksiyel filmlerin oluşumlarına rastlandı.

Anahtar Kelimeler: Silisyum dioksit, Silisyum nitrat, Germanyum nanokristal, PECVD, Isil Tavlama, Raman, PL, Ostwald Topaklanma

ABSTRACT

TOKAY, Mehmet Serkan

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics, M. Sc. Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Sedat AĞAN

JULY 2006, 94 page

In this study, the morphology and optical properties of Ge nanocrystals in SiO_x and SiN_x structures are investigated by using Raman and Photoluminescence spectroscopy techniques. Ge nanocrystal in silicon oxide and silicon nitrate thin films have been grown with different flow rate of GeH_4 , SiH_4 , N_2O and NH_3 by PECVD technique. The effect of thermal annealing temperature and time for Ge nanocrystal formation have been determined. Optical properties of Ge nanocrystals, at different sizes, in matrix at be shown to able to change by using theoretical equations and experimental studies in the literature. This formation has been related with Ostwald ripening theory and diffusion equations. During this study, the formation of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ epitaxial films in Silicon dioxide and Silicon nitrate matrix has been obtained at high annealing temperatures.

Key Words: Silicon dioxide, Silicon nitrate, Germanium nanocrystal, PECVD, Thermal Annealing, Raman, PL, Ostwald Ripening

TEŞEKKÜR

Danışman hocam Doç. Dr. Sedat Ağan ile Bilkent Üniversitesi İleri Araştırma Laboratuvarında Prof. Dr. Atilla Aydınlı ve Dr. Aykutlu Dana 'ya yapmış olduğum deneyler sırasında bana gösterdikleri rehberlik ve sağladıkları imkanlar dolayısıyla sonsuz teşekkürleri bir borç bilirim.

Bilkent Üniversitesi Fizik Bölümüne Laboratuvar imkanlarından faydalanmama müsaade ettikleri için teşekkür ederim.

Aileme...

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. SiO _x Matris İçerisinde Oluşturulan Yarıiletken Nanokristaller	7
1.2. SiN _x Matris İçerisinde Oluşturulan Yarıiletken Nanokristaller	8
2. MATERYAL VE YÖNTEM	12
2.1. GİRİŞ	12
2.2. Spektroskopi Yöntemleri	13
2.2.1. Raman Spektroskopisi	15
2.2.1.1. Raman Şiddeti	19
2.2.1.2. Raman Seçim Kuralları	20
2.2.1.3. Raman Deney Düzeneği	23
2.2.1.3.1. Monokromatör	23
2.2.2. Fotoışırma	25
2.2.2.1. Işıma Mekanizmaları	25
2.2.2.2. Asal Işıma	28
2.2.2.3. Asal Olmayan Işıma	29
2.2.2.4. Fotoışırma Deney Düzeneği	29

2.2.2.5. Kızıl Ötesi Fotoışma	29
2.2.2.5.1. Monokromatör	30
2.3. Kuantum Hapis Etkisi	31
2.4. Etkin Kütle Yaklaşımı	33
2.4.1. Zayıf Hapis Limiti	33
2.4.2. Orta Seviye Hapis Limiti	33
2.4.3. Güçlü Hapis Limiti	34
2.5. Plazma ile Güçlendirilmiş Kimyasal Buharlaştırma Sistemi (PECVD)	36
2.6. Nanokristal Oluşum Teorisi	41
2.6.1. Klasik Çekirdeklenme Teorisi	42
2.6.2. Ostwald Topaklanması	43
2.7. SiO _x Matris İçerisinde Oluşan Ge Nanokristaller	44
2.7.1. SiO _x : Ge Büyütme Şartları	44
2.8. SiN _x Matris İçerisinde Oluşan Ge Nanokristaller	45
2.8.1. SiN _x : Ge Büyütme Şartları	48
2.9. Tavlama Fırını	49
2.9.1. Deneysel düzenek	51
2.9.1.1. Azot Fırını	51
2.9.1.2. Vakum fırını	52
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	54
3.1. Giriş	54
3.2. SiO _x : Ge Filmler	54
3.2.1. Raman Sonuçları	54
3.2.2 Fotoışma Sonuçları	67

3.3. SiN _x : Ge Filmler	72
3.3.1. Raman Sonuçları.....	72
3.3.2. Fotoşıma Sonuçları	78
3.4. Raman spektroskopisi Yardımı İle Ge Nanokristallerin Boyut Saptaması İçin Teorik Hesaplama	80
3.4.1. SiO _x : Ge ve SiN _x : Ge	85
4. SONUÇ	88
KAYNAKLAR	89

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Silisyum dioksit (SiO_2) ve Silisyum nitrat (Si_3N_4) malzemelerin oda sıcaklığındaki bazı özellikleri	9
Çizelge 2.1 Stokes, Rayleigh ve Ters Stokes saçılmalar için enerji seviyeleri ve oluşan etkileşmelerin gösterimi.....	17
Çizelge 2.2 Raman seçim kuralları için enine boyuna akustik ve optik fonon modları ve izin geometrilerin gösterimi.....	22
Çizelge 2.3 Jobin Yvon (JY) U1000 monokromatörün teknik özellikleri.....	24
Çizelge 2.4 SiH_4 gazının bileşenlerine ayrılmasının gösterimi.....	38
Çizelge 2.5 SiO_x film büyütme gaz akış oranları.....	44
Çizelge 2.6 SiO_x film büyütme sırasında ortamdaki gazların etkileşme diyagramı.....	45
Çizelge 2.7 SiN_x film büyütme gaz akış oranları.....	49
Çizelge 3.1 Silisyum alttaş üzerinde Silisyum Oksit matris içerisinde oluşturulmuş Ge nanokristallerin gaz akış parametreleri.....	55
Çizelge 3.2 Farklı akış oranlarında büyütülmüş filmler için XPS konsantrasyon sonuçları	60
Çizelge 3.3 Silisyum alttaş üzerine Silisyum-Nitrat matris içerisinde oluşturulmuş Ge nanokristallerin gaz akış parametreleri	72

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Değişik boyutlardaki sistemler için seviye yoğunluğu: (a) hacim, (b) kuvantum kuyusu, (c) kuvantum çizgisi, (d) kuvantum noktası(Nanokristal)...	5
Şekil 2.1 Raman saçılması için şematik gösterim.....	16
Şekil 2.2 Raman spektroskopisi için kullanılan deneysel düzeneğin gösterimi.....	23
Şekil 2.3 Monokromatörün şematik gösterimi.....	24
Şekil 2.4 Doğrudan band aralığına sahip bir n-tipi yarıiletkenin band yapısı ve ışımının sistematik gösterimi.....	26
Şekil 2.5 Ekzitonik Etkinin Gösterimi.....	27
Şekil 2.6 Kızılötesi Fotoışıma Düzeneği.....	30
Şekil 2.7 Ekziton Bohr yarıçapı ile Nanokristal büyüklüğünün kıyaslanması	32
Şekil 2.8.a) Si ve b) Ge nanokristallerinin band aralığı enerjileri ile çapları arasındaki teorik yaklaşımlar.....	36
Şekil 2.9 PECVD iç Şeması.	41
Şekil 2.10 Azot Fırını.....	51
Şekil 2.11 Fırın 1350 °C sıcaklığa ayarlandıktan sonraki sıcaklık grafiği.....	52
Şekil 2.12 Vakum Fırını iç Şeması.....	53
Şekil 3.1. a) 45 sccm ve b) 60 sccm gaz akış oranı kullanılarak oluşturulan SiO _x : Ge filmlerde sabit sıcaklık ve değişen tavlama süreleri için görülen Raman spektroskopisi.....	56
Şekil 3.2 90 sccm gaz akış oranı kullanılarak oluşturulan SiO _x : Ge filmlerde değişen sıcaklık ve sabit tavlama süresinde görülen Raman	

spektroskopisi.....	56
Şekil 3.3 HRTEM yardımıyla görüntülen SiO_x içerisindeki Ge nanokristallerin görüntüsü (1) 25 nm büyüklüğündeki Ge kristal (2) Amorf SiO_x matris.....	57
Şekil 3.4 120 sccm gaz akış oranı kullanılarak oluşturulan SiO_x : Ge filmlerde değişen sıcaklık ve sabit süre tavlamalarında görülen Raman spektroskopisi.....	58
Şekil 3.5 Hantal Yapı.....	59
Şekil 3.6 120 sccm gaz akış oranı kullanılarak oluşturulan SiO_x : Ge filmlerde 1000 °C sıcaklık ve 45 dakika süre ile yapılan tavlamalarda gözlemlenen Raman spektroskopisi kesiti.....	61
Şekil 3.7 750 °C sıcaklıkta tavlamis olan SiO_x : Ge film üzerinden alınmiş HRTEM fotoğrafı.....	62
Şekil 3.8 120 sccm gaz akış oranı kullanılarak oluşturulan SiO_x : Ge filmlerde 1000 °C sıcaklık ve 45 dakika süresinde yapılan tavlamalarda gözlemlenen Raman spektroskopisi.....	63
Şekil 3.9 Buharlaştırma yardımıyla büyütülmüş SiO_x Matris İçerisindeki Ge nanokristallerin fırınlama sırasında gerçek zamanlı olarak alınmiş HRTEM verileri	64
Şekil 3.10 Ağan ve çalışma grubunun, SiO_x : Ge 120 sccm film 1010 °C 1 saat tavlandıktan sonra alınan karanlık alan STEM fotoğrafı.....	65
Şekil 3.11 a) Ge nanokristal boyut dağılımının istatistik olarak değerlendirmesi. b). Nanokristal sayısı ve nanokristal merkezinin ara yüzey matrise olan uzaklığının gösterimi sunulmaktadır.....	66
Şekil 3.12 SiO_x matris içerisinde oluşan bir nanokristalin yapısı ve bu yapıda oluşabilecek olası elektron-deşik geçiş şeması.....	67

Şekil 3.13 15 K sıcaklığındaki SiO _x : Ge 120 sccm filmler için sabit sıcaklık ve değişen sürelerde tavlandıktan sonra gözlemlenen kızılötesi ışımaya spektroskopisi ve pikler üzerine fit edilmiş Gauss fonksiyonları	68
Şekil 3.14 1000, 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarda 45 dakika fırınlanmış SiO _x : Ge 90 sccm filmin 15 K sıcaklıkta alınmış kızılötesi ışımaya spektrumu	69
Şekil 3.15 900 ve 1000 °C sıcaklıkta 45 dakika fırınlanmış SiO _x : Ge 120 sccm filmin 15 K sıcaklıkta alınmış kızıl ötesi ışımaya spektrumu ve fit edilmiş gauss fonksiyonları.....	69
Şekil 3.16 1200 °C sıcaklıkta 1 saat fırınlanmış SiO _x : Ge 120 sccm kızıl ötesi ışımaya spektrumu	71
Şekil 3.17 SiN _x : Ge a) 120 ve b) 90 sccm filmin 800 °C ve değişen sürelerde N ₂ altında yapılan tavlamlarından sonra alınan Raman spektroskopisi.....	72
Şekil 3.18 SiN _x : Ge 90 sccm filmin 850 °C ve değişen sürelerde vakum altında yapılan tavlamlarından sonra alınan Raman spektroskopisi.....	75
Şekil 3.19 SiN _x : Ge filmin 850 °C ve değişen sürelerde vakum altında yapılan tavlamlarından sonra alınan Raman spektroskopisi.....	75
Şekil 3.20 a) SiN _x : Ge filmin 1050 °C ve 15 dakika tavlamanın sonucunda oluşan yapının TEM görüntüsü ve b) kırınım desenleri	76
Şekil 3.21 Kutuplamaya bağımlı Raman spektrumu, VV yasaklı ve HH izinli geometrileri temsil etmektedir.	78
Şekil 3.22 Oda sıcaklığında SiN _x : Ge 90 sccm örneklerin vakum altında tavlamlarından sonra alınan PL spektrumları.....	79
Şekil 3.23 Oda sıcaklığında SiN _x : Ge 90 sccm örneklerin PL spektrumları..	80
Şekil 3.24 Deneysel ve Teorik Karşılaştırma.....	86
Şekil 3.25 Deneysel ve Teorik Karşılaştırma.....	87

Şekil 3.26 Teorik yaklaşımlar yapılan filmler için hesaplanan değişken değerlerin birbirleri arasında karşılaştırılmaları **a) FWHM & Sıcaklık b) FWHM & Ortalama kristal boyu c) Ortalama kristal boyutu & Sıcaklık.....87**

1. GİRİŞ

Germanyum (Ge) yarıiletkeni ilk kez 1871 yılında Mendeleev tarafından bulunmuştur. Mendeleev kristal yapısının ve bazı özelliklerin 1823 tarihinde Jons Berzelius tarafından bulunan Silisyuma (Si) benzerliğinden dolayı, bu malzemenin adını eka-silisyum olarak adlandırmıştır. Bundan yaklaşık 4 yıl sonra ise Alman kimyacı Winkler, element özelliklerinin silisyuma benzemekle birlikte, bazı özellikleri ile silisyumdan ayrıldığını göstermiş ve bu yeni malzemenin ismini bulunduğu şehre hitaben Germanium olarak adlandırmıştır. Ge ile ilgili ilk ciddi çalışmalar 1947 yılında Bardeen, Brattain ve Shockley tarafından, germanyumun kristal yapıda transistor⁽¹⁾ olarak kullanılabilceğinin gösterilmesiyle birlikte başlamıştır. Ge kristali, doğrultucularda, transistörlerde ve bütünleşmiş devre elemanlarında sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır, daha sonraları germanyumun tümleşik devrelerde yüksek kaçak akımı göstermesinin anlaşılması ile birlikte bu yarıiletkenin yerine kullanılabilcek yeni malzemeler arayışına gidilmiştir. 1960 'lardan sonra yarıiletken aygıt üretiminde Ge kristaline göre çok az kaçak akımı göstermesi Si kristalini Ge kristaline nazaran daha işlevsel hale getirmiştir. Si, bu yıllardan sonra sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır. Bununla birlikte gelişen teknoloji ile artan ihtiyaçlar kullanılan malzemelerin temel özelliklerinin çok iyi bilinmesi gerekliliğini doğurmaktadır.

Si ve Ge 'un ait olduğu grup IV yarıiletken malzemelerin sahip oldukları dolaylı band yapılarından dolayı, dolaysız band aralığına sahip grup III – V ve grup II – VI yarıiletken bileşiklerine kıyasla daha zayıf optik ve

elektronik özellikler gösterdikleri bilinmektedir. Bu da, optoelektronik dünyasında grup III – V ve grup II – VI gibi dolaysız band aralığına sahip yarıiletken ve onların bileşenlerini IV. grup yarıiletkenlerine karşın daha etkin bir konuma taşımaktadır.

Bütün bu eksikliklerine rağmen, günümüz teknolojisinde elektronik aygıtların ve tümleşik devrelerin çoğu Si kristali kullanılarak üretilmektedir. Si, GaAs ve InP vb. bileşik yarıiletkenlerinin yüksek hızlı performansları ve dolaysız band aralığına sahip olmalarına karşın yarıiletken pazarının % 95 'inden fazlasını işgal etmektedir. Bunun nedeni olarak ise kısaca şu sebepler gösterilebilir:

- a) Düşük malzeme fiyatı, çok büyük miktarda bulunabilmesi ve ulaşım kolaylığı, (Silisyum dioksit ve silikatlar halinde yer kabuğunun % 25.7 'sini oluşturur. Genelde silikat şeklinde bulunmakla birlikte, bütün tabii sularda, toz olarak atmosferde, birçok bitki ve hayvanların iskelet ve dokularında yaygın olarak bulunmaktadır.)
- b) Silisyum, oksijen ve azot gibi elementlerle kolaylıkla bağ yaparak SiO_2 ve Si_3N_4 gibi yalıtkan bileşikleri oluşturabilir. Bu yalıtkanların benzer yalıtkan malzemelere göre daha kolay üretilebilmesi ve güçlü özelliklere sahip olması,
- c) Si, bileşik yarıiletkenlerine göre çok daha kolay üretilebilir ve bu nedenle de düşük fiyat avantajlarına sahiptir.
- d) Si, GaAs 'dan 3 kat daha fazla termal iletkenliğe sahiptir. Bu nedenle de tümleşik devrelerde (IC), artan devre elemanı sayısına karşın soğutma gereksinimlerini ve güç tüketimini en aza indirecek, ısı

iletkenliği üstün olan malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. GaAs yerine Si alttaş kullanılarak bu sorun kısmen çözümlenebilir.

Faraday Ge elementinin bulunmasından kısa bir süre önce malzemelerin yapısal özelliklerinin boyuta bağımlılığına yönelik çalışmalara başlayarak bu konuda kendince yorumlar getirmeye başlayan ilk kişidir. Faraday, deneylerine öncelikle eriyik içinde küçük altın parçalarıyla (nanokristal altın) başlayıp, bu parçaları sıkıştırarak daha büyük altın parçaları elde etmiş ve bunlarla ilgili deneysel gözlemlerde bulunmuştur. Jan Frederick Cuyver 'ın, Faraday 'ın 11 Mart 1856 tarihli günlüğünden yapmış olduğu alıntılara bakacak olursak⁽²⁾:

“ve altını kaya kristal plano convex merceğin dışbükey yüzeyinin üzerine yerleştirdim onu biraz sallayarak elimde sıkıştırdım. Bu sıkıştırma onun rengini menekşe rengi ya da hafif koyu bir renkten mükemmel bir yeşile dönüştürdü-herhangi bir ince altın tabakasının biçimlendirilmesinden çok daha güzeldi- etki kusursuzdu”

Faraday 'ın günlüğü bize, daha o yıllarda bu olgunun açıklamalarını şu şekilde kayıta geçirdiğini göstermektedir:

“Bu sıkıştırma atom tabakalarını genişleterek ve kaynaştırarak sürekli bir tabaka haline mi getirdi, acaba tüm fark bu mu? Ben böyle düşünmüyorum... Bu yüzden öyle görünüyor ki bu farklı tabakaların tümü altındır ve bunlar farklı görünüşlerini bileşimlerine değil fiziksel özelliklerine borçludurlar.”

Bu sözler bize Faraday 'ın daha o yıllarda gözlemlediği bir gerçeği anlatmaktadır; nispeten küçük boyutlarda ki parçacıklarda (hacimli kristalden farklı olarak) birtakım özelliklerin (optik, elektronik) metaller için makroskobik

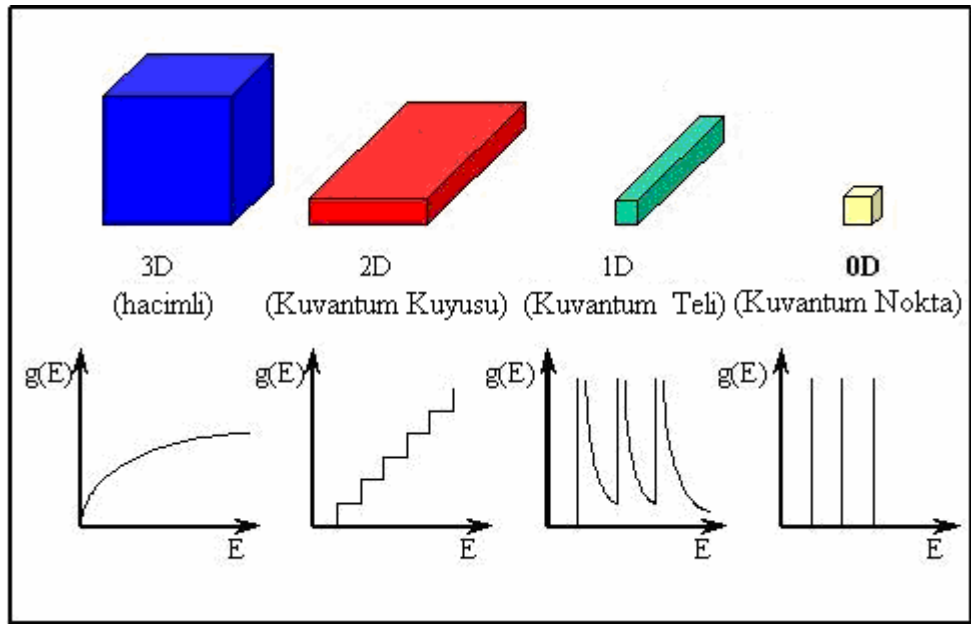
boyutlardan mikroskobik boyutlara doğru inildiğinde belli bir kritik boyutun altında farklılaşacağını yıllar öncesinden gözlemlendiğini buna rağmen böyle bir oluşumun günün koşulları da göz önüne alındığında tam olarak neden kaynaklandığı ya da farklı metaller kullanıldığında gözlemlenen olgunun neden farklı olduğu konusunda yeterli yargıların oluşmadığı ya da oluşamayacağı kanısını akıllara getirmektedir.

İlerleyen tarihlerde Faraday 'ın metallerde gözlemlendiği olgunun yarıiletkenler için de geçerli olduğu gözlemlenmiştir⁽³⁾. Bugün ise artık malzeme boyutlarının bir malzemenin elektriksel ve optik özellikleri ile ilişkili olduğu bilinmektedir.

Nano-ölçek seviyesinde malzemelerin özellikleri makroskobik ölçekten tamamen farklı olup nano-ölçeğe doğru yaklaşıldıkça birçok özel ve yararlı özellikler ortaya çıkmaktadır. Örneğin, iletim özellikleri (momentum, enerji ve kütle) artık sürekli değil, kesikli olarak tarif edilmektedir. Benzer şekilde, optik, elektronik, manyetik ve kimyasal davranışlar artık klasik değil kuantumlu tanımlanmaktadır. Azalan boyutlar ile birlikte parçacıklar için artık klasik fiziğin yaklaşımları geçersiz kalmakta ve parçacıkların özelliklerini belirleyen kuantum fiziği teorileri baskın çıkmaktadır.

Nanokristaller, boyutları genellikle 2 – 25 nm arasında değişebilen kuantum noktalarıdır. Bu parçacıklar elemanı oldukları malzemenin bir parçası olmakla birlikte azalan boyut ile birlikte gösterdikleri elektriksel ve optik özelliklerindeki değişiklikler dolayısıyla farklılık gösterirler. Bir atomda olduğu gibi nanokristallerdeki enerji seviyeleri de elektronların hapsine bağlı olarak kuantize olmuşlardır(Şekil 1.1). Nanokristallerin içindeki, elektron ve

deşik (hole) enerji seviyeleri kuvantum noktasının çapıyla orantılıdır ve kristaller ne kadar küçük olurlarsa 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⁽⁴⁾. Kuvantum hapis, hacimli enerji band aralığında kontrollü bir mavi kaymaya sebep olur. Böylelikle de ışımada dalga boyu nanokristal boyutuyla ayarlanabilir.



Şekil 1.1. Değişik boyutlardaki sistemler için durum yoğunluğu: (a) hacimli, (b) kuvantum kuyusu, (c) kuvantum çizgisi, (d) kuvantum noktası (Nanokristal).

Nanokristal kullanımı ile biyolojik etiket⁽⁵⁾, lazer⁽⁶⁾, polimer tabanlı nanokristal güneş pili⁽⁷⁾, fotodedektör gibi uygulama alanlarında üretim gerçekleştirilmiştir. Evident Teknoloji şirketi şu an CdSe kristalinden elde edilen ışımayı 450 ile 650 nm arasında ve PbSe kristalinden elde edilen ışımayı da 900 ile 2000 nm arasında ayarlayabilmektedir. Bu kristallere ek olarak CdS kristalinden 350 ile 470 nm, CdTe kristalinden 600 ile 725 nm ve

PbS kristalinden de 800 ile 1600 nm arasında ayarlanabilen ışıma elde edilebildiğini göstermiştir. Işıması ayarlanabilen bu malzemeleri kullanarak ya da kristallerin üzerlerine kaplanan çeşitli peptidler, proteinler, DNA, antikor gibi gruplara bağlanarak kanserli hücrelerin yer tespiti mümkündür⁽⁸⁾.

Yasak enerji aralıkları geniş yarıiletkenlerin ışıma özelliklerine ileri teknoloji uygulamalarının çoğunda gerekli olan kısa dalga boylu lazer diyot UV dalga boyunda kullanılmasına uygunluklarından dolayı büyük bir ilgi vardır. Başka bir deyişle, ZnO gibi malzemeler UV bölgesinde ışıma özelliğine sahiptir ve UV lazerler düşük frekanslı lazerlere göre daha yüksek frekansa sahip olmalarından dolayı çoğu uygulama alanlarında tercih edilirler.

Bu kristaller mensubu bulunduğu ailenin özelliklerini kısmen taşıyabilmektedirler. Mesela hacimli germanyumun yasak enerji aralığı 0,74 eV (1.67 μm) civarındadır böyle bir yapıdan elde edilecek olan nanokristallerin görünür bölgede ışıma yapma olasılığı enerji aralığının büyük olması nedeniyle düşüktür⁽⁹⁾.

A.L. Efros ve Al. L. Efros(1982)⁽¹⁰⁾ ekzitonik optik özelliklerinin nanokristal boyutuna bağımlılığını açıklayabilmek için etkin kütle yaklaşımına dayanan bir model öne sürmüşlerdir. Bu model basit 3-boyutlu potansiyel kuyu, sonsuz potansiyele sahip küresel potansiyel kutu, elektron ve deşiklerin izotropik etkin kütlelerinin olduğu üzerine kurulmuştur. Ana enerji terimleri, elektron-deşik etkileşim enerjisi ve elektron ile deşik hapis enerjisidir.

1.1. SiO_x Matris İçerisinde Oluşturulan Yarıiletken Nanokristaller

Işıyan yarıiletken aygıtların hemen hepsi, sahip oldukları etkili ışık salma özelliklerinden dolayı GaAs ve InP gibi bileşik yarıiletkenlerden yapılmaktadır. GaAs ve InP gibi III - V malzemeler üstün elektriksel ve optik özelliklere sahiptir. Bu yüzden de GaAs ve InP elektronik teknolojisinde, mikrodalga uygulamalarında optoelektronik uygulamalarında, LED `ler ve foto algılayıcılardan fiber optiğe kadar birçok alanda kullanılabilirler⁽⁹⁾.

Bir elektron değerlilik bandından iletkenlik bandına geçmek üzere bir foton tarafından uyarıldığında, fotonun soğurulması yarıiletkenin band aralığının dolaylı ya da dolaysız olup olmamasıyla yakından ilgilidir.

Gelen fotonun momentumu elektronunkine göre ihmal edilebilir olduğundan, elektron dalga sayısı vektörünü değiştirmeden enerji kazanır. GaAs için, değerlilik bandının tepesinde bulunan bir elektron, tam üzerindeki iletkenlik bandının en düşük noktasına doğrudan dikey bir geçiş yapar. Si gibi yarıiletkenlerde ise, uyarılmış elektron sıfırdan farklı dalga boyu vektörüne sahip iletkenlik bandın en düşük noktasına ulaşmak için ek momentuma ihtiyaç duyar.

Elektronlar bu momentumu bir fonon ile etkileşerek kazanır. Fonon gibi üçüncü bir parçacıkla etkileşim ihtiyacı duyulması, dolaysız soğurulmayı dolaylı soğurulmaya göre çok daha az olası yapar. Aynı şey iletkenlik bandından değerlilik bandına geçiş için de geçerlidir. Bu nedenle Si oldukça etkisiz bir ışık yayıcısıdır.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda SiO₂ matrisinin içine yerleştirilmiş yarıiletken nanokristallerin bu sorunun çözümünde kullanılabileceği

gösterilmiştir. Daha iyi ışıma performansı ve bu yapılardan hızlı bellek üretebilme olanağı sağladığından tercih edilmektedirler. Ge nanokristaller kullanılarak SiO_x matris içerisinde oluşturulan bellek uygulamaları gelecekte oluşturulacak uygulamalara ışık tutacak niteliktedir. Bu konudaki çalışmalar nanokristallerin içerisinde bulunduğu matrisin özelliklerine de bağlı olarak değişken özellikler gösterdiğini belirlemiştir. Bu yüzden görünür bölgede etkili ışıma elde edebilmek için farklı matrislere olan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır.

1.2. SiN_x Matris İçerisinde Oluşturulan Yarıiletken Nanokristaller

Silisyum nitrat silisyum oksit yapı ile karşılaştırıldığında silisyum nitratın daha güçlü bir yalıtkan tabaka olduğu karşımıza çıkmaktadır. Bu yüzden güçlü elektrik alan altında ve yüksek sıcaklıklarda da çalışabilmektedir⁽¹¹⁾.

Bugüne kadar silisyum nitrat üzerine birçok çalışmalar yapılmış⁽¹²⁾ olup, bununla birlikte son zamanlarda yapılan çalışmalar Si_3N_4 içerisine eklenen Si nanoyapıların elektriksel ve optiksel özelliklerinin Si tabanlı gözenekli Si ya da Si nanoyapılar içeren SiO_2 matrisinden daha verimli olduğunu ortaya çıkarmıştır⁽¹³⁾.

Silisyum nitrat yapıların, elektronlar ve deşikler için daha düşük engel yüksekliğine sahip olmalarından dolayı yalıtkan olarak SiO_2 yerine kullanılabilir.

Amorf Silisyum nitratın ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$) elektronik yapısı Robertson (1981),

Ren ve Ching (1981) tarafından Karcher 'in fotoyayım spektrumu kullanılarak hesaplanmıştır. Bu çalışmalar sonunda Robertson ve Powel (1984) silisyum nitratın kusur seviyeleri için silisyum ve azotun kopuk bağlarını içeren bir model öne sürmüşlerdir. Bu modele göre, band aralığının ortasına yakın düzeylerde bulunan Si kopuk bağları MNOS aygıtlarda yük depolama merkezleri olarak⁽¹⁴⁾, TFT 'lerde ise tuzak seviyelerinde dielektrik kapı olarak⁽¹⁵⁾ kullanılmaktadır. Bununla birlikte bu yapılar pasivasyon tabakası, bölgesel oksitleme (LOCOS) için maske, LED 'ler, görüntü cihazları ve güneş hücrelerinde kullanılmaktadırlar. Bu malzemenin özellikleri genel olarak Çizelge 1.1 'de gösterilmektedir.

Özellikler	SiO ₂	Si ₃ N ₄
Yapı	Amorf	Amorf
Yoğunluk (g/cm ³)	2.2	3.1
Kırılma İndisi	1.46	2.05
Dielektrik Sabiti	3.9	7.5
Morötesi (UV) Soğurma Aralığı (µm)	9.3	11.5 – 12.0
300 K deki Enerji Aralığı (eV)	9	Yaklaşık. 5.0
^a Hidroflorik asite (HF) karşı aşınma hızı (Å/dk)	1000	5 – 10

^aHF % 34.6, NH₄F % 6.8, H₂O % 58.6

Çizelge 1.1 Silisyum dioksit (SiO₂) ve Silisyum nitrat (Si₃N₄) malzemelerin oda sıcaklığındaki bazı özellikleri.

Amorf silisyum oksit ve silisyum nitrat mikroelektronik dünyasının iki önemli yalıtkanı olarak kullanılmaktadır. Ancak bugüne kadar baskın olarak amorf silisyum oksit üstünlüğünü sürdürmüştür⁽¹⁶⁾. Bununla birlikte bugün, amorf silisyumun azalan boyutlarla birlikte ortaya çıkan bazı zayıflıkları (düşük güvenilirlik⁽¹⁶⁾) ile yeni alternatif yalıtkan malzemelere olan artan ihtiyaca yönelik çalışmalar hızla devam etmektedir⁽¹⁶⁻¹⁷⁾. Bu çalışmalar, gelecekte amorf silisyum oksitin yerini silisyum nitrat ve silisyum oksinitrat matrislerinin alacağını göstermektedir⁽¹⁸⁾.

Amorf Silisyum nitratın hafıza etkisi 1968 yılında keşfedilmiş ve aynı yıl mikroelektronik teknolojilerinde kullanılmaya başlanmıştır⁽¹⁹⁾. α - Si_3N_4 , elektron ve deşik tuzaklama becerisinden dolayı kişisel bilgisayarlarda hafıza uygulamaların ana ögesi olan oksit-nitrat-oksit (ONO) yapılarında 10 yılı aşkın sürelerde hafıza etkisi göstermektedir. Bu yapılar Si_3N_4 'ın α - SiO_2 'e karşın elektron hapsinde çok daha güvenilir olması sebebiyle kullanılmaktadır⁽²⁰⁾. Yakın tarihlerde Sony ve Hitachi Şirketleri α - Si_3N_4 kullanarak sırayla 256 ile 1 Mbit⁽²¹⁾ hafıza dizileri oluşturmayı başarmışlardır.

Artan ihtiyaçlarla birlikte, devre elemanlarının boyutlarının azaltılması gereği gün geçtikçe artmaktadır. Var olan yapıların sınırları düşünüldüğünde bugün bu devrelerinin üzerindeki geçit oksit kalınlığının 1 nm 'den daha az bir kalınlığa ulaşılabilmesi ile devre boyutlarında azalma olması beklenilebilir. Bununla birlikte 1 nanometrenin altında oluşan kaçak akımın büyüklüğü dielektrik içerisinden oluşacak doğrudan elektron tünellemesi sebebiyle kabul edilemez bir büyüklüğe ulaşmış olacaktır. Denge geçit oksit kalınlığının, 1 nanometrenin altına indirebilmenin bir yolu ise yüksek dielektrik sabitine

sahip malzemeler kullanmaktır. Böylece kaçak akımda indirgenmiş bir büyüklüğe erişmiş olacaktır. SiN_x bu konunun çözümü olarak kullanılabileceği gösterilmiştir⁽²²⁾.

Son zamanlarda, alan etkili transistörlerde geçit oksidinin içine yerleştirilen Ge ya da Si nanokristallerin, bellek aygıtları olarak kullanılabileceği anlaşılmıştır⁽²³⁾. Çok yakın zamanda, Motorola Si nanokristal tabanlı 4 Mbit kapasiteli belleği tanıtmıştır. Şirket, bugünün yüzey geçit tabanlı hızlı belleklerinden daha küçük, daha güvenilir ve daha az enerji tüketen belleğin nanokristaller kullanılarak üretilmesinin mümkün olacağını söylemektedir. Ge nanokristallerinde yük depolanabildiği ve depolanan yüklerin, nanokristaller birbirinden yalıtılmış olduğu için yer değiştirmelerinin engellendiği gözlenmiştir. Bu özelliğin güvenilirliği ve istikrarı artırması beklenmektedir. Çünkü nanokristal tabanlı belleklerde, geleneksel yüzer geçite sahip kalıcı belleklerde olduğu gibi tek bir oksit hatası, tam yük kaybına neden olmamaktadır. Geçit oksidi içerisine Si ve/veya Ge kuvantum noktaları konulduğunda metal-oksit-yarıiletken alan etkili transistör (MOSFET) devre elemanlarının işlevlerini artırmakta ve bu yüzden de VLSI tümleşik devrelerde umut verici uygulama alanlarına sahip bulunmaktadır⁽²⁴⁾.

Bu tez ile birlikte, PECVD tekniği ile büyütülmüş, farklı matrisler içerisindeki Ge yarıiletken yapıların nasıl oluşturulduğu, oluşan farklı büyüklükteki kristallerin matris içerisindeki optik ve yapısal özellikler üzerine olan etkileri anlatılacaktır. Yapılan bu çalışmaların geleceğin nano boyuttaki cihazlarına ışık tutacak nitelikte olması umut edilmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Giriş

Bugüne kadar grup IV yarıiletkenlerinden gözenekli Silisyum⁽²⁵⁾, Silisyum⁽²⁶⁾ ve Germanyum⁽²⁷⁾ gibi nanokristal yapıları hazırlamak için; piroliz⁽²⁸⁾, çığlama⁽²⁹⁾, lazer adımlı aşındırma⁽³⁰⁾, kıvılcım⁽³¹⁾, iyon ekme⁽³²⁾, kimyasal buhar depolama (CVD), sol-gel ve PECVD gibi teknikler kullanılmaktadır.

Ge nanokristallerden gözlemlenen optik ve elektronik özelliklerin Si nanokristallerinden düşük boyutlarda ekziton Bohr çapının daha büyük olması nedeniyle daha etkili olacağı deneysel ve kuramsal olarak gösterilmiştir. Bu kristali kullanarak bugüne kadar fotodedektor⁽³³⁾, ışık yayıcı⁽³⁴⁾, tek elektron transistörü⁽³⁵⁾, fotonik yapı⁽³⁶⁾, kuantum bilgisayar⁽³⁷⁾, doğrusal olmayan optik ortam⁽³⁸⁾ ve ışığa duyarlı elementler⁽³⁹⁾ elde etmek mümkündür.

Ge nanokristallerin yapısal analiz çalışmaları ile ilgili olarak ilk çalışmalar çığlama yardımı ile büyütülmüş Ge filmlerde tavlamanın etkisi ile oluşturulan nanokristaller ile başlatılmıştır⁽⁴⁰⁾. Bu nano yapılar üzerine yapılan optik çalışmalarda daha çok küçük boyutlarda kuantum hapis etkisi ile birlikte beklenildiği üzere görünür bölge Fotoışımına üzerine yoğunlaşmıştır. Kuantum hapis etkisinin bir etkisi olarak Si nanokristallerden görünür bölgede ayarlanabilir bir dalga boyu aralığında ışımaya elde edilebilmektedir. Bununla birlikte Ge nanokristallerinden görünür bölgede ışımaya gözlemleyen araştırmacı sayısı çok fazla değildir. Ge nanokristali üzerine yapılan

çalışmalar ile ilgili olarak literatürde dalga boyu 2.2-2.3 eV aralığında değişen ışımaya aralıklarına rastlamak mümkün olmakla birlikte bu bölge de gözlemlenen ışımaya Ge-O bağları dolayısıyla olduğu iddia edilmektedir⁽⁴¹⁾.

Deneysel olarak yapılan çalışmalarda boyutları 2- 5 nm arasında değişen Ge nanokristaller kullanılarak görünür bölgede 350 – 700 nm arasında ayarlanabilir bir ışımaya elde edildiği fotoışımaya deneyleri ile gözlenmiştir⁽⁴²⁾.

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda Ge kuvantum noktalarının, kendi kendine oluşabilen (self-assembly) büyütme teknikleri ile başarılı bir şekilde oluşturulabileceği gösterilmiştir. Bu kristallerle üretilen kızıl ötesi fotodetektörler, Ge kristalinin optik soğurma katsayısı, yüksek fonon saçılması ve uzun taşıyıcı yaşam süreleri yüzünden yoğun ilgi toplamaktadır⁽⁴³⁾.

Bununla birlikte nanokristallerin yapı içerisinde bulduklarının ayırımı için birçok farklı teknik geliştirilmiştir. Bunların bazıları nanoyapıları tek başına kanıtlama ve gözleme imkanına sahipken bazı yöntemler ise birbirleri arasında tamamlayıcı özelliklere sahiptirler.

2.2. Spektroskopi Yöntemleri

XIX. yüzyılın ortalarına doğru spektroskopi araçlarının geliştirilmesi ile birlikte atomların ışığı sadece belli dalga boylarında yaydıkları ve yuttukları gözlemlenmiştir. Bu durum elektronların sadece izinli enerji durumlarında

bulunabileceği olgusunun oluşmaya başlaması ile sonuçlandırılmış olup bu olgu kuantizasyon olarak bilinmektedir. Bu ve buna benzer bilgilere erişebilmek ancak ışığın içerdiği nitel bilgilerin nicel yöntemler kullanılarak belirlenmesi sonucu ile mümkündür.

Spektroskopik yöntemler malzemelerin optik karakterizasyon çalışmalarında ışığın içerisinde barındırdığı bilgileri değerlendirmek açısından nitel özelliklere sahiptirler. Işık demetleri; katı, sıvı, gaz veya saydam ortamlardan geçirilirse, çok büyük bir kısmı doğrudan geçmekle beraber, küçük bir kesri ortam tarafından saçılmaya uğratılır. Başlangıçta her doğrultuda saçılan bu ışının, ışık kaynağının tayfı ile tamamen aynı karakterde olduğu düşünülmüş ve 1871 yılında Rayleigh bu tür saçılmaları Rayleigh saçılması olarak tanımlamıştır. Daha sonraki yıllarda, saçılan ışığın verdiği tayfın ara kaynağın tayfı ile aynı özelliği taşıması zorunluluğunun olmadığı, Smekal tarafından kuramsal olarak ortaya konulmuştur. 1928 yılında ise C. V. Raman, saçılan ışığın soğurma tayfında, Rayleigh çizgilerinin iki tarafında ve yakın frekanslarda fakat çok daha zayıf şiddetle çizgi bileşenlerinin olduğunu göstermiş ve bu olayı moleküllerin iç serbestlik derecelerinin varlığı ile açıklamasıyla birlikte Nobel Fizik Ödülü 'nü kazanmıştır.

Bütün maddeler, üzerlerine gönderilen ışınları, yalnız kendileri için karakteristik, belirli dalga boylarındaki fotonları soğurmak ve bir kısmını da saçılmaya uğratmak suretiyle zayıflatırlar. Atmosfer içerisinden geçen güneş ışınları, buradaki gaz molekülleri ve toz parçacıkları tarafından saçılmaya uğratılır. Atmosfere yaklaşık olarak dik olarak giren güneş ışınları; önlerine

çıkan molekül veya tanecik sayısının bağıl olarak daha az sayıda olduğundan, mor ve mavi renkteki dalga boylu bileşenleri daha az saçılmaya uğrar. Bu yüzden güneş parlak beyaz ve sarı renkte görülür. Buna karşın, gün batımına yakın; atmosfere çok daha eğik açılar altında giren ve buradaki yolları uzadığı için daha da fazla saçılmaya maruz kalan güneş ışını bileşenleri içinde en fazla saçılmaya uğrayanları yine mavi ve mor renkli bileşenlerdir. Gün batımında güneşin turuncu-kırmızı renkte görülmesi, işte bu kısa dalga boylu bileşenlerin ortadan kalkması nedeni ile oluşmaktadır. Bu türden saçılma olayları Rayleigh türü saçılmalardır.

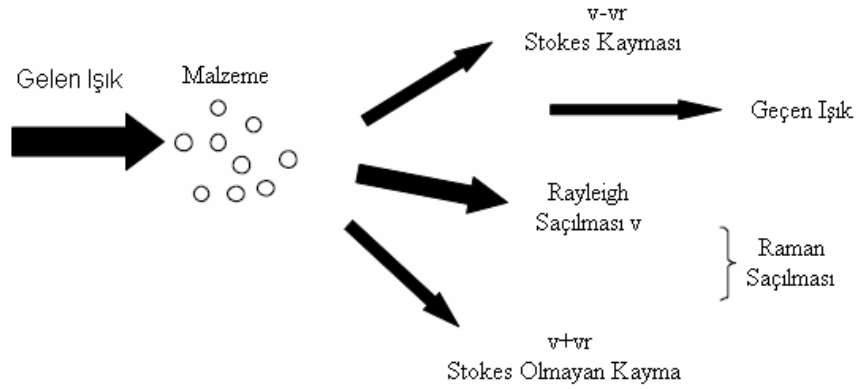
2.2.1. Raman Spektroskopisi

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

İlk olarak 1927 yılında C. V. Raman tarafından organik bileşenleri ve çözeltileri tanımlamak için tasarlanmış olup, bu teknik ile ölçümler,

malzemeye zarar vermeden yapılabilmektedir. Raman spektroskopi tekniği maddelerin kendilerine özgü titreşimlerinin tespiti yolu ile malzeme karakterizasyon tekniği olarak kullanılmaktadır. 1970 'lerden bu yana ise yarıiletken çalışmalarında sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır.

Monokromatik bir ışık demeti malzeme üzerine gönderildiği zaman malzeme üzerinde meydana gelen saçılmaların çoğunluğu fotonların elastik olarak saçılması beklendiğinden elastik olarak gerçekleşmektedir. Elastik saçılmalarda atomlar ve moleküller arasında bir enerji değişimi olmaz dolayısıyla da gönderdiğimiz ışık aynı dalga boyunda saçılır. Bununla birlikte bazı durumlarda bu saçılmalara çok daha zayıf şiddetlerde (gelen ışık $\propto 10^{-5}$)⁽⁴⁴⁾ elastik olmayan saçılmalar da eşlik edebilmektedir. Monokromatik ışık ile saçılan ışık arasındaki enerji farkı incelendiğinde elastik olmayan saçılma içeriğinin maddeden maddeye göre değiştiği tespit edilmiştir⁽⁴⁵⁾.



Şekil 2.1 Raman Saçılması için Şematik Gösterim.

Stokes Saçılması	Stokes Olmayan Raman Saçılması
$\hbar\omega_s = \hbar\omega_i - \hbar\omega_0, \hbar\vec{k}_s = \hbar\vec{k}_i - \hbar\vec{k}_0$	$\hbar\omega_{As} = \hbar\omega_i + \hbar\omega_0, \hbar\vec{k}_{As} = \hbar\vec{k}_i + \hbar\vec{k}_0$
ω_s frekans, \vec{k}_s saçılan fotonun dalga vektörü	ω_{As} frekans, \vec{k}_{As} saçılan fotonun dalga vektörü
ω_i frekans, \vec{k}_i gelen fotonun dalga vektörü	
ω_0 frekans, \vec{k}_0 vektörel fonon dalgası	
Yayımlanan Işığın Şiddeti	
$I_s \propto e_i \cdot R \cdot e_s ^2$ şeklinde verilir. e_i gelen ışının polarizasyonu	
e_s saçılan ışının polarizasyonu R, Raman tensörü olarak belirtilmektedir.	
<p>Rayleigh Saçılması Stokes Raman Saçılması Stokes Olmayan Raman Saçılması</p>	
S_0, N_0 : elektronik ve titreşim temel düzeyleri	
S_1, N_1 : elektronik ve titreşim ilk uyarılma seviyeleri	

Çizelge 2.1 Stokes, Rayleigh ve Stokes olmayan saçılmalar için enerji seviyeleri ve oluşan etkileşmelerin gösterimi.

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

1. Eğer saçılma elastik ise (1), saçılmadan sonra fotonun enerjisi değişmez. Elastik olarak gerçekleşen bu etkileşimler Rayleigh saçılmaları olarak bilinirler. Bu saçılmalarda gelen foton ile saçılan foton arasındaki enerji farkı tam olarak moleküler iki titreşim seviyesi arasındaki enerjiye eşittir. Molekül ile foton arasındaki elastik olmayan ise Raman saçılmaları olarak adlandırılmaktadır.

2. Eğer titreşim enerjisi çarpışmadan sonra artıyor ise, saçılan fotonun enerjisi de aynı miktarda azalıyor demektir. Bu yüzden saçılan ışık gelen ışıktan büyük dalga boylarında gözlemlenebilirler (2). Bu saçılma Stokes kayması olarak adlandırılır. Saçılma işlemlerinde momentum ve enerji korunmaktadır.

3. Eğer titreşim enerjisi çarpışmadan sonra azalıyor ise, saçılan fotonun enerjisi de aynı miktarda artıyor demektir. Bu yüzden saçılan ışık gelen ışıktan kısa dalga boylarında gözlenebilirler (3 numara). Bu olay ise Ters Stokes kayma olarak adlandırılır. Böyle bir saçılma sadece molekülün titreşim modlarında bulunduğu durumlar için geçerlidir; daha önceden bu malzemenin başka bir kaynak tarafından uyarılmaları gerekmektedir.

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

- Farklı seçim kuralları kullanılarak tamamlayıcı bilgilere sahip olunabilir.

- Kolaylıkla uygulanabilir.
- Özellikle bir örnek hazırlama metodu bulunmaması kolaylık sağlar.
- Büyük bir çalışma bölgesine sahip olması nedeniyle birçok malzemeli deneyler aynı düzeneğe üzerinden yapılabilmektedir.
- Sinyal şiddeti düşüktür. ($10^{-8} \times I_0$)
- Örneğin bazı durumlarda ışımayı / kirliliklerin spektruma katılması veya spektrumu engellemesi sıkıntı yaratır.

2.2.1.1. Raman Şiddeti

Raman band şiddeti Placzek tarafından kuramsal olarak Denklem 2.1 'de gösterilmiştir. Bu teori de şiddet aşağıdaki formül ile belirlenmektedir.

$$I = cte \frac{(v_0 + v_{\max})^4}{v_{\max}} \cdot \frac{NI_0}{1 - e^{(-hv_{\max}/k_B T)}} [45(\alpha^{1s})^2 + 13(\alpha^{1d})^2] \quad (2.1)$$

Formülden de anlaşılacağı üzere Raman şiddeti şu parametrelere bağlıdır:

1. v_0 : Kullanılan lazerin dalga boyu, büyük dalga boyları düşük şiddette kısa dalga boyları ise yüksek ışımaya şiddeti sonucunu doğurmaktadır. Yine de bazı deney düzeneklerinde ölçümü yapılan örnekler de bağımlı kalmak üzere ışımaya etkisini en aza indirebilmek için yüksek dalga boyları tercih edilebilmektedir.
2. N: Raman aktif malzemelerin lazer ışını tarafından aydınlatıldığı bölge miktarını göstermektedir.
3. I_0 : Kullanılan lazer gücü, teorik olarak eğer lazer şiddeti 50 mW yerine

100 mW kullanılacak olursa Raman şiddeti de iki katına çıkacaktır.

3. T: Sıcaklığı temsil etmekte olup sıcaklıkla olan bağıntı Boltzmann denklemlerinden anlaşılabilir.
4. α' : molekülünün kutuplanabilirliği. Önemli bir etki de malzemenin polarizasyona olan bağlılığıdır.

2.2.1.2. Raman Seçim Kuralları

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

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

Eğer bir molekülün normal salınımlarda kutuplanabilmesi değişiyor ise salınımlar sırasındaki Raman aktif band şiddeti I_{Raman} kutuplanmaya bağlı olduğundan bunu Raman aktif salınımlarından tespit edebiliriz:

$$I_{Raman} \propto \left(\frac{\partial a}{\partial q} \right)^2 \quad (2.1)$$

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

Raman seçim kuralları kullanılarak fonon frekanslarından malzeme hakkında elektron düzeylerinin enerjileri ve elektron fonon etileşmeleri, taşıyıcı konsantrasyonu, kirlilik içerik kompozisyonu, kristal yapısı, kristal salınımları, sıcaklık ve mekanik zor tespiti yapılabilmektedir⁽⁴⁵⁾.

Saçılan ışığın şiddeti;

$$\Phi \approx \sigma(\nu_{ex}) \nu_{ex}^4 E_0 n_i e^{-E_i/k_B T} \quad (2.2)$$

Burada ν_{ex} uyarıcı lazer frekansı, E_0 lazer gücü⁽⁴⁶⁾, $\sigma(\nu_{ex})$ terimi kutuplanabilirlik, n_i durum yoğunluğu, $e^{-E_i/k_B T}$ Boltzmann faktörü⁽⁴⁶⁾ olarak belirtilmektedir. Stokes kaymaları genellikle Ters-Stokes saçılmalarından daha yüksek şiddette gerçekleşmektedirler. Ters Stokes saçılmaları, Stokes saçılmalarından artan sıcaklıkla birlikte temel seviyeden uyarılmış seviyelere çıkarken saçılmalar arasında daha yüksek yüzdeye sahip olmaktadır. Monokromatik ışığın elektrik alanı:

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_{ex}t) \quad (2.3)$$

E_0 dalga genişliği⁽⁴⁷⁾. Lazer ile molekül arasındaki elektrik alan altındaki etkileşmeler dipol moment (m) oluşumuna neden olurlar.

$$m = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_{ex}t) \quad (2.4)$$

α malzemenin bir sabiti olup moleküler band kutuplanabilirliği olarak adlandırılmaktadır. Eğer kutuplanabilirlik band içerisindeki atomlar ile çekirdek arasındaki uzaklığın fonksiyonu olarak değişiyor ise bu durumda bu moleküllere Raman aktif molekülleri adı verilir. Kutuplanabilirlik fonksiyonu

$$\alpha = \alpha_0 + (r - r_{eq}) \frac{\partial \alpha}{\partial r} \quad (2.5)$$

olarak verilmektedir.

$$r - r_{eq} = r_m \cos(2\pi\nu_v t) \quad (2.6)$$

denklemini düzenleyecek olursak:

$$\alpha = \alpha_0 + r_m \cos(2\pi\nu_v t) \frac{\partial \alpha}{\partial r} \quad (2.7)$$

Dipol momentin etkisi yok sayılırsa

$$m = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_{ex} t) + E_0 r_m (\cos(2\pi\nu_v t) \frac{\partial \alpha}{\partial r} \cos(2\pi\nu_{ex} t)) \quad (2.8)$$

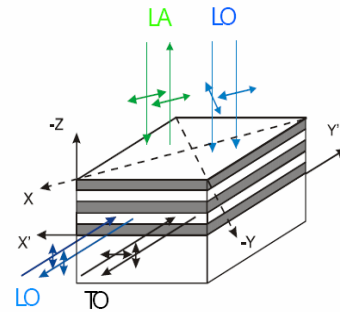
Kosinüs fonksiyonunun açılımını ile

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

$$m = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_{ex} t) + \left(\frac{E_0 r_m}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial r} (\cos(2\pi(\nu_{ex} - \nu_v)t) + \cos(2\pi(\nu_{ex} + \nu_v)t)) \right) \quad (2.9)$$

bulunacaktır. Bu formülde ilk terim uyarılma dalga boyu ile aynı frekansa sahip olması ile birlikte Rayleigh saçılmalarını temsil etmektedir. İkinci ve üçüncü terim sırasıyla, Stokes ve Stokes olmayan saçılmaları temsil etmektedir.

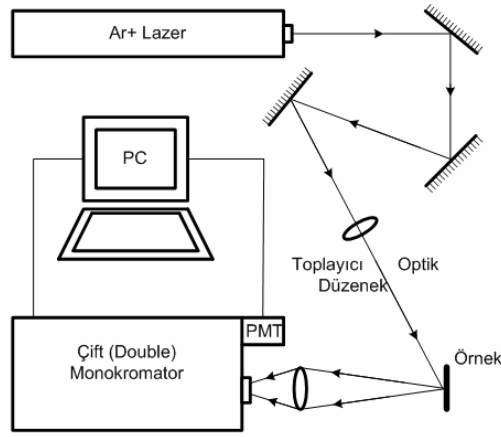
Fonon	Geometri
LA	$z(x,x)-z,$ $z(x',x')-z$
LO	$z(x,y)-z,$ $z(x',y')-z,$ $y'(x',x')-y'$
TO	$y'(x',z)-y'$



Çizelge 2.2 Raman seçim kuralları için enine boyuna akustik ve optik fonon modları ve izin geometrilerin gösterimi.

2.2.1.3. Raman Deney Düzeneği

Raman deney düzeneği, Ar⁺ iyon lazeri toplayıcı ve odaklayıcı optik, monokromatör, bilgisayar, dedektör ve bunların bağlı oldukları elektronikten oluşmaktadır. Şekil 2.2. 'den gösterildiği üzere Ar lazerinden gelen ışın aynalar ve mercekler vasıtasıyla örnek üzerine düşürölmüş ve buradan saçılan ışık monokromatör üzerine odaklandırılmıştır. Odaklayıcı mercek, örneğin ısınmasını engellemek için silindirik olarak seçilmiştir.



Şekil 2.2. Raman spektroskopisi için kullanılan deneysel düzeneğin gösterimi.

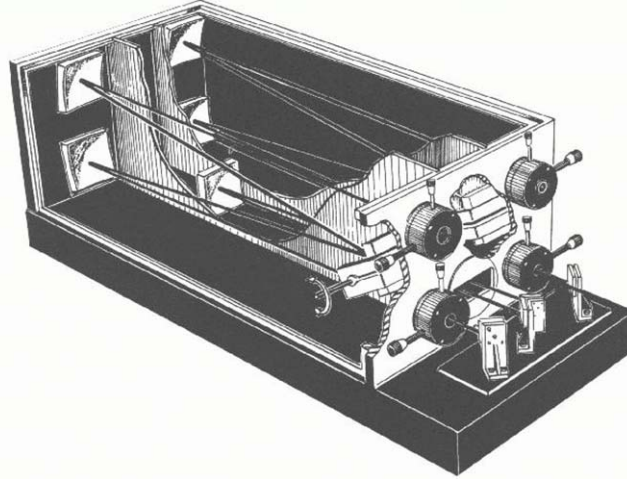
2.2.1.3.1. Monokromatör

Deneylerimizde yüksek çözünürlüğe sahip Jobin Yvon (JY) U1000 marka Czerny-Turney tip monokromatör kullanılmıştır. Monokromatörler gelen ışığın dalga boyunu istenilen bir dalga boyuna ayarlayabilirler. Bu ise saçılma, soğurulma ve benzer değişik dalga boyutlarında ışımaya miktarını tespit edilmesine ihtiyaç duyulan uygulamalarda vazgeçilmez bir düzenek

olmasını sağlamaktadır. Basit olarak monokromatörler mekanik bir düzeneğe bağlı kırınım ağı ve aynalardan oluşmaktadır. İstenilen dalga boyundaki ışığı dedektöre iletebilmesi özelliği ile malzemelerin yapısal karakterizasyonu için parmak izi niteliği taşıyan Raman ve Fotoışım gibi deneyler için ayrılmaz bir bütün haline gelmiştir.

Genel olarak Çizelge 2.3 'de kullanmış olduğumuz monokromatörün teknik özellikleri verilmektedir.

Odak Uzunluğu:	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 :	0.1 cm^{-1}
Çalışma Bölgesi:	320 ile 910 nm arası



Çizelge 2.3 Jobin Yvon (JY) U1000 monokromatörün teknik özellikleri ve

Şekil 2.3 Monokromatörün şematik gösterimi.

2.2.2. Fotoşıma

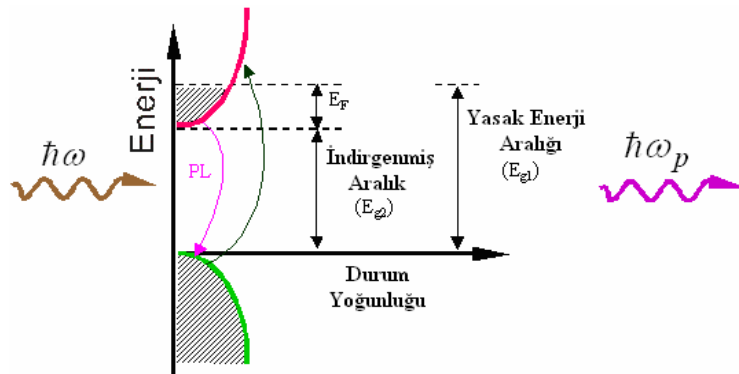
Fotoşıma (PL) tekniği, genellikle yarıiletken optik geçişleri malzemedden salınan ışımının ölçülmesi yoluyla kullanılan optik ara yöntemler arasında yer almaktadır. Ayrıca optik soğurma yapan merkezlerin derişimleri ile orantılı olarak geçen ışığın şiddetindeki değişimden belirlenen soğurma yoğunluğunu ölçmek için eksiksiz bir tekniktir. PL tekniğinde ölçümlerin malzemeye kontaksız ve tahribatsız bir şekilde yapılabilmesi son derece etkili bir teknik olmasını sağlamıştır.

2.2.2.1. Işıma Mekanizmaları

Yarıiletken malzeme yasak enerji aralığından daha büyük enerjili bir lazer ile uyarılırsa yarıiletken içerisinde kararlı durumda bulunan elektronlar uyarılmış ve aktif hale getirilmiş olacaktır. Elektronlar izin verilen üst enerji seviyelerine ilerlerken, değerlik bandı içerisinde yerlerine deşik oluştururlar. Uyarılmış enerji seviyelerinde bulunan elektronlar iletkenlik bandında uzun süre bulunmak istemeyip (10^{-8} sn) yeniden kararlı enerji seviyelerine döneceklerdir. Temel durum enerjilerine dönen elektronlar fazla enerjilerini ortama yarıiletken malzemenin dolaylı ya da dolaysız band aralığına sahip olmasına göre değişmekle birlikte fazla enerjilerini fotonlara (ışımalı geçiş) ya da fononlara, örgü atomlarının salınımı (ışımasız geçiş) sağlayacak şekilde aktaracaklardır. Işımalı geçişlerde fotonun enerjisi izin verilen iki enerji seviyesi arasındaki band enerjisi kadardır, yani fotonun enerjisi bize iki durum arasındaki enerji farkını belirtir. Işımanın şiddeti ve dalga boyu ise bize malzeme hakkında önemli bilgiler sağlayabilmektedir. Bununla birlikte

ışmanın kaynağı bazen ekzitonlardan kaynaklandığı gibi bu geçişlere bazen kusurlar da eşlik edebilmektedir. Yine ortamdaki ışığın şiddeti de işlemlerin ışımalı ya da ışımasız olmasına göre değişmektedir.

Elektron ve deşik çiftleri denge durumlarına madde içerisinde ki birçok değişkene bağlı olmakla birlikte birçok farklı yol ile ulaşabilirler. Düşük sıcaklıklarda olası durum rekombinasyonun farklı durumları ile gerçekleşmektedir. Elektron ile deşğin birleşimi ile serbest ekziton oluşur. Bu oluşuma Wannier-Mott ekzitonu adı verilmektedir⁽⁴⁸⁾. Bu ekzitonların karakteristik özellikleri yüksek hareket kabiliyetine ve düşük bağlanma enerjilerine sahip olmalarıdır. Serbest elektronlar örgü içerisinde rahatça ışımalı ya da ışımasız rekombinasyon uğrayacakları zamana kadar ya da matris içerisindeki kusurlar ile karşılaşacakları zamana kadar dolaşabilmektedirler. Serbest elektronlar kusurlar ile karşılaştıklarında enerjilerinin bir kısmını (kirliliğin türüne bağlı olarak) kaybetmekte veya kusur merkezlerinde ekzitonlar bağlı ekziton formuna dönüşebilmektedirler⁽⁴⁸⁾. Fotoışma uygulamalarından bazıları olarak band aralığı tayini, kirlilik seviyesi ve kusur saptanması saptanması olarak gösterilebilir⁽⁴⁹⁾.



Şekil 2.4 Doğrudan band aralığına sahip bir n-tipi yarıiletkenin band yapısı ve ışmanın sistematik gösterimi.

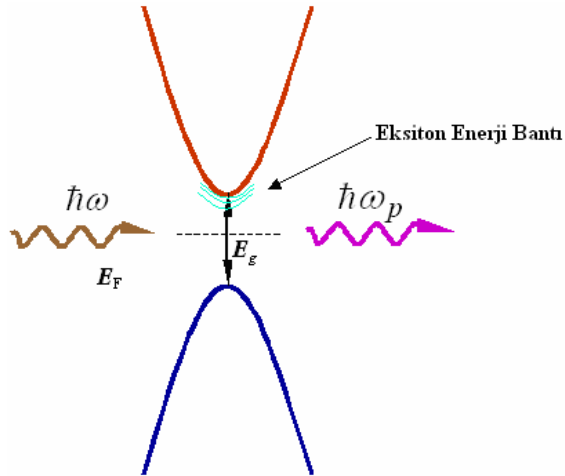
Eğer malzeme band aralığından daha büyük bir enerjiye sahip bir ışımaya kaynağı ile optik olarak uyarılırsa, ortamda elektron-deşik (ekziton) çifti oluşur. Dolaysız band aralığına sahip asal yarıiletkenlerde PL enerjisi

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

Eğer fonon yardımı ile ışımaya gerçekleşiyor ise yani dolaylı bir band aralığına sahip ise;

$$\hbar\omega = E_g \mp \hbar\Omega \quad (2.11)$$

olarak gösterilmektedir. Burada $\hbar\omega$ gelen fotonun enerjisi, E_g band aralığı ve $\hbar\Omega$ yutulan ya da saçılan fononun enerjisini tanımlamaktadır⁽⁴⁹⁾. Burada $\hbar\omega$ gelen fotonun enerjisi, E_{gap} band aralığı $\hbar\Omega$ ise yutulan ya da yayılan fononun enerjisini belirtmektedir.



Şekil 2.5 Ekzitonik Etkinin Gösterimi

Dolaysız band aralığına sahip yarıiletkenlerde ekzitonik etki genel olarak Denklem 2.12 ile verilmektedir.

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

Nanomalzemelerde ise PL dalga boyu, parçacık büyüklüğüne bağlı olarak

değişmektedir.

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

Yine dolaylı band aralığına sahip yarıiletkenler için nanoboyutlarda

$$\hbar\omega = E_g - E_{ex} + \Delta E \pm \hbar\Omega \quad (2.14)$$

yazılır.

2.2.2.2. Asal Işıma

Şekil 2.4 'de kristalin kendisinden yayınlanan ve yalnızca kristalin kendi band yapısına bağlı karakteristik iki ışımalı geçişin şematik mekanizmaları verilmiştir. 1 numaralı geçişteki mekanizma iletkenlik bandındaki elektronların değerlik bandındaki boşluklarla ışımalı geçişlere uğraması sonucu oluşmakta olup birçok yarıiletkende oda sıcaklığında görülen bu ışımının şiddeti, düşük sıcaklıklarda iletkenlik bandının üstündeki serbest elektron yoğunluğunun azalmasından dolayı düşmektedir. Bu geçişler band tan banda geçişler olarak adlandırılmaktadır. 2 numaralı geçiş için ise dış uyarma ile oluşan serbest elektron ve boşlukların yasak enerji aralığında Coulomb etkileşmesi neticesinde birbirlerine bağlanması ile oluşur. Böyle elektron boşluk çiftleri serbest ekziton olarak adlandırılır. Toplam yük sıfır olduğundan serbest ekzitonların kristal yapıda iletkenliğe katkıları yoktur. Bu ekzitonların genellikle hayat süreleri çok kısa olup, bu kısa sürede birleşme neticesinde ışıma piki oluşturulur.

2.2.2.3. Asal Olmayan Işıma

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

2.2.2.4. Fotoışımaya Deney Düzenesi

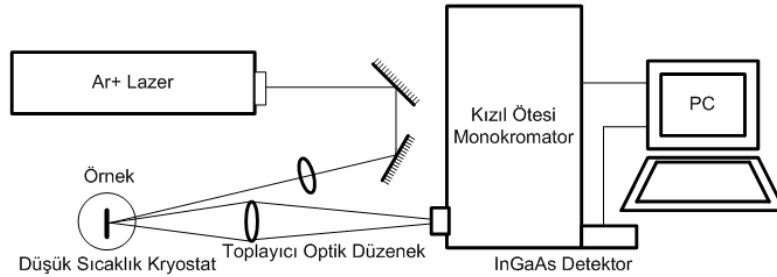
Raman ve fotoışımaya deneyleri aynı deney düzenekleri ile yapılmış olup bağlı buldukları bilgisayar programları ve inceledikleri optik aralık ile birbirlerinden ayrılmaktadırlar.

2.2.2.5. Kızıl Ötesi Fotoışımaya

Kızıl ötesi ışımaya 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. Deneylerimizde Ar lazerinin 488 ve 514,5 nm olmak üzere iki farklı dalga boyu ve lazer şiddeti olarak 300 mW seçildi. He-Ne lazerinde dalga boyu ve güç sabittir.

Deney, Şekil 2.6. 'da gösterildiği üzere lazer kaynağından çıkan monokromatik ışınların band 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 içerisinde örnek üzerine düşürülmektedir. Daha sonra örnek üzerinden yayınlanan ışığa yine mercekler vasıtasıyla spektrometrenin giriş penceresi üzerine düşürülmüştür. Spektrometre kullanılan lazer ışınının dalga boyuna ayarlanılarak istenilen dalga boyundaki ışımaya şiddeti InGaAs fotodiyot dedektör yardımı ile gözlemlenmeye çalışıldı. Dedektör tarafından algılanan ışımaya gürültü seviyesindeki sinyalleri saptamak için yükseltici üzerine gönderildi. Tekrar HP marka bir multimetre üzerinden dedektörden gelen akımlar bilgisayar üzerine aktararak, gürültülerden ayıklanan ışımaya referans sinyalle kıyaslanması da yapıldıktan sonra spektrum bilgisayar ortamında görüntülendi.



Şekil 2.6. Kızıl ötesi Fotoışım Düzenegi.

2.2.2.5.1. Monokromatör

Kızıl ötesi Fotoışım deneyleri için, 50 cm odaksal uzunluğa sahip CVI Digikrom 240 marka Czerny-Turney düzenegine sahip monokromatör ve sinyalleri toplamak için InGaAs diyot dedektör kullanıldı. Monokromatör bünyesinde 300-900 nm, 600-1500 nm ve 900-3000 nm dalga boyu aralıklarında çalışabilen 3 tane farklı kırınım ızgarasına sahiptir.

Monokromatör çözünürlüğü odak uzunluğu, yarık genişliği, ızgara üzerindeki çizgilerin yoğunluğuna göre değişmektedir. Kullanmış olduğumuz Digikrom 240 monokromatör için spektral çözünürlük, 10 mikron yarık genişliği ve ızgara üzerindeki çizgilerin yoğunluğu 1200 çizgi/mm olmak üzere 0.01 nanometredir. Monokromatörü kontrol edebilmek için GPIB portu üzerinden Labview programı kullanılmaktadır.

2.3. Kuantum Hapis Etkisi

Kuantum hapsi kısaca, kristal içerisindeki taşıyıcıların enerji seviyelerindeki değişimi açıklamaya çalışılan bir model olarak da açıklanabilir. Bu değişim çözümü basit kuantum mekanik problem (kutu içerisindeki parçacık problemi) ile aranır, etkin kütle yaklaşımını da kullanarak, m_e etkin kütesine sahip elektron ile m_h etkin kütesine sahip deyiğin çiftini bir boyutlu sonsuz potansiyel kuyusu içerisinde hapsedilmiş gibi düşünürsek, çözüm zamandan bağımsız Schrödinger denkleminde, potansiyel kuyusunun eninin karesi ile yasaklı enerji seviyeleri arasında ters orantılı bir bağıntı oluşturacaktır. Bu da taban enerji seviyesinin arttığı durumlarda potansiyel kuyusunun genişliğinin azalması ile sonuçlanacağı sonucunu doğurmaktadır. Bu analizleri kullanarak, iletkenlik bandındaki elektronlar ile değerlik bandındaki deşikler için:

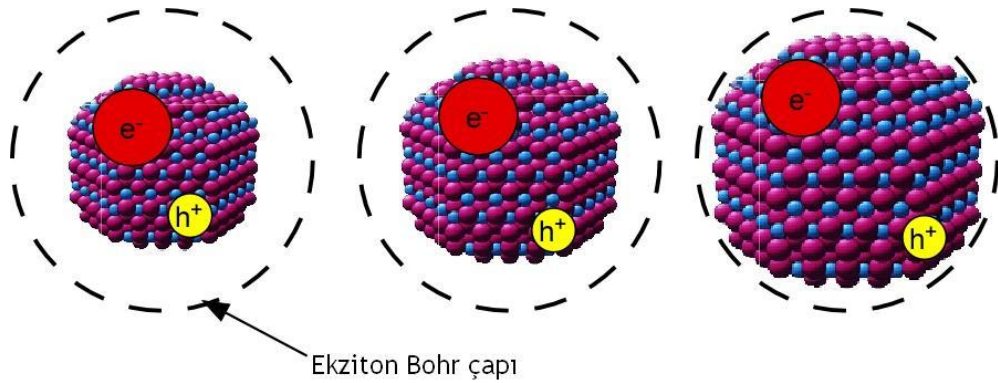
$$E_c = \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e a^2} \quad (2.15)$$

$$E_v = -\frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h} - \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_h a^2} \quad (2.16)$$

yazılabilir. E_g enerji aralığı, $\hbar k$ kristal momentumu a ise potansiyel kuyusunun momentumudur. 1 ve 2. denklemler birleştirilirse hapsedilen enerji aralığı:

$$E_g^{Hapsedilen} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2a^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \quad (2.17)$$

olacaktır. Enerji aralığı kuvantum hapsi artırıldığında band aralığı enerjisi de artmış olacaktır.



Şekil 2.7. Ekziton Bohr yarıçapı ile nanokristal büyüklüğünün kıyaslanması

Kuvantum hapis etkisiyle kristal boyutunun fonksiyonu olarak grup IV elementlerinin band yapıları ile oynamak optik ve elektronik özelliklerinde büyük değişikliklere sebep olmaktadır.

Bu konuyla ilgili olarak, Si ve Ge nanokristaller için nanokristal çapı optik band aralığının bugüne kadar yapılmış birbirinden bağımsız teorik yaklaşımlar ile birlikte gösterimi Şekil 2.8. 'de görülmektedir⁽⁵⁰⁾.

Ge nanokristalinde kuvantum hapis etkisi görüldüğü üzere Si nanokristallerden daha yoğun bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Bu ise Ge kristallerin atomik Bohr çapının Si nanokristallerinden daha büyük olmasından dolayı formülden de anlaşılacağı üzere Ge kristali Si kristaline

nazaran daha büyük çaplarda daha fazla ayarlanılabilir band aralığı enerjisi sunmaktadır. Küçük nanokristallerin deneysel olarak daha zor kontrol edilebileceği göz önüne alınırsa Ge nanokristali Si kristaline karşın daha tercih edilebilir bir konuma getirmektedir.

2.4. Etkin Kütle Yaklaşımı

Etkin kütle yaklaşımı kısaca 3 limit çerçevesi içerisinde gerçekleşmektedir.

2.4.1. Zayıf Hapis Limiti

Zayıf hapis limiti, kuvantum noktası yarıçapının, r , küçük olduğu, fakat ekziton Bohr yarıçapından, r_B , birkaç kat daha büyük olduğu duruma karşılık gelir. Bu rejimde ekziton, M kütlesine sahip tek fiziksel varlık olarak, küresel kutuya hapsedilmiş ve ekzitonun kütle merkez hareketi kuantize(hapis) olmuştur. Bu limitte baskın enerji Coulomb terimidir. Bu durumda en düşük enerji seviyesi, enerjisi hapsedilme nedeniyle daha yüksek enerjilere kaymış ekziton seviyesidir. Zemin-seviyesi ekzitonunun kayma enerjisi, ΔE , yaklaşık olarak aşağıdaki gibidir⁽⁵¹⁾.

$$\Delta E \approx \frac{\hbar^2 \pi^2}{2MR^2} \quad (2.18)$$

2.4.2. Orta Seviye Hapis Limiti

Deşiklerin Etkin kütlelerinin elektronların etkin kütlelerinden büyük

olduğu duruma karşılık gelmektedir. ($m_e/m_h \ll 1$)

$$a_e = \frac{\epsilon_1 \hbar^2}{m_e e^2}, \quad (2.21)$$

$$a_h = \frac{\epsilon_1 \hbar^2}{m_h e^2}, \quad (2.20)$$

formüllerinden ara seviye hapis limitinin etkisi için $a_h < R < a_e$ sonucuna varılır.

2.4.3. Güçlü Hapis Limiti

Bu rejim $r \ll r_B$ durumuna karşılık gelmektedir. Bu durum, hapsedilmiş elektronun ve deşğin hidrojen benzeri ekzitona karşılık gelen hiçbir bağ seviyesine sahip olmadıklarını söylemektedir. Elektronlar ve deşikler hapsedilmiş bağımsız parçacıklar olarak düşünülebilir. Bu nedenle, Coulomb terimi göz ardı edilebilir ve birbirinden bağımsız olarak elektronun ve boşluğun boyut kuantizasyonu baskın faktör olarak düşünülebilir. Bu durumda kristal boyutunun bir fonksiyonu olarak enerjideki kayma şu şekilde açıklanabilir⁽⁵¹⁾.

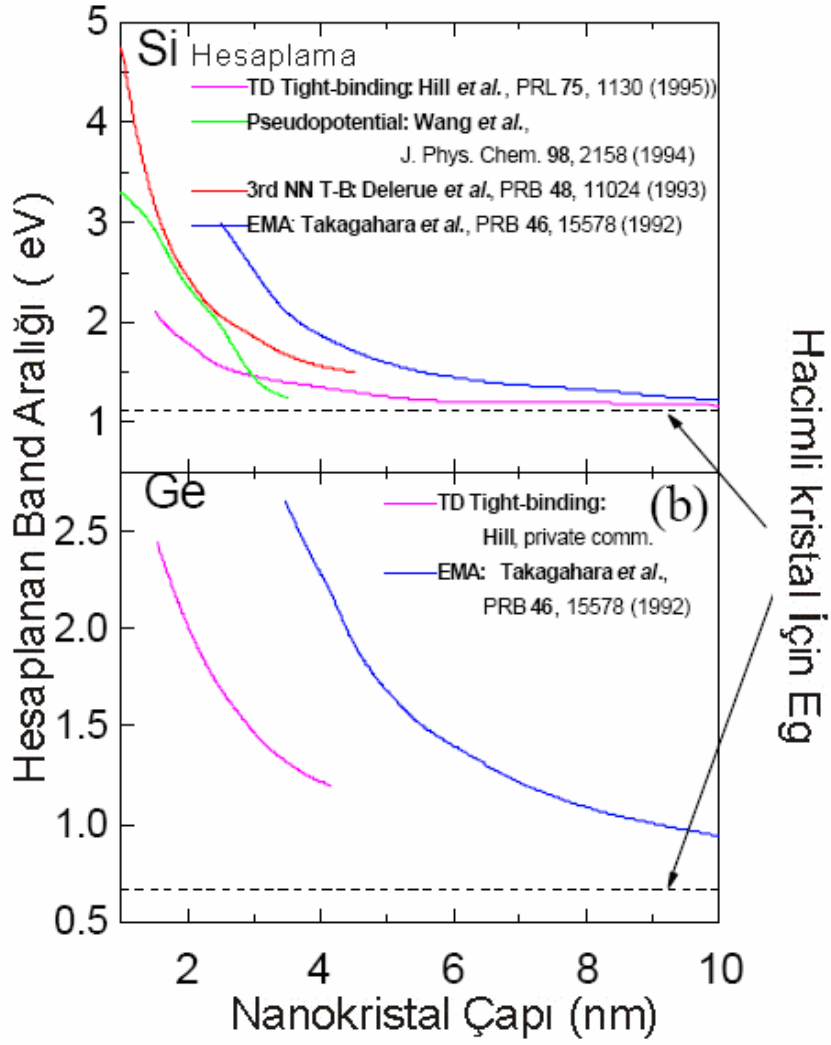
$$\Delta E \approx \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} \quad (2.22)$$

Burada ekziton kütlesi, M , indirgenmiş ekziton kütlesi μ ile yer değiştirmiştir. μ aşığıdaki gibi ifade edilmektedir.

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \quad (2.23)$$

Sonuç olarak, etkin kütle yaklaşımı, nanokristallerin elektronik

özelliklerini, kristal-benzeri davranıştan öbek-benzeri 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. Kuantum boyut etkisi ile ilgili bir fikir verebilmek için, Ge ve Si yarıiletken malzemelerinin boyuta bağlı band aralıkları Şekil 2.8. 'de gösterilmiştir. Bu şekilde görüldüğü gibi kuantumsal hapis, başlangıç soğurulma dalga boyunda, azalan kristal boyutuyla birlikte, yavaş bir maviye kaymaya neden olmaktadır. Aynı boyut aralığında, Ge 'un ekziton Bohr yarıçapının Si 'dan daha büyük olması sebebiyle, 2 nanometreden az yarıçapa sahip parçacıklar için etkin kütle yaklaşımının geçerliliği tartışılır hale gelirken, 20 nanometreyi aşan kristal yarıçaplarının başlangıç soğurulma dalga boyları ham kristalininkine karşılık gelir⁽¹⁰⁾.



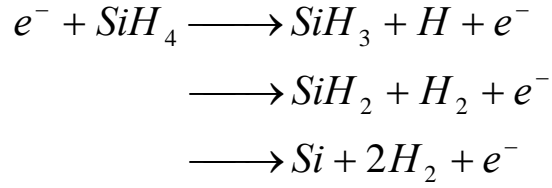
Şekil 2.8. (a) Si (b) Ge nanokristallerinin band aralığı enerjileri ile çapları arasındaki teorik yaklaşımlar⁽⁹⁾.

2.5. Plazma ile 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 SiH_4 , GeH_4 , N_2O gibi gerekli bulunan gazları bileşenlerine ayırır ve alttaş üzerinde ince bir film tabakası halinde kaplanmasını sağlar. Başlangıç olarak bu teknikte tabakalar arasına uygulanan elektrik alan ortamda bulunan gazların kinetik enerjilerinin artmasına ve bu sayede gaz ortamından ayrılan bazı gaz moleküllerin iyonize olmasına sebep olur ve iyonize olmuş moleküllerin birbirleri arasında etkileşimleri sonucunda reaksiyon başlatılır. İşlem devam ederken ortamda yeni elektronlar üretilmesi durmaz ve bu oluşum plazmanın oluşumu ile sonuçlanır.

Reaksiyonu Silan gazı için şekillendirecek olursak;



Çizelge 2.4 SiH₄ gazının bileşenlerine ayrılmasının gösterimi

Eğer büyütme sırasındaki ortam basıncı 0.1 Torr civarında ise elektronların ve moleküllerin alabilecekleri ortalama serbest yol artacağından çarpışmaların sayısı azalacaktır. Bu azalma gaz moleküllerin iyonizasyon oranının da azalmasını yol açacaktır. Diğer bir taraftan basınç 5 Torr ya da daha fazla seçilirse moleküllerin çarpışma oranları artacak ve plazma yeniden kararsız bir değişime maruz kalacaktır. İki olası durumda da büyütülecek tabakaların kalitesi, pürüzlülüğü istenilen kalınlık ya da düzene sahip olmayacaktır. Bu yüzden yapmış olduğumuz deneylerde PECVD reaktör basıncını sabit 1 Torr basınç altında tuttuk. Bununla birlikte literatürde oluşturma sırasında ortamda bulunan basınç değiştirilerek belirli limitler içerisinde oluşturulan filmler içerisindeki nanokristal yapıların üzerinde oluşan farklı etkiler ile ilgili çalışmalar bulmak mümkün olmaktadır.

Plazma elektronların, iyonların radikallerin (çiftlenmemiş elektronlu atom veya moleküller) birbirleri arasında etkileşmeleri sağlamak açısından kullanılan etkili bir kimyasal ortamdır. Özellikle 1970 'lerden sonra, RF yardımı ile plazma oluşturma sıklıkla kullanılmaya başlanmış olup, bu yöntemle yüksek teknoloji gereksinimi duyulan özellikle büyük boyutlu elektronik devrelerde, ince film üretimi ve inceltme yöntemlerinde çoğunlukla kullanılmaktadır. RF, diğer plazma türlerinden büyük boyutlarda uygulanabilir olması sebebiyle öne çıkarmaktadır⁽⁵²⁾.

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

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

$$R = r_0 e^{-(e_a / k_B T)} \text{ (düşük sıcaklık)} \quad (2.24)$$

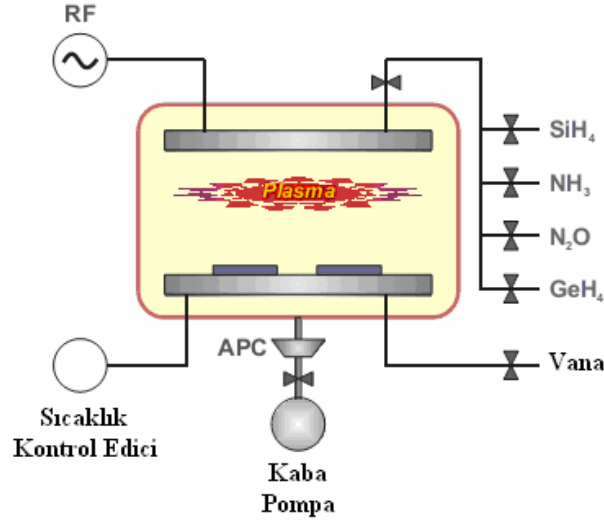
Burada R süreç hızı, r_0 frekans faktörü, e_a aktivasyon enerjisidir. Bu formüle göre sıcaklık arttıkça yüzey reaksiyon hızı da artmaktadır. Sıcaklık çok artarsa yüzey reaksiyon hızı o kadar artar ki yüzeye taşınan reaktan gaz miktarı reaksiyonu karşılamaya yetmemeye başlar. Bu durumda depolama hızı, 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⁽⁵³⁾.

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

$$D \approx T^{1.5-2} \text{ (yüksek sıcaklık)} \quad (2.25)$$

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



Şekil 2.9. PECVD iç Şeması

2.6. 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 duyarlar. 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 oluştururlar. 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⁽⁵⁴⁾ ve C. Wagner⁽⁵⁵⁾ tarafından modellenmiş olup G. W. Greenwood⁽⁵⁶⁾ tarafından geliştirilmiştir. Günümüzde bu teori, yalıtkan matrisler içinde oluşturulan nanokristallere de uygulanabilmektedir⁽⁵⁷⁾.

2.6.1. Klasik Çekirdeklenme Teorisi

Bu teori 1925 yılında Volmer ve Weber 'in⁽⁵⁸⁾ görüşleri üzerine oluşturulmuştur. Bir çekirdek oluşumu sırasında var olan Gibbs serbest enerjisindeki değişiklik, ΔG , ham ve yüzey terimlerin toplamına eşittir⁽⁵⁹⁾. Bu durumda bir çekirdek oluşturmak için gerekli serbest enerji değişimi:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi.r^3.\Delta G_B + 4.\pi.r^2.\gamma \quad (2.26)$$

olarak gösterilir. Burada, yüzey serbest enerjisi basitçe yüzey gerilimi, γ , ΔG 'de ham serbest enerji değişimidir. Reaksiyonun serbest enerji değişimi negatif ise, çekirdeklenme olayı tercih edilir. Bir çekirdeğin r^* değerinden daha fazla büyümesi serbest enerjiyi düşürür. Bu yüzden, r^* kritik bir yarıçaptır ve

$$r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta G_B} \quad (2.27)$$

olarak bulunabilir. Bu durumda kritik boyuttaki bir çekirdeği oluşturmak için gerekli serbest enerji değişimi ΔG^* , r^* 'nin Denklem 2.26 ile yerleştirilmesiyle,

$$\Delta G^* = \frac{-16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_B)^2} \quad (2.28)$$

olarak bulunur.

2.6.2. Ostwald Topaklanması

Ostwald topaklanması, büyük kristallerin küçük kristallere oranla enerjik olarak daha çok tercih edilmesinden dolayı kendiliğinden gelişen bir olaydır. Birçok küçük kristalin oluşumu kinetik olarak tercih edilirken (küçük parçacıklar daha kolay çekirdek oluşturabilirler), daha büyük olanlar termodinamik olarak tercih edilirler. Bu yüzden, kinetik açıdan, birçok küçük kristal oluşumu daha kolaydır. Fakat küçük kristallerin yüzey alanının hacmine oranı büyüklerinkine göre daha fazladır. Yüzeydeki moleküller, içerde iyi bir şekilde düzenlenmiş ve paketlenmiş olanlardan enerji bakımından daha az kararlıdır. Büyük kristaller, daha büyük hacim yüzey alanı oranıyla daha düşük bir enerji seviyesi sunarlar. Küçük kristaller sahip oldukları enerjilerini azaltmak isteyeceklerdir. Böylece, küçük kristaller büyük kristallere dönüşerek (büyük kristaller tarafından yutulularak) daha düşük bir enerji seviyesine ulaşacaklardır.

Gelişimin ilk safhalarından sonra, gelişim durmaz, daha küçük gruplar sistem tarafından yüzey potansiyelini indirmek amacıyla daha büyük olanlara dönüştürülür. Sonuç olarak, gruplaşma evresi hacim oranı sabit kalır. Bir parçacığın atom kayıp hızı, ya parçacık-matris arayüzünden transfer hızı ya da parçacıktan matrise doğru bir difüzyon tarafından kontrol edilir. Bu durumların her ikisi de Lifshitz-Wagner teorisine dahildir. Deneysel araştırmalardan⁽⁵⁷⁾, uyumlu öbeklerin gelişiminin difüzyon kontrollü olduğu anlaşılmıştır.

Lifshitz-Wagner teorisi, istatistiksel bir analiz yaparak farklı bir yaklaşım ortaya çıkarmaktadır. Bu teori değişik boyuttaki parçacıkların sistemde var

olduklarını göz önünde bulundurmaktadır. Bu teori “yarı-kararlı-durum (quasi-steady-state)” parçacık büyüklük dağılımına, orijinal büyüklük dağılımından bağımsız olarak ulaşıldığını öne sürmektedir.

2.7. SiO_x Matris İçerisinde Oluşan Ge Nanokristaller

Silisyum oksit içerisine yerleştirilen nanokristaller son on yıldır göstermiş oldukları üstün optik⁽⁶⁰⁾ ve elektriksel özelliklerinden⁽⁶¹⁾ dolayı yoğun ilgi toplamaktadırlar. Silisyum oksit filmler ısı oksidasyon, elektroliz, vakum depolama, plazma oksidasyon teknikleri ya da PECVD tekniği ile büyütebilmektedirler. Bu tekniklerin yanı sıra silisyum oksit içerisindeki Ge nanokristaller Si_xGe_{1-x}O₂ ile Hidrojenin (H₂) reaksiyonu⁽⁶²⁾, ve Si_xGe_{1-x} alaşımının oksidasyonu ile oluşturulabilir.

Bellek uygulamalarında SiO₂ ile nanokristaller arasındaki tünel oksit kalınlığının ve bu bölgedeki kristallerin boyutlarının, yoğunluklarının kontrol altında tutulması çok önemli bir olgudur.

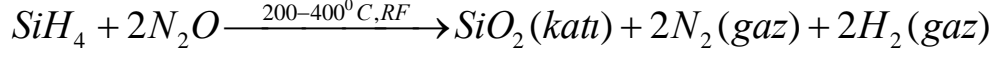
2.7.1. SiO_x: Ge Büyütme Şartları

SiO_x filmleri büyütmek için PECVD tekniğini kullanıldı. Oluşturulan filmler ile ilgili büyütmeye değişkenleri Çizelge 2.5. 'de verilmiştir.

GeH ₄ (sccm)	SiH ₄ (sccm)	NH ₃ (sccm)
90	185	45
120	185	45

Çizelge 2.5. SiO_x film büyütmeye gaz akış oranları

PECVD tekniğinde SiO_x tabakası, ortamda bulunan SiH₄ ve N₂O gazlarının sıcaklık ve plazma ve radyo frekanslarının etkisiyle etkileşime girmeleri sonucu oluşmaktadır⁽⁶³⁾.



Çizelge 2.6 SiO_x film büyütme sırasında ortamdaki gazların etkileşme diyagramı

PECVD tekniğiyle üretilen filmler parçalara ayrılmış ve aynı tabaka üzerinden kesilen parçalar N₂ ortamında 600 ile 1200 °C arasında değişen sıcaklık ve 15 ile 240 dakika arasında sürelerde azot fırını içerisinde tavlantı yapılmıştır. Bu filmlerin kalınlıkları büyütme süresine bağlı olarak 0.125 µm ile yaklaşık 0,5 µm arasında değişmektedirler.

2.8. SiN_x Matris İçerisinde Oluşan Ge Nanokristaller

Silisyum nitrat bileşiği yüksek yoğunluğa yüksek erime sıcaklığına düşük strese ve güçlü dirence sahip olması nedeniyle yoğun bir ilgi toplamaktadır. Yüksek dielektrik sabiti, büyük elektronik aralığı, yüksek enerji aralığına (kirlilik difüzyonu) sahip bulunmaktadır. Bu özellikleri LED uygulamalarında mikroelektronik cihazlarda ince film transistörlerde (TFT) geçit yalıtkanı olarak⁽¹⁵⁾, kalıcı hafızalarda yük saklama ortamlarında⁽¹⁴⁾ kullanılabilir. Bu ve buna benzer uygulamalarda kullanılmasına rağmen yine de SiN_x 'in makroskobik ve mikroskobik boyutlarda tam anlamıyla doğasını anlamada eksiklikler bulunmaktadır.

Silisyum nitrat üretmek için birçok yol kullanılabilir; çöktürme,

kimyasal buhar depolama ve plazma (glow-discharge). Oluşturulan filmin özellikleri ve filmin kalitesi tamamıyla oluşturulduğu ortama bağlıdır, oluşturulan ortamın şartları ile istenilen kalitede ve özelliğe sahip film üretmek mümkün olmaktadır.

Bununla birlikte tümleşik devrelerde (IC) gerekli olan boyutların küçülme gereksinimi yüksek kalitede filmlerin oluşturulmasına gün geçtikçe daha fazla ihtiyaç duyulmasına sebep olmaktadır. Bu açıdan malzemenin istenilen özellikte, değişen üretim şartlarında gösterdiği optik ve elektronik özelliklerini belirlemek istenilen koşullarda film oluşmasının mümkün olabilmesi açısından önemlidir. Günümüzün hızlı bellek teknolojisinde geline nokta da, 80 nanometrelik transistörlerin yapımını mümkün kılacak teknolojiye sahip bulunmaktayız, ancak yapılan çalışmalar geleneksel bellek teknolojisinin limitlerine yaklaşıldığını göstermektedir. Yapılan çalışmalarda alternatif olarak denenen yapılardaki yasaklı tuzak seviyelerinin malzemenin malzemeye değiştiği ve bu seviyelerde farklı hapisler limitlerinde bulunduğu bir gerçektir⁽⁶⁴⁾. Silisyum tabanlı ışık yayan diyotların (LED) geleceğin aydınlatma sistemlerinde ve düz panel ekranlarında kullanılabilmesi için yapılan çalışmalarda umut verici sonuçlar gözlemlenmektedir. Bu yapıları ayarlanabilir dalga boyuna sahip, MOS yapılar ile uyumlu ve düşük fiyat seçenekleri ile üretmek mümkün olmaktadır. Bugüne kadar birçok yapı üzerinde farklı dalga boyuna sahip ışımalar gözlemlenmiştir. Kuantum hapis etkisi silisyumu ayarlanabilir dalga boyuna sahip etkili bir ışıcı yapıya etkili olabilir. Bununla birlikte silisyum oksit büyük bir dalga boyuna sahip yalıtkan ve bu onu yüksek çalışma voltajlarına ihtiyaç duyulması gereksinimlerine götürüyor. Silisyum nitrat burada silisyum oksite alternatif bir

element olarak kullanılabilir çünkü silisyum nitrat elektronlar ve deşikler için silisyum oksitten daha düşük bariyer büyüklüğüne sahiptir.

Bugüne kadar silisyum nitrat filmlerin teknolojik ve bilimsel açıdan oluşturulmasına yönelik literatürde birçok çalışma bulmak mümkündür⁽⁶⁵⁾. Silisyum nitrat, silisyum oksit ile karşılaştırılacak olursa silisyum nitratın daha yüksek çalışma sıcaklıklarında ve güçlü elektrik alan altında daha kararlı bir yalıtkan malzeme yapısına sahip bir bileşik olduğu ortaya çıkmaktadır⁽¹¹⁾. Bu özelliği onun güçlü bir yalıtkan olmasının sonucudur. Son olarak yapılan çalışmalarda silisyum nitrat matrislerinin silisyum oksit matris içerisinde oluşturulmuş Si tabanlı gözenekli silisyum ve silisyum bileşenlerine göre daha güçlü optik ve elektriksel özellik gösterdikleri gözlemlenmiştir⁽¹³⁾.

Yapılan çalışmalarda PECVD ile üretilmiş Si nanokristal içeren silisyum nitrat filmlerde Si kristallerin ışınma aralıklarını boyutlarının fonksiyonu olarak 1.38 ile 3.02 eV arasında ayarlayabildiklerini rapor etmişlerdir. Oluşturulan bu yapı ile birlikte kuvantum verimini % 1.6 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu değer LED yapısı için yüksek sayılabacak bir rakam olup ve ileride yapılacak olan çalışmalara ışık tutacak niteliktedir.

Yapılan ölçümlerde, sonuçların kuvantum hapis etkisi ile ilişkili olduğu ve literatürdeki denklemler ile uyumlu olduğunu gözlemlenmiştir.

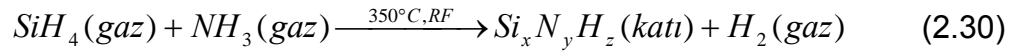
$$E(\text{eV}) = 1.16 + 11.8/d^2 \quad (2.29)$$

Bildiğimiz kadarı ile SiNx matris içerisinde Ge nanokristal elde etme çalışmaları ilk olarak X. X. Qu ve çalışma grubu⁽⁶⁶⁾ tarafından başlatılmıştır. X. X. Qu PECVD yöntemi ile elde ettiği Ge nanokristallerden FTIR spektroskopisi yardımı ile Ge-N, Si-Si, Si-N ve Si-Ge salınımlarına ait

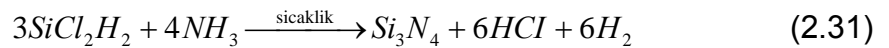
bandlara rastlamıştır. Zayıf bir oranda ise Ge-Ge bağlarını gözlemlemiştir. Daha sonra yapılan çalışmalar ise yine aynı grup tarafından⁽⁶⁷⁾ X-ışınları çalışmalarını kapsamaktadır. Bu çalışmada ise Ge nanokristaller fırınlanmış ve fırınlanmamış (as – grown) olarak iki aşamada incelenmiştir.

2.8.1. SiN_x : Ge Büyütme Şartları

A-SiN_x filmler NH₃/SiH₄ veya N₂/SiH₄ gaz akış oranları değiştirilerek hazırlanabilir. Hazırlanan filmlerin atomik konsantrasyonu (x) büyütme yöntemine, büyütme sıcaklığına SiH₄, NH₃ veya N₂ gazlarının akış oranına ve kullanılan sistemin RF gücüne bağlıdır.



Silisyum nitrat büyütme için en çok kullanılan iki method LPCVD ve PECVD yöntemleridir. Geçit yalıtkanı ya da maske olarak kullanılacak filmler 700 – 800 °C sıcaklıkta LPCVD reaktörlerinde oluşturulurken, ayırıcı tabaka amacıyla kullanılacak filmler, alüminyum gibi düşük erime sıcaklığına sahip metalleri etkilememesi için PECVD reaktörlerde üretilmektedirler. LPCVD reaktörlerde ise silisyum nitrat diklorasilan ve amonyak kullanılarak oluşturulur.



SiN_x büyütülürken ortamda bulunan GeH₄ gazının varlığı yapı içerisine Ge atomlarının depolanması ile sonuçlanmaktadır.

GeH₄ (sccm)	SiH₄(sccm)	NH₃(sccm)
90	185	45
120	185	45

Çizelge 2.7. SiN_x film büyütme gaz akış oranları

2.9. Tavlama Fırını

PECVD tekniği ile Si alttaş üzerine büyütülen Si₃N₄ ya da SiO₂ filmler içerisinde GeH₄, SiH₄ 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 (SiO₂ ve Si₃N₄ 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 olup bu yöntemlerin birbirleri arasında artı ve eksi etkilere sahip buldukları bilinmektedir. Örneğin lazer yardımı ile tavlama esnasında ortaya çıkan etkilerden bir tanesi tüm bir tabakanın fırınlanması için gerekli sürenin ya da imkanın kısıtlı olması, lazer ışını tüm bir tabaka üzerine değil sadece kısıtlı bir alana odaklayabilme gibi olasılıklar bazen eksi olarak gözüke de bütün bir tabaka üzerindeki sadece kısıtlı bir bölgede kristalleşmenin istenildiği uygulama ihtiyaçlarında artı bir özellik olarak kullanılmaktadır. Bugüne kadar kristal yapılar elde etmek için başvurulan yöntemlerin başında ısı tavlama öne çıkmaktadır.

Fırınlama aşamasında örnekler N₂, O₂, Ar, H₂ gibi soy gazlar ya da vakum

ortamında tutulabilirler. Bununla birlikte yarıiletken nanokristallerin oluşumunun değişik fırınlama ortamları ile bağlantılı olduğu bilinen bir gerçektir. Örneğin, SiO₂ matris içerisindeki kırılmış, kopuk bağ yapılarının H₂ ortamında fırınlanmış örneklerde SiO₂ içerisindeki nanokristaller ve matris arasındaki yüzeyde mevcut olan bağları onarıcı bir etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir⁽⁶⁸⁾. 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 N₂ atmosferi altında fırınlama iyi bir yoldur. Ancak bazı durumlarda N₂ ortamında fırınlama, Si₃N₄ 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 GeH₄ gaz oranları için değişken sıcaklıklarda Ge nanokristali oluşumuna rastlanmış, ancak germanyum kristalinin erime sıcaklığının üstü ve bu bölgeye yakın sıcaklıklarda oluşan etkiler sebebiyle Si₃N₄ içerisinde, Ge nanoyapıları elde etmek için tavlamaları 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

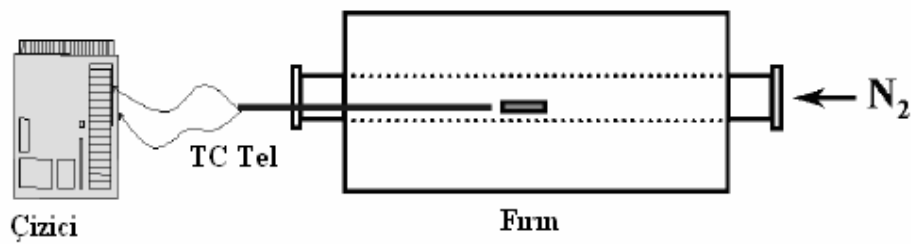
nanokristallerin aynı sıcaklıkta oluşması gözlenebilmektedir. Bu durum, fırınlama süresini de etkilemektedir. Örneğin, hacimli Ge ve Si sırasıyla, 938 ve 1414 °C erime sıcaklığına sahiptir. Ge için bu değerlerin üstünde olan fırınlama sıcaklıkları matris içerisindeki Ge ve Si atomlarının hareket yeteneklerini artırmaktadır. Hacimli germanyuma göre nispeten yüksek olan erime sıcaklığıyla silisyum yüksek sıcaklıklarda fırınladığında 900 °C üstü sıcaklıklarda SiGe alaşımının oluşmaya başlaması gözlenebilmektedir.

2.9.1. Deneysel düzenek

Tavlama fırını olarak 2 farklı özellikte fırın kullanılmıştır.

2.9.1.1. Azot Fırını

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

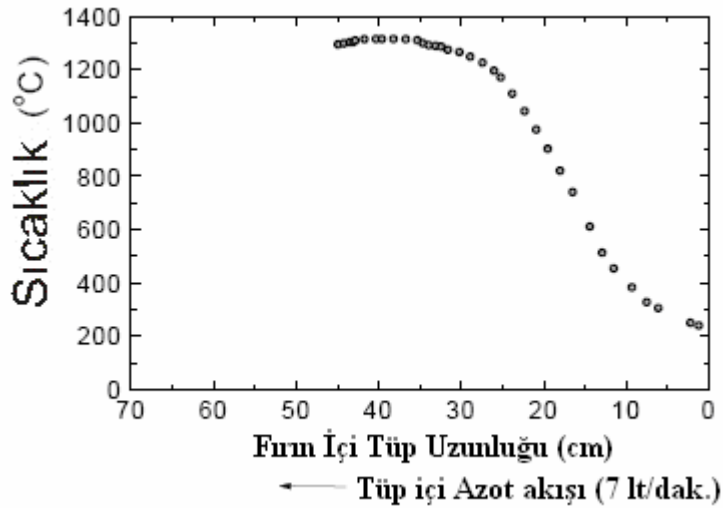


Şekil 2.10 Azot Fırını

Azot gazı akış oranı 7 dak/lt olarak seçilmiştir. SiO_x: Ge örnekler bu fırın vasıtasıyla tavllanmışlardır. Örnekler fırın içerisine kuvars botlar vasıtası

ile yerleştirilmektedirler.

Tavlama esnasında fırın üzerinden okunan değer ile fırın içi sıcaklığını karşılaştırmak amacı ile Kromel (yaklaşık % 10 krom ile nikel alaşımıdır. K tip termočiftlerde alümel ile birlikte kullanılır) ve Alümel (kromel ile birlikte K tipi termočiftlerde kullanılmaktadır. % 5 alüminyum, mangan ve Silisyum 'dan oluşmaktadır) tel termočift kullanıldı ve okunan akım değeri sayısal bir monitör vasıtasıyla saptandı. Böylelikle fırının uygun değerdeki sıcaklık noktası tespit edilerek tavlama sıcaklığının yapılan bütün tavlama için sabit olması sağlandı.

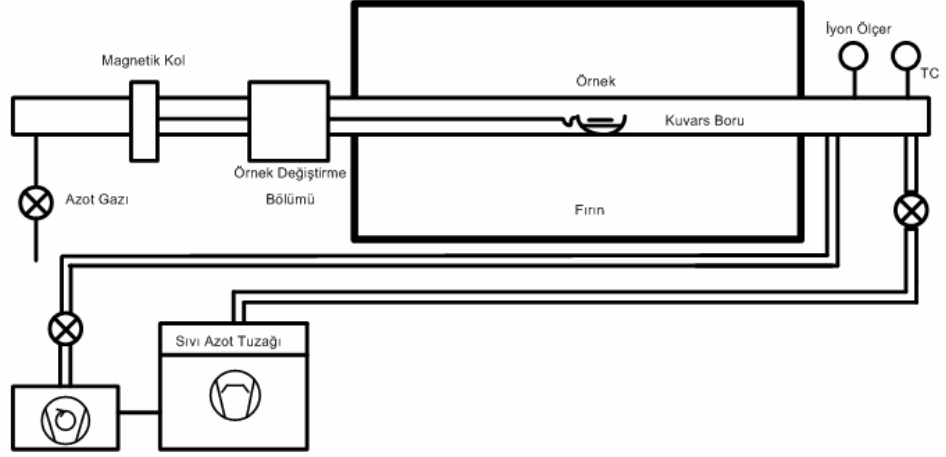


Şekil 2.11. Fırın 1350 °C sıcaklığa ayarlandıktan sonra alınan sıcaklık grafiği.

2.9.1.2. 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

alümina borunun içerisinde 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. Vakum Fırını iç Şeması

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

3.1.Giriş

Bu bölümde SiO_x ve SiN_x amorf matris içerisindeki Ge kristal yapıların hangi koşullar altında elde edildiği veya edilebileceğine ait Raman ve fotoışım teknikleri kullanılarak alınmış veriler sunulmuştur. Çalışmada, hedeflenen ilk başta farklı matrisler içerisinde Ge nanokristalin oluşumunu anlamak daha sonra bu matrisler içerisindeki Ge nanokristallerin hareket kabiliyetlerini, oluşturdukları bağ ve yapıları karakterize etmeye çalışmaktır.

3.2. SiO_x : Ge Filmler

3.2.1. Raman Sonuçları

Ge nanoyapılar, PECVD tekniğiyle, amorf SiO_x matris içerisinde belirli koşullar altında oluşturulabilmektedir. Bu koşullardan bir tanesi de büyütme sırasında ortamda bulunan gazların akış oranlarıdır. Deneme-yanılma yoluyla yapmış olduğumuz deneylerde, belirli gaz akış oranının altında kristalleşme gözlenememiştir. Çizelge 3.1. 'de PECVD tekniğiyle büyütülmüş olan filmlerin, GeH_4 gazının akış oranları yer almaktadır. Daha sonra ayrıntılı olarak anlatılacak olan tavlama süresi ve sıcaklığının fonksiyonu olarak 90 ve 120 sccm GeH_4 gaz akış oranları kullanılarak kristal yapı elde etmek mümkün olmakla birlikte Şekil 3.1. 'de Raman spektrumları görünen örneklerden yüksek sıcaklıklarda tavlama yapılmasına rağmen kristal Ge yapıları Raman saçılması ile gözlemek mümkün olmamıştır. PECVD

teknğinde ortamda bulunan GeH₄ gaz oranı, yapı içerisindeki Ge kristallerin yoğunluğu ile de bağımlı olup yüksek akış oranları kullanılarak yapılan büyütmelemlerde tavlama işleminden sonra yüksek sayıda ve büyüklükte Ge nanokristal oluşmuştur.

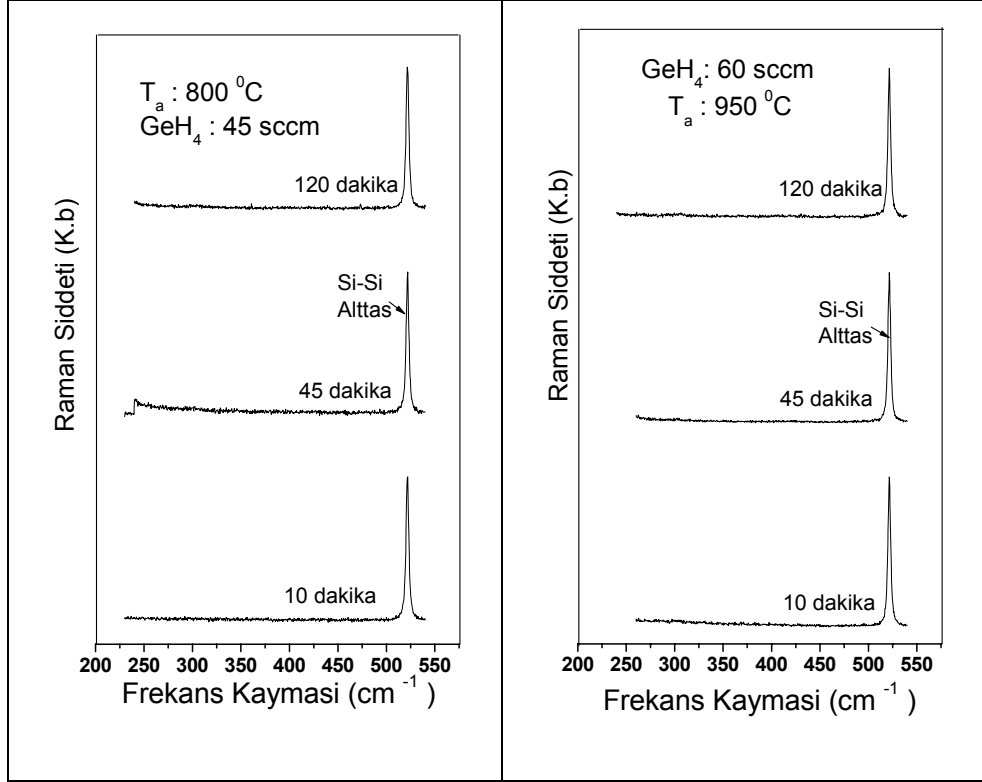
Gaz akış Parametreleri		
GeH₄(sccm)	SiH₄(sccm)	N₂O(sccm)
120	180	225
90	180	225
60	180	225
45	180	225

Çizelge 3.1 Silisyum alttaş üzerinde oksit matris içerisinde oluşturulmuş Ge nanokristallerin gaz akış parametreleri.

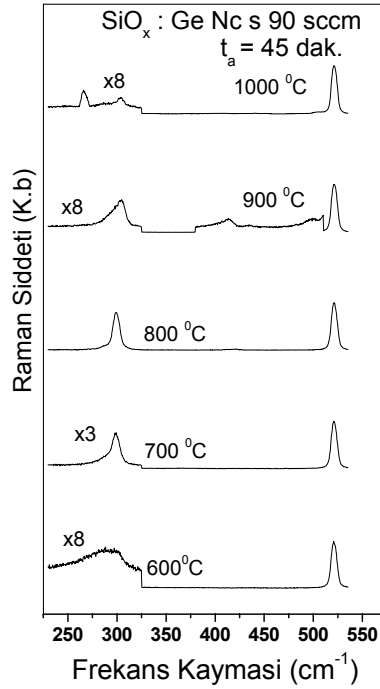
Çalışmalarımızda büyütme sırasında ortamda bulunan GeH₄ gazı, plazma tekniği ve sıcaklığın etkisiyle Çizelge 2.4. 'de SiH₄ gazının bileşenlerine ayrılmasına benzer şekilde H iyonlarından ayrılır ve toplam reaksiyon germanyumun amorf şekilde katı matris içerisine katılması ile sonuçlanmaktadır. Şekil 3.1 'de 45 ve 60 sccm GeH₄ gazı kullanılarak büyütülmüş olan örneklerden alınan Raman spektrumları görülmektedir. Beklenenin aksine yüksek sıcaklıklara rağmen Ge kristalleşmesi gözlemlenememiştir.

Bununla birlikte 520 cm⁻¹ civarında gözlemlenen oluşum, Si alttaştan kaynaklanmakta olup bütün örneklerde ortak olarak gözlemlenmektedir.

İdeal bir durumda Raman spektroskopisi sonuçlarından beklenen hacimli bir Ge ve Si kristali için optik fonon modu sırasıyla 300 ve 520 cm⁻¹ civarında olmalıdır. Beklenen bu değerlerinin altında ve üstünde gözlemlenen veriler bize malzeme hakkında bilgiler sunmaktadır.

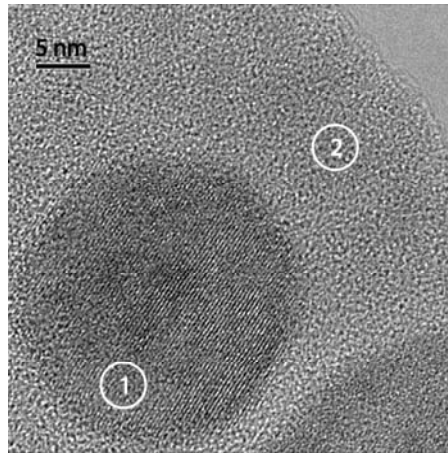


Şekil 3.1. a) 45 sccm ve b) 60 sccm gaz akış oranı kullanılarak oluşturulan SiO_x : Ge filmlerde sabit sıcaklık ve değişen tavlama süreleri için görülen Raman spektroskopisi.



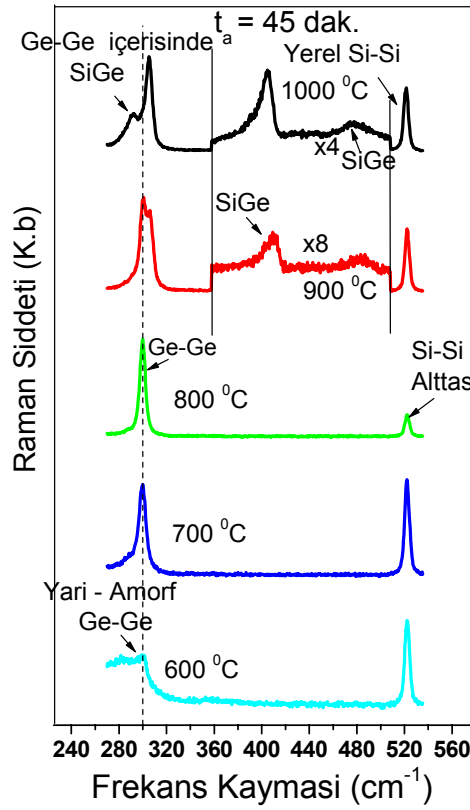
Şekil 3.2 90 sccm gaz akış oranı kullanılarak oluşturulan SiO_x : Ge filmlerde değişen sıcaklık ve sabit tavlama süresinde görülen Raman spektroskopisi.

Şekil 3.2 'de 90 sccm GeH₄ gaz akış oranı kullanılarak oluşturulmuş olan filmlerin sabit süre ve değişen süre tavlamaları için Raman spektroskopisi sonuçları görülmektedir. Yapılan deneyler sonucunda düşük sıcaklıklarda (600 °C) tavlanan örnek üzerinde Ge-Ge kristalleşmesi oluşmaya başlamasının bir göstergesi olarak 285 cm⁻¹ civarında geniş bir pik gözlemlenmiştir. Bu pik yarı-amorf Ge-Ge fonon modlarına ait olup kristalleşmenin başladığının bir göstergesidir. Artan tavlama sıcaklığı ile Ge nanokristalleri oluşmaya başlamakla birlikte sıcaklığın fonksiyonu olarak gözlemlenen pikler üzerinde daralmalar meydana gelmektedir. Bu gözlem, oluşan nanokristallerin boyutları ile ilişkilidir. 900 °C 'de tavlanan örneklerde Ge kristalleşmesinin yanı sıra 400 cm⁻¹ civarında 3. bir oluşum göze çarpmaktadır. Yine artan sıcaklıklarla birlikte 1000 °C 'de alınan Raman sonuçlarında bu oluşum daha da belirginleşmeye başlamış olup Ge atomlarının alttaş olarak seçilen Si atomları ile bir araya gelerek SiGe alaşımı oluşturmalarının bir sonucudur. Burada alaşımlar sıcaklığın etkisiyle ortamda bulunan Ge atomlarının Si alttaş tabakasına doğru taşınması ile oluşmaktadır.



Şekil 3.3 HRTEM yardımıyla görüntülen SiO_x içerisindeki Ge nanokristallerin görüntüsü (1) 25 nm büyüklüğündeki Ge kristal (2) amorf SiO_x matris⁽⁶⁹⁾

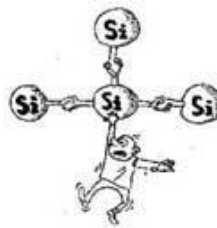
Şekil 3.3 'de çalışmış olduğumuz örneklere benzer koşullarda hazırlanmış olan Ge nanokristallerin HRTEM tarafından elde edilmiş olan fotoğrafları bulunmaktadır. Elde edilen kristal büyüklükleri yaklaşık olarak 25 nm civarında bulunmakta olup örgü uzaklıklarından açıkça görüleceği üzere bu yapıların Ge kristalleri olduğu açıktır. Yüksek sıcaklıklarda yapılan tavlamalarda nanokristal büyüklüğünün artmasının yanı sıra kristaller üzerine olan sıkıştırıcı zor etkisi de artmaktadır. Bu etki, Raman sonuçlarından açıkça gözlenebilmekte olup oluşan kristal yapıların küresel şekilde oluşmasının bir nedeni olarak da gösterilebilir.



Şekil 3.4 120 sccm gaz akış oranı kullanılarak oluşturulan SiO_x: Ge filmlerde değişen sıcaklık ve sabit süre tavlamalarında görülen Raman spektroskopisi.

Şekil 3.4 'de 120 sccm gaz akış oranı kullanılarak büyütülmüş olan

filmlerin yine benzer şekilde değişen süre ve sabit sıcaklık altında yapılan tavlamalarından sonra alınmış olan Raman spektroskopi sonuçları görölmektedir. Meydana gelen oluşumlar Şekil 3.2 'de gösterilen yapıya benzer olmakla birlikte ortamda bulunan GeH_4 gaz akış oranının daha fazla olması sebebiyle burada oluşum daha düşük sıcaklıklarda başlamakla birlikte, yine yüksek sıcaklıklarda oluşan olguların da Ge oranı ile bağlantılı olduğu açıkça görölmektedir. Yüksek sıcaklık tavlamalarında artan kristal boyutu ile birlikte ortamda gözlemlenen, Si-Si optik fonon modundan daha düşük frekanslarda Si-Si modlarından kısmen bağımsız fonon moduna rastlanmıştır. Bu mod için literatürde Si yerel adası⁽⁷⁰⁾ olarak söz edilmektedir ve yapı yüksek sıcaklık ve yüksek sürelerde SiGe bağlarının oluşumuna benzer bir olguyla Si-Si bağlarına bir Ge atomunun bağlanması sonucu oluşmaktadır. Bu modun yüksek sıcaklıklara doğru çıkıldığında daha da belirgin hale gelmesinin ve Si fonon modlarından daha düşük frekanslarda görölme nedeni olarak, hacimli germanyumun ergime sıcaklığının $938\text{ }^\circ\text{C}$ olması ve atomik ağırlığının silisyumdan daha fazla olması nedeniyle oluşan dörütlü (tetrahedral) yapının Si-Si yapısından daha hantal olması gösterilebilir. Bu sebeple de atomik Si-Si bağlarına göre titreşimler daha düşük frekanslarda fonon doğuracaklardır. Eğer bu oluşumu şekillendirirsek aşağıdaki gibi bir yapı ortaya çıkmaktadır.



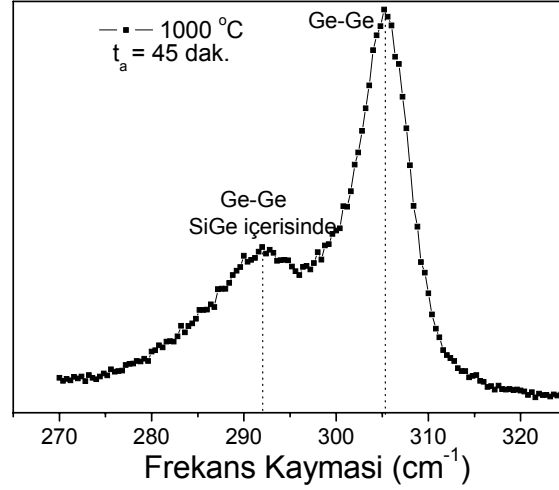
Şekil 3.15 Hantal Yapı

Örnekler üzerine tavlamaadan önce yapılan XPS çalışmalarından GeH₄ gaz akış oranının filmler üzerine olan etkisinin daha somut kanıtları saptanmıştır. XPS sonuçlarına yapılan yaklaşımlar sonucunda elde edilen filmler için kimyasal içerikler Çizelge 3.2 'de gösterilmektedir.

GeH ₄ Akış Oranı (sccm)	Kimyasal İçerikler
30	Si _{1.0} Ge _{0.13} O _{2.2}
60	Si _{1.0} Ge _{0.32} O _{2.8}
90	Si _{1.0} Ge _{0.54} O _{3.4}
120	Si _{1.0} Ge _{0.67} O _{3.6}

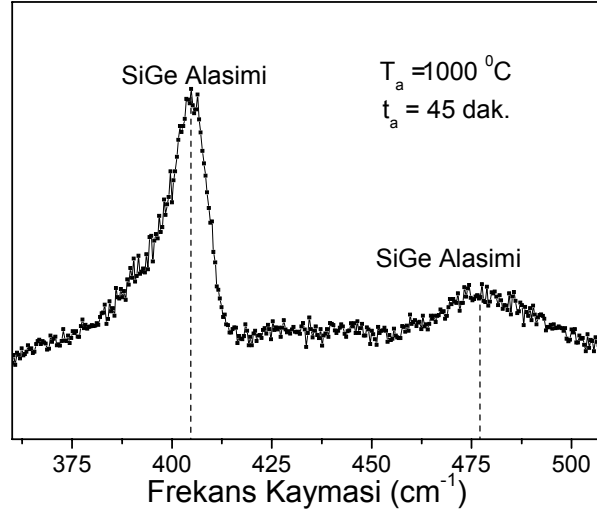
Çizelge 3.2 Farklı akış oranlarında büyütölmüş filmler için XPS konsantrasyon sonuçları.

Bu sonuca göre büyütme sırasında ortamda bulunan GeH₄ miktarı film içerisinde bulunan Ge konsantrasyonu ile doğrudan ilişkilidir. Bununla birlikte farklı gaz akış oranları kullanılarak büyütölen filmlerdeki Ge oranlarının, yüksek gaz akış oranları kullanılarak üretilmiş filmlerde yüksek Ge, düşük GeH₄ gaz akış oranı kullanılarak üretilen filmlerde ise düşük Ge varlığından söz etmek mümkündür. Bu sonuçla 90 ve 120 sccm olarak büyütölen filmler arasında yapılan karşılaştırmalarda 120 sccm filmlerde daha düşük sıcaklıklarda kristalleşme görölməsi beklenmektedir. Raman spektroskopisi sonuçları bu olgu ile uyum içerisinde.



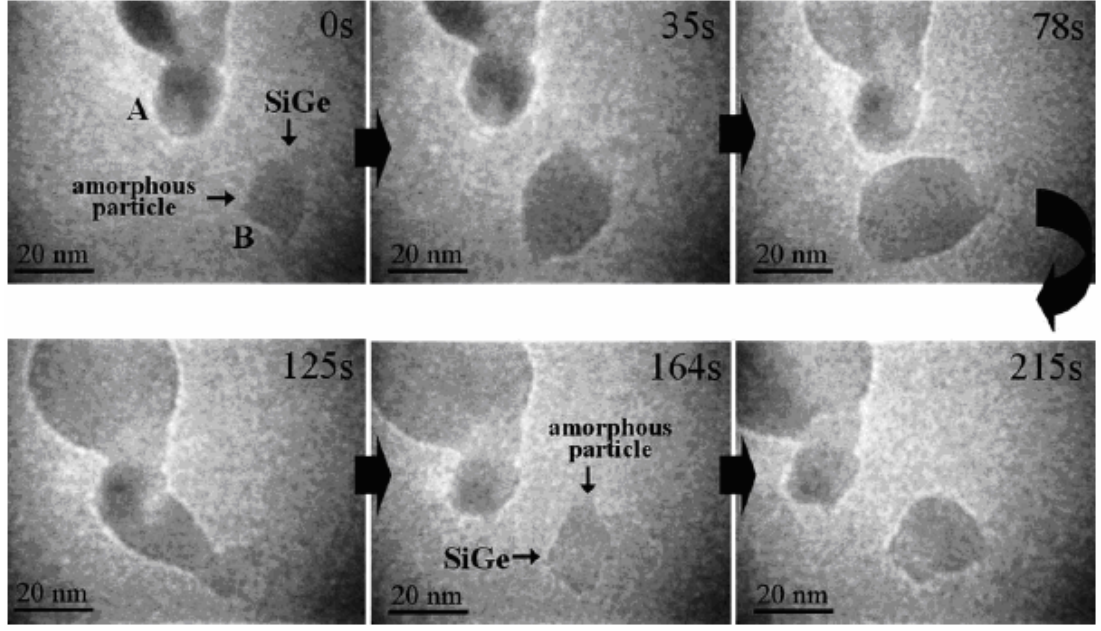
Şekil 3.6 120 sccm gaz akış oranı kullanılarak oluşturulan SiO_x : Ge filmlerde 1000 °C sıcaklık ve 45 dakika süre ile yapılan tavlamalarda gözlemlenen Raman spektroskopisi kesiti.

Şekil 3.6. 'de Şekil 3.4. 'te gözlemlenen Raman spektroskopilerinden 1000 °C 'de tavllanmış olan örnek için daha ayrıntılı bir gösterim bulunmaktadır. Buna göre artan sıcaklıklarla birlikte germanyumun erime sıcaklığının üstünde yapılan tavlamalarda ya da yüksek sürelerde germanyumun taşınma katsayısı SiO_x matrisinden daha yüksek olduğundan⁽⁷¹⁾ difüzyon denklemleri ile ilişkilendirilecek olursa, Ge atomlarının yüksek bir taşınma kabiliyetine sahip olmaları beklenmektedir. Bu sonuçla, Raman spektrumlarında Ge atomları ilk önce SiGe alaşımı oluşturmakla birlikte daha sonraları oluşan yapının ise, yapmış olduğumuz literatür çalışmaları da göz önüne alınarak Ge-Ge içerisindeki SiGe fonon modları olduğu kanısına ulaşılmıştır⁽⁷²⁾.



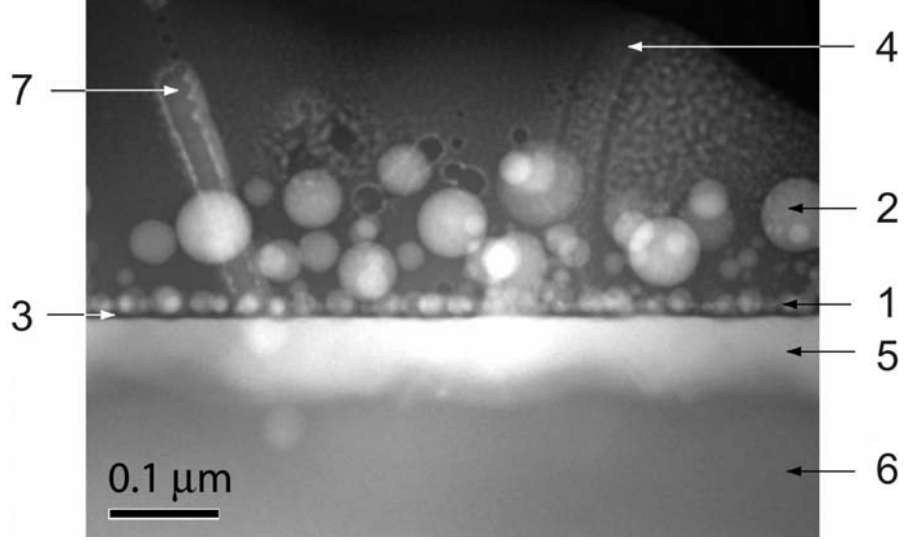
Şekil 3.8 120 sccm gaz akış oranı kullanılarak oluşturulan SiO_x : Ge filmlerde $1000\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık ve 45 dakika süresinde yapılan tavlamalarda gözlemlenen Raman spektroskopisi.

Şekil 3.8 'de benzer şekilde SiO_x : Ge filmlerin 120 sccm GeH_4 gaz akış oranı kullanılarak $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ve 45 dakika süre ile tavlansından sonra alınan Raman spektroskopisinden bir kesit görülmektedir. Burada 402 cm^{-1} civarında SiGe alaşımına ait fonon modu bulunmaktadır. Spektrum üzerinde bulunan diğer bir başka oluşum ise $\sim 476\text{ cm}^{-1}$ frekansında olup bu oluşum genellikle düşük Ge konsantrasyonu bulunan filmlerde gözlenmektedir⁽⁷⁴⁾. Timbrell ile Kaito ve çalışma gruplarının deneysel olarak yapmış oldukları çalışmalara benzer şekilde bu oluşumlarının SiGe alaşım içerisinde benzer etkileşimlerden oluştuğu kanısını taşımaktadırlar⁽⁷⁵⁾.



Şekil 3.9 Buharlaştırma yardımıyla büyütülmüş SiO_x Matris İçerisindeki Ge nanokristallerin fırınlama sırasında gerçek zamanlı olarak alınmış HRTEM verileri.

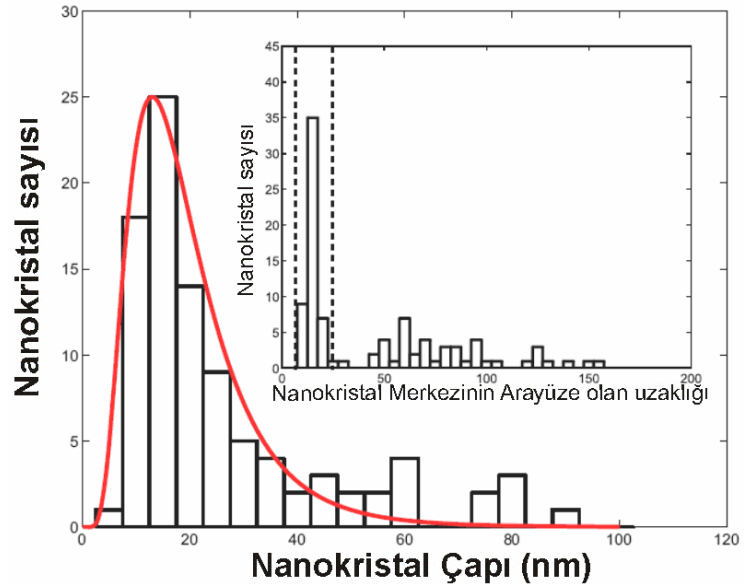
Kaito ve çalışma grubunun⁽⁷³⁾ HRTEM içerisine yerleştirilen bir fırın yardımı ile fırınlanan örnekler içerisindeki nanokristal parçacıkların ve alaşımların oluşum dinamiklerini belirlemeleri mümkün olmuştur. Buna göre Şekil 3.9. 'da gözlemlenen $750\text{ }^\circ\text{C}$ 'de fırınlanan örnekler içerisindeki tavlamanın etkisi ile oluşan nanoparçacıklar ilk başta farklı noktalarda bulunmakla birlikte sonraları sürenin etkisiyle bir araya gelerek SiGe alaşımını oluşturmaya başlamaktadırlar. Örnek soğumaya bırakıldıktan sonra alınan TEM resmi ayrıntılı olarak Şekil 3.7. 'de görülmektedir.



Şekil 3.10 SiO_x: Ge 120 sccm film 1010 °C 1 saat tavlandıktan sonra alınan karanlık alan STEM fotoğrafı.

Şekil 3.10 'da üretmiş olduğumuz örneklere benzer şekilde, Ağan ve çalışma grubu⁽⁶⁹⁾ tarafından hazırlanmış olan SiO_x: Ge 120 sccm filmi için 1010 °C ve 1 saat tavlandıktan sonra alınan STEM fotoğrafı görülmektedir. Burada elde edilen TEM görüntüleri yukarıda anlatılan Şekil 3.2 ve Şekil 3.4 'de yüksek sıcaklıklarda gözlemlenen Raman sonuçlarını ile tutarlıdır. Yukarıda STEM resmi gösterilen örnek üzerinde boyut dağılımının yanı sıra 1 numaralı ok ile gösterilen noktada açıkça görüleceği üzere alttaş ile SiO_x tabakası arasında oluşmuş olan küçük nanokristaller gösterilmektedir. 2 numaralı ok büyük nanokristalleri, 3 numaralı ok ile gösterilen tabaka SiO_x tabakasını göstermekte olup oksit ile Si ara yüzü arasında kalan tabakayı temsil etmektedir. Alttaşa çok yakın bir uzaklıkta bulunan bu bölgede nanokristallerin oluşmadığı açıktır. 4 numaralı ok oksit tabakası, 5 numara Ge atomlarının Si alttaş içerisine nüfuz etmesi ile oluşan SiGe alaşımını temsil etmekte ve bu alaşımların ortalama boyutları ise yaklaşık olarak 50 nm tahmin edilmiştir. 6 numaralı ok Si alttaş, 7 numaralı ok ise EDX çalışmaları

sırasında örnek üzerinde meydana gelen hasarlardan kaynaklandığı bilgisi sunulmaktadır.



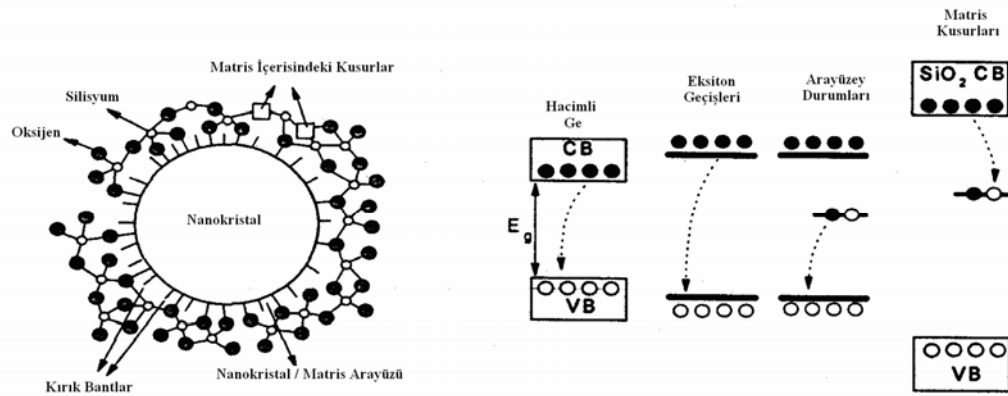
Şekil 3.11 a) Ge nanokristal boyut dağılımının istatistik olarak değerlendirilmesi. **b)** Nanokristal sayısı ve nanokristal merkezinin ara yüzey matrise olan uzaklığının gösterimi.

Ağan ve çalışma grubu tarafından yapılmış olan aynı çalışmalarda elde edilen HRTEM fotoğraflarına istatistiksel bir yaklaşım getirilerek nanokristal büyüklükleri ve dağılımı ayrıca alttaştan olan uzaklık bilgisinin elde edilmesi ile birlikte bu kristallerin hangi boyut aralığında oluştuklarına dair belirlemeler yapmak mümkün olmaktadır. Şekil 3.10 'da görülen boyut dağılımının üzerine, Log normal fit fonksiyonu kullanılarak yapılan fonon hapis modelinin nanokristal boyut dağılımı fonksiyonun Lorentzian olarak kabul edilmesi yaklaşıklığı ile deneysel sonuçlar uyum içerisinde bulunmaktadır. Şekil 3.11 'den anlaşılacağı üzere küçük nanokristaller (15 nm) Si alttaşa çok yakın bir mesafede (15nm), dar bir aralıkta toplanmış bulunmaktadır. Büyük nanokristaller ise alttaşa çok daha uzakta (150 nm) geniş bir aralığa yayılmış şekilde bulunmaktadır. Bu uzaklığın ötesinde ise

nanokristal oluşumuna rastlanamamıştır. Her iki nanokristal topluluğu içinde dağılım fonksiyonu HRTEM fotoğrafı yardımıyla hesaplanmış olup Şekil 3.11 'de görülmektedir.

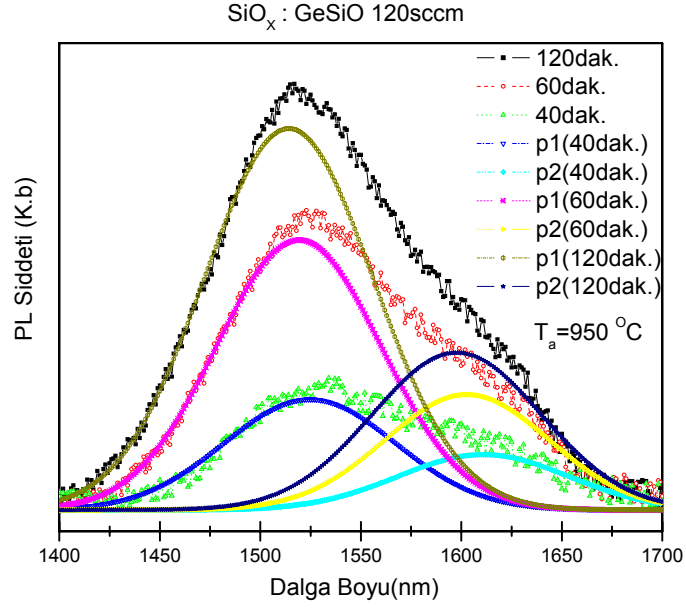
3.2.2 Fotonışınım Sonuçları

Bugüne kadar SiO_x : Ge nanokristallerden yakın kızılötesi bölgeden mavi dalga boyuna kadar uzanan bir düzen içerisinde ışınım gözlenmiştir. Bununla birlikte, yapılan gözlemlere yapılan yaklaşımlar da birbirinden farklılık göstermektedir. Bir kısım araştırmacı görünür bölgede gözlemlenen ışınım kaynakları olarak kuantum hapis etkisini göstermekle birlikte⁽⁷⁷⁾, SiO_x matrisinde bulunan kusur merkezleri ve yüzeydeki nanokristaller⁽⁷⁸⁾, ya da oluşum sırasında matris üzerinde bulunan fırınlama koşulları ile bağlantılı olarak ortaya çıkan Ge kristallerin GeO_x yapılarına bağlanmaları⁽⁷⁹⁾ gibi nedenlere rastlamak mümkündür.



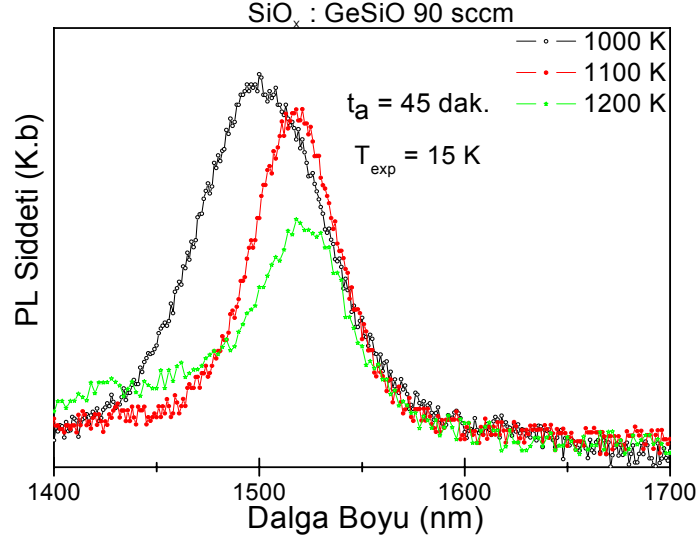
Şekil 3.12 SiO_x matrisi içerisinde oluşan bir nanokristalin yapısı ve bu yapıda oluşabilecek olası elektron-deşik geçiş şeması.

Şekil 3.12 'de SiO_x içerisindeki nanokristallerden meydana gelebilecek olası ışınım merkezleri şematik olarak gösterilmektedir.

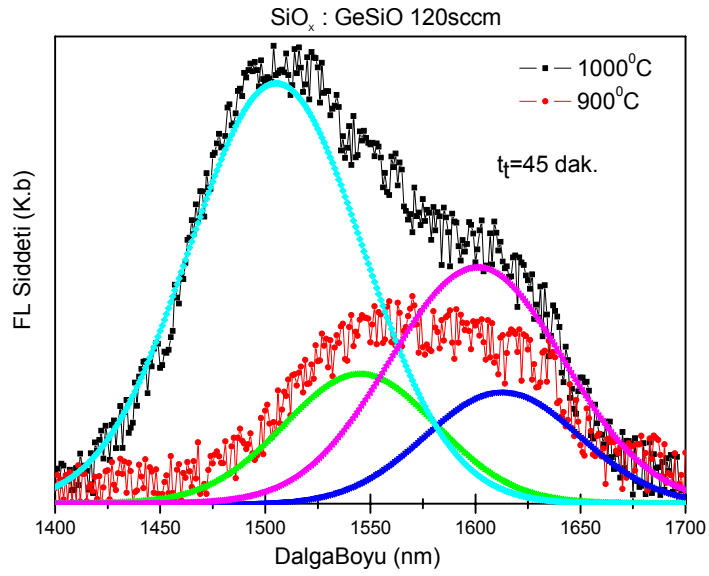


Şekil 3.13 15 K sıcaklığındaki SiO_x: Ge 120 sccm filmler için sabit sıcaklık ve değişen sürelerde tavlandıktan sonra gözlemlenen kızılötesi ışım spektroskopisi ve pikler üzerine fit edilmiş Gauss fonksiyonları.

Şekil 3.13. 'de SiO_x: Ge 120 sccm filmler için alınan kızılötesi spektrum gösterilmektedir. Bu sonuca göre tavlama süresi birlikte SiO_x: Ge filmler üzerinden gözlemlenen ışım şiddeti artmakla birlikte ışım aralıkları da yüksek enerjilere doğru kaymaya başlamaktadır. Işım dalga boyunun yüksek enerjilere kayması, gözlemlenen Raman sonuçları ile uyum içerisinde olup yapılan literatürdeki çalışmalar göze alınarak, fırınlamanın etkisi ile ortamda bulunan nanokristal büyüklüğünün artması ile sonuçlanmaktadır.



Şekil 3.14 1000, 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarda 45 dakika fırınlanmış SiO_x: Ge 90 sccm filmin 15 K sıcaklıkta alınmış kızılötesi ışımaya spektrumu.



Şekil 3.15 900 ve 1000 °C sıcaklıkta 45 dakika fırınlanmış SiO_x: Ge 120 sccm filmin 15 K sıcaklıkta alınmış kızıl ötesi ışımaya spektrumu ve fit edilmiş gauss fonksiyonları.

Bu şekilde farklı sıcaklıklarda tavlanmış örneklerde gözlemlenen kızılötesi ışımaya spektrumu görülmektedir. Kızıl ötesi dalga boylarında SiO_x: Ge filmler üzerinde gözlemlenen ışımaların kaynakları için birkaç yaklaşımda

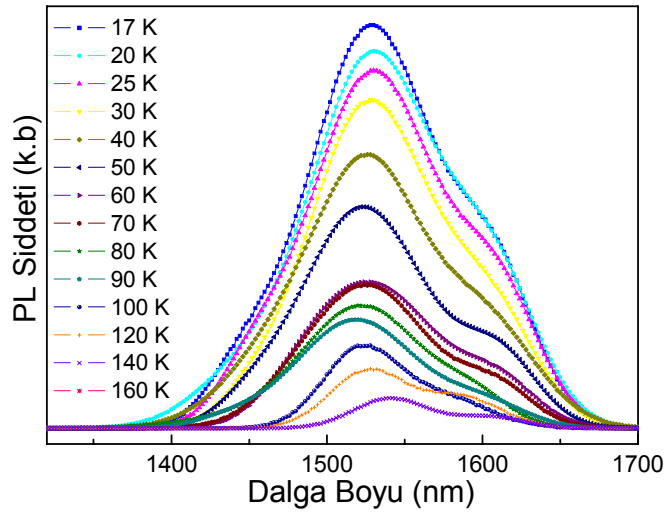
bulunmak mümkün olmaktadır.

Başlangıç olarak, Si alttaşın spektrum içerisinde kusurlara bağlı olarak ışımaya katkı sağladığı bilinmektedir⁽⁸⁰⁾. Benzer şekilde gözlemlenen bu ışımaların sebepleri olarak da ortamda bulunan SiGe alaşımları da gösterilebilir. SiGe alaşımlarından gözlemlenen PL spektrumları Si ve Ge yasak band aralığı arasında gerçekleşmektedir⁽⁸¹⁾. Düşük sıcaklıklarda gözlemlenen ekzitonik etkiler SiGe alaşım içerisindeki Ge oranının artması ile birlikte kırmızıdan maviye doğru kayma ile sonuçlanmaktadır.

MBE yöntemi ile hazırlanmış Si üzerinde Ge örnekleri içerisinde SiGe alaşımları oluşturmak mümkün olmaktadır⁽⁸²⁾. Si alttaş üzerine büyütülen Ge adaları PL dalga boylarını ~1500 nanometreden maviye doğru zayıf bir şekilde kayması ile sonuçlanmaktadır. Alınan bu veriler sonucunda, artan öbek boyutu ile birlikte oluşan kırmızı bölgeye doğru kayma, Ge öbekleri üzerinde meydana gelen kuvantum hapisleri çerçevesinde açıklamak mümkün olabilmektedir.

Son olarak, germanyumun Si alttaş üzerinde meydana gelen ara yüzey taşınmaları, PL yayılma dalga boyları ile birlikte kızılötesi bölgede D çizgileri ile birlikte çalışılmıştır⁽⁸³⁾. Benzer şekilde Raman verilerinden yola çıkarak SiGe alaşımlarının germanyumun Si alttaş üzerinde meydana gelen ara yüzey taşınmalarının kusurlara bağımlı PL dalga boylarında etkili oldukları söylenilebilir. Yapılan gözlemlerde SiO_x: Ge filmler üzerinde yapılan kızılötesi ışımaya çalışmalarında SiGe oluşumu ile birlikte 15 ile 200 K sıcaklık aralığında sırasıyla 1500 ile 1520 nm aralığında değişen yakınlarında ışımalar kaydedilmiş olup daha yüksek sıcaklıklarda bu gözlem kaybolmaya

başlamaktadır. Işıma kaynakları tam olarak bilinmemekle birlikte düşük sıcaklıklarda yapılan tavlamalarda Raman verilerinde Ge-Ge fonon modlarının gözlenmesine rağmen, ışımının gözlenememesi ve yüksek sıcaklıklarda SiGe alaşımının oluşumu ile birlikte ışımaların gözlenmeye başlaması ışıma kaynaklarının Ge nanokristallerden değil SiGe alaşımlardan kaynaklandığını düşündürmektedir.



Şekil 3.16 1200 °C sıcaklıkta 1 saat fırınlanmış SiO_x: Ge 120 sccm filmin kızıl ötesi ışıma spektrumu.

Azalan sıcaklıklarla birlikte ışıma aralığının mavi bölgeye doğru kaydığı 15-300 K arasında yapılan ışıma deneylerinde açıkça görülmektedir. Şekil 3.16 gözlemlerinde ışıma şiddetinin düşen sıcaklıklarla birlikte fononların termal yönden uyarılamamaları yüzünden arttığı açıkça görülmektedir. Bu dalga boylarında gözlemlenen geniş ışıma aralığı optoelektronik ve fotonik uygulama alanlarında kullanılabilir.

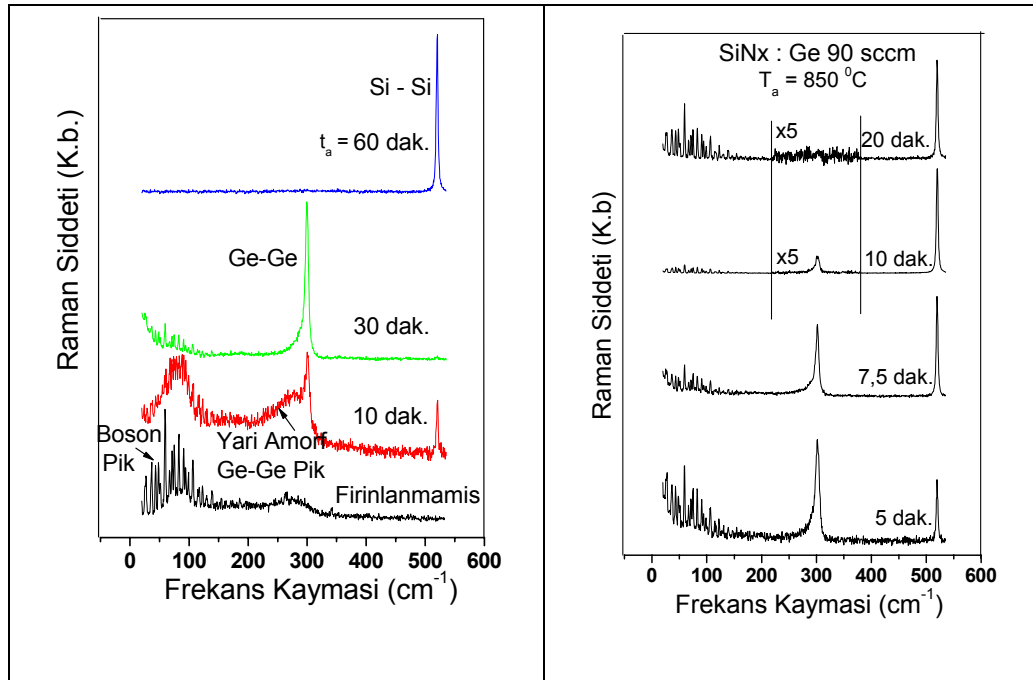
3.3. SiN_x: Ge Filmler

3.3.1. Raman Sonuçları

SiN_x amorf matrisi ile ilgili olası teknolojik cihazlar ve vaat ettiği çözümlerden daha önceki bölümlerde bahsedilmişti. Öncelikle bu yapıların oluşum sistematliğini anlayabilmek için, farklı gaz akış oranları kullanılarak Silisyum Nitrat filmler elde edildi. Bu filmler değişen tavlama ortamı, süre ve sıcaklıklarda fırınlandı. Elde edilen film içerikleri Çizelge 3.3 'de gösterilmektedir.

Gaz akış Parametreleri			
	GeH ₄ (sccm)	SiH ₄ (sccm)	NH ₃ (sccm)
	120	185	45
	90	185	45

Çizelge 3.3 Si alttaş üzerine Si nitrat matris içerisinde oluşturulmuş Ge nanokristallerin gaz akış parametreleri.

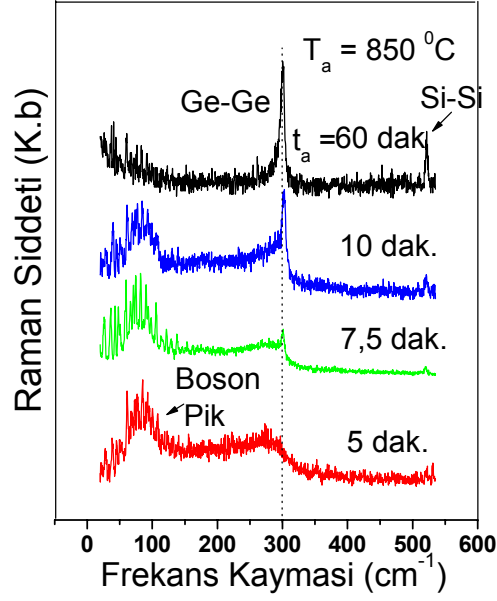


Şekil 3.17 SiN_x: Ge a) 120 ve b) 90 sccm filmin 800 °C ve değişen sürelerde N₂ altında yapılan tavlamalarından sonra alınan Raman spektroskopisi.

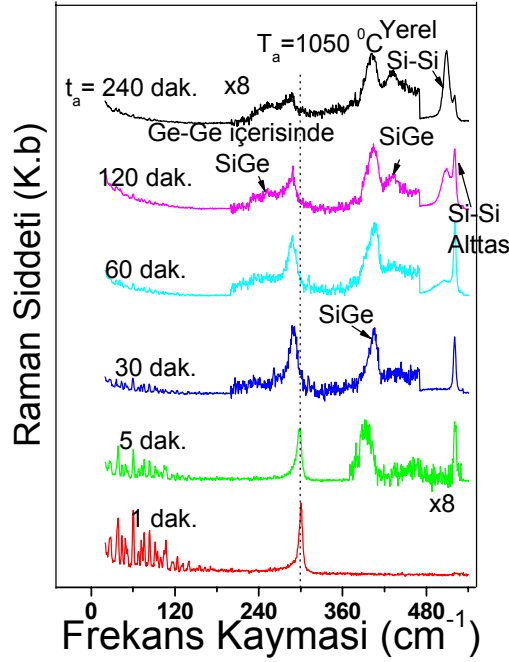
Azot gazı ortamında tavllanmış 90 sccm GeH₄ gaz akış oranına sahip SiN_x: Ge örnekler için alınmış Raman spektrumları Şekil 3.17 'de görülmektedir. Tavlansmamış ve 10 dakika tavlansmış örnek üzerinde gözlemlenen Raman spektrumunda, düşük frekanslarda ~80 cm⁻¹ civarında geniş ve devamlı bir pik göze çarpmaktadır. Yapılan literatür çalışmalarında lazer dalga boyuna yakın bir bölgede oluşan bu pikin camsı yapılarda gözlemlenen Bozon piki olduğu kanısına varılmıştır⁽⁸⁴⁾. Yapmış olduğumuz çalışmalarda sıcaklık ile bağlantılı olarak frekans aralığının değişmediği ancak yüksek sıcaklıklarda yapılan tavlamalarda pikin kaybolmaya başladığı gözlenmiştir. Aslında bu gözlem Bozon piki olarak adlandırılmış olmasına rağmen üzerinde görülen dalgalanmaların, Raman spektrumu alındığı sırada gürültü seviyesinden kaynaklanabileceğinden çok yine bu bölgede bulunan N₂ ve Oksijen geçişlerinden çok az da olsa ortamda bulunabileceklerinden kaynaklanabileceği kanısına götürmektedir. 10 dakika tavlansmış örnekler üzerinde yaklaşık olarak 270 cm⁻¹ civarında ve geniş bir frekans aralığında oluşumlar gözlenmektedir. Gözlemlenen sonuçlar SiO_x: Ge sonuçları ile paralellik göstermektedir. Bu sonuca göre öncelikle sürenin fonksiyonu olarak tavlansmamış örnek ile 30 dakika sürede tavlansmış örnek spektrumları arasında kristalleşme açıkça görülmektedir. Bu sürenin üzerinde yapılan tavlamalarda Ge-Ge optik fonon modunun spektrumdan kaybolduğu gözlenmiştir. Yapılan yüksek sıcaklık deneylerinde ya da uzun süre tavlamalarında amorf malzeme içerisinde kristalleşmenin çok kısa sürelerde olduğu ancak belirli süreler içerisinde kristalleşmenin kaybolduğu görülmektedir. SiN_x gibi matris içerisinde oksijen atomlarının bulunmadığı bir yapıda ideal bir simetriye sahip matris içerisinde oksijen atomlarının

bulunmasından söz edilemez. Ancak tavlama sırasında ortamda bulunan N_2 gazı örnek üzerinde çok fazla oranda bulunamamasından yola çıkarak N_2 tavlama sürecinin sonucunda beklenmeyen bir etkisi olarak örneklerin oksitlendiği sonucuna ulaşılmıştır. X. X. Qu ve çalışma grubu tarafından yapılan çalışmalarda tavlama sıcaklığı olarak $800\text{ }^\circ\text{C}$ derece seçilmiş olup bizim yaptığımız ön çalışmalarda benzer şekilde $800\text{ }^\circ\text{C}$ derece ve düşük fırınlama zamanlarında Ge kristalleşmesi gözlenmiştir. Buna rağmen yüksek sıcaklıklara doğru çıktıkça elde ettiğimiz Raman sonuçlarında kristalleşmenin tavlama süresi ve sıcaklığı ile ayarlanabilir bir şekilde fırınlama ortamında bulunan oksijen atomları ile oluşan nanokristallerin bağ yapması sonucu oksitlenmeye başladığı ve bunun sonucunda da oluşturulan nanokristal boyutlarının azalmaya başladığı Raman ve XPS sonuçlarından gözlenmiştir. Ayrıca bu süre ve sıcaklığın PECVD ile büyütme sırasında ortamda bulunan Ge atomlarının yoğunluğuna bağlı olduğu sonuçlarına ulaşılmıştır. Bu sonuç nanokristal boyutunun ayarlanabilir olması ve literatürde bulunan bazı Ge nanokristal çalışmalarında ışına kaynaklarının ortamda bulunan oksit bağlarından kaynaklanabileceği gibi sonuçların niteliğini açıklayabilmek açısından önemlidir.

Daha sonra vakumlu ortamında yapılan tavlama sonuçlarında böyle bir olgunun oluşmaması yüksek sıcaklıklarda bile matris içerisinde Ge kristali elde edebildiğimiz Şekil 3.18 'deki Raman sonuçları ile gözlenmiştir.



Şekil 3.18 SiN_x: Ge 90 sccm filmin 850 °C ve değişen sürelerde vakum altında yapılan tavlamlarından sonra alınan Raman spektroskopisi.



Şekil 3.19 SiN_x: Ge filmin 850 °C ve değişen sürelerde vakum altında yapılan tavlamlarından sonra alınan Raman spektroskopisi.

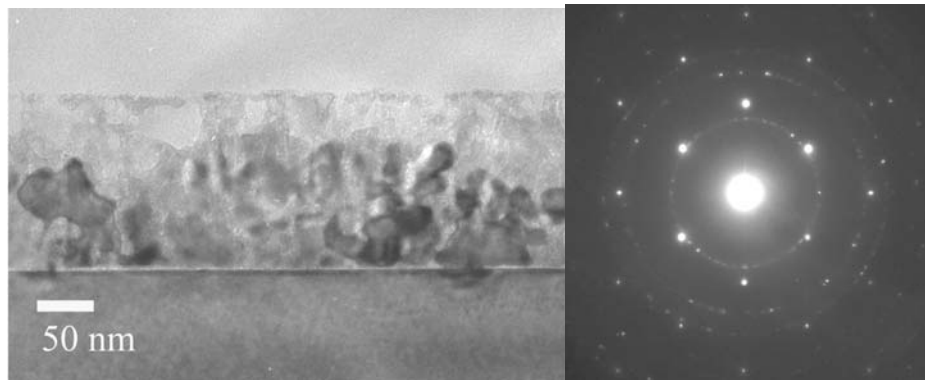
Şekil 3.19 'de gösterilen Raman spektroskopisinde gözlemlenen oluşumlar yüksek sıcaklık ve uzun süreler altında tavllanmış filmler üzerinden alınmıştır. Yüksek sıcaklıklarda Ge kristalleşmenin oluşmasının yanı sıra

tavlamanın etkisi ile oluşturulan nanokristaller yüksek sıcaklıklarda erimeye başlayarak Si alttaşa doğru taşınmaya başlamaktadırlar. Bu olgu ile birlikte uzun süre tavlamalarında gözlemlenen Ge-Ge optik modunda gerçekleşen şiddet azalması bunun bir sonucu olarak gösterilebilir. $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alaşımının değişen Raman pik pozisyonundan Ge konsantrasyonuna ulaşmak mümkün olabilmektedir. Yapılan çalışmalarda Ge oranı ile $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ frekans kayması arasında doğrusal bir ilişki olduğunu gözlemlenmiştir.

Gözlemlenen, doğrusal etkileşme Ge yüzdesi, x ve zorlanmamış $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alaşımı için literatürde Denklem 3.1 ile verilmektedir⁽⁸⁵⁾

$$\Omega(x) = 520.0 - 68x \quad (3.1)$$

$\Omega(x)$, birimi cm^{-1} olan içeriğe bağlı fonon enerjisini⁽⁸⁵⁾ temsil etmektedir. Ancak yapmış olduğumuz deneylerde $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alaşımının pik pozisyonu dikkat edilir bir şekilde değişmemektedir. Spektrum içerisinde gözlemlenen $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ ve $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ civarındaki pikler ise sırasıyla Ge-Ge ve Si-Ge optik fonon modlarından kaynaklanmaktadır⁽⁸⁶⁾.

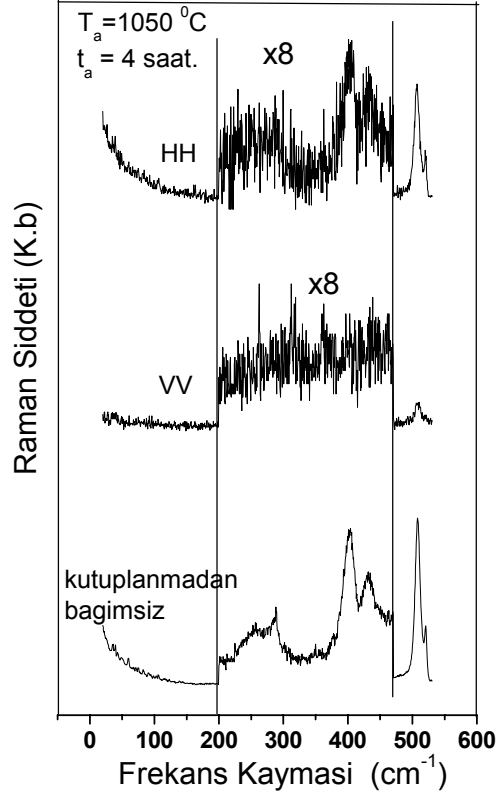


Şekil 3.20 a) SiN_x : Ge filmin $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ ve 15 dakika tavlamanın sonucunda oluşan yapının TEM görüntüsü ve **b)** kırınım desenleri.

Örnekler üzerinden hazırlık aşamasında alınan TEM çalışmalarından yüksek sıcaklıklarda tavllanmış örnekler üzerinde büyük boyutlu nanokristal yapıların oluştuğu sonuçlarına ulaşılmıştır. Şekil 3.20.b 'de seçilmiş bir bölgeden alınan kırınım desenleri görülmektedir. Bu şekil Raman verilerini destekleyecek şekilde elde edilen yapıların kristal formda olduklarını göstermektedir.

Uzun süreli tavlamalarda Raman verilerinden anlaşıldığı üzere silisyum alttaş ile nitrat ara yüzey tabakası arasında SiGe alaşım tabakası oluşmaya başlamaktadır. SiN_x: SiGe MBE tekniğiyle büyütülmüş SiGe alaşım özelliklerine sahip olsa da, PECVD tekniğiyle oluşturulması, MBE tekniğinin kullanım, maliyet ve erişebilirlik olasılıkları göz önüne alındığında ve nitrat matris içerisinde oluşturulan SiGe adaları ya da SiGe nanokristaller, SiGe bileşenlerinin günümüz teknolojisinde yaygın kullanım alanı ve erişebilirliği düşünüldüğünde umut verici bir gelişmedir.

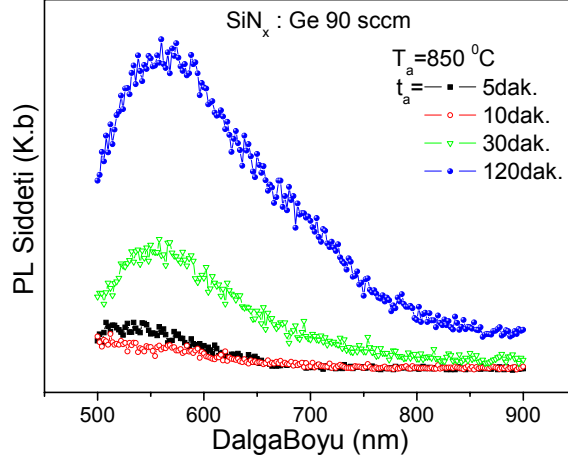
Bununla birlikte büyütülen filmler epitaksiyel ve epitaksiyel olmayan filmler olarak iki kategori de bulunmaktadır. Bu olgu göz önüne alınarak yapılan deneyler sonucunda literatürde epitaksiyel olan filmlerin belirli bir polarizasyona sahip oldukları ve bu yüzden Raman seçim kuralları kullanılarak polarizasyona bağımlı saçılma deneylerinde bu sorunun cevaplanabileceği kanısına ulaşılmıştır. Alınan sonuçlar Şekil 3.21 'de gösterilmekte olup belirli geometrilerde saçılmanın izinli belirli geometrilerde de yasaklı olarak gözlenmesinden ötürü oluşan yapının epitaksiyel olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu yapılar günümüzde neredeyse teknolojinin her alanında kendilerine kullanım alanı bulmaktadırlar.



Şekil 3.21. Polarizasyonla bağımlı Raman spektrumu VV yasaklı HH izinli geometrileri temsil etmektedir.

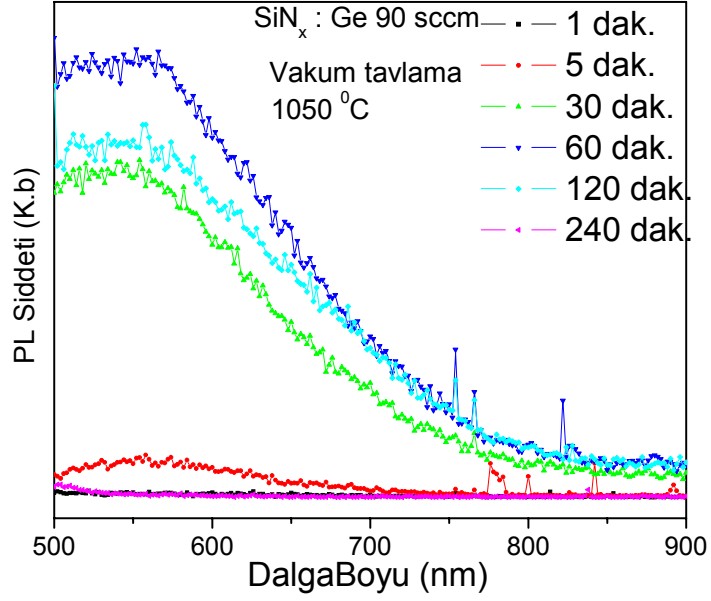
3.3.2 Fotoışıma Sonuçları

Ekzitonik geçiş kuantum sınırlama yüzünden ışıma enerjisi ve PL ışıma süresinde boyut bağımlılığı gözlemlenmelidir. Öte yandan, kusur bağlantılı geçiş ışıma enerjisinin boyut bağımlılığı incelendiğinde sistematik olmayan bir değişim ortaya çıkar. Bu nedenle, boyut bağımlı PL ışıma enerjisi, SiO₂ matris içinde nanokristal oluşumunun bir kanıtı olup nanokristaller için tanımlayıcı bir yöntemdir.



Şekil 3.22 Oda sıcaklığında SiN_x : Ge 90 sccm örneklerin vakum altında tavlamalarından sonra alınan PL spektrumları.

Şekil 3.22 'de SiN_x : Ge filmler üzerine yapılan PL çalışmaları görülmektedir. Bu çalışmalarda 500 - 600 nm dalga boyu aralığında değişen tavlama sıcaklığı ve kristal boyutundan bağımsız, zayıf ışımalar gözlenmiştir. Raman sonuçlarından hesaplanan kristal boyutları ile deneysel olarak elde edilen ışımalar karşılaştırıldıklarında artan kristal boyutuyla birlikte beklenildiği üzere fonon hapis etkisinin bir etkisi olarak kırmızıya kayma beklenmektedir. Ancak burada meydana gelen dalga boyu değişimi kristal boyutu ile karşılaştırıldığında limitler dışında yer almaktadır. Bu sonuç ile birlikte SiN_x yapılardan oda sıcaklığında alınan Fotoışımaya deneyleri ile birlikte nanokristal boyutu gözlemlenen ışımaya dalga boyu kıyaslanacak olursa, gözlemlerin matris içerisindeki kusurlardan kaynaklanabileceği kanısına ulaşılabilir. SiO_x : Ge filmler üzerinde de benzer sonuçlara ulaşmak mümkün olmaktadır.



Şekil 3.23. Oda sıcaklığında SiN_x: Ge 90 sccm örneklerin PL spektrumları

Şekil 3.23. 'de gözlemlenen ışımalarda 60 dakikanın üzerinde yapılan tavlamalarda ışıma şiddetinin azaldığı görülmektedir. Bu sonuç ışıma kaynaklarının matris üzerinde bulunan kusur merkezlerine bağlanmasına ve artan süre ile birlikte kusur merkezlerinin etkisinin artması olarak gösterilebilir.

3.4. Raman spektroskopisi Yardımı İle Ge Nanokristallerinin Boyut Saptaması İçin Teorik Hesaplama

Kimyasal yapı hakkındaki bilgilendirici özelliğinin haricinde Raman spektroskopisinin, nanokristal boyutunu saptamada da kullanılabileceği gösterilmiştir⁽⁸⁷⁾. Bu yaklaşım nanokristallerin boyutu ile Raman tepe kayması ve tepe genişliği arasında ilişki kuran teorik bir modele dayanır. Ge nanokristallerin boyut ve boyut dağılımı fonon sınırlaması modeline dayanan teorik bir hesaplama yöntemiyle tahmin edilmiştir. Teorik hesaplamalar,

Raman spektroskopisinden elde edilen deneysel sonuçlarla karşılaştırılarak yarıiletken nanokristaller için, fononların sınırlı bir hacimde sınırlandırılması dalga vektörü seçim kurallarını kısmen hafifletir. Böylelikle tepe-frekansı kayması, tepe genişlemesi ve tepe şeklinde asimetri oluşması gibi Raman zirvesinde değişikliklere sebep olur. Bu değişikliklerin sebebi $q = 0$ seçim kuralının, sınırlı bir hacimde hapsedilmiş fononların hapsedilme yüzünden kısmen çökmesidir⁽⁸⁸⁾. Bu yüzden fonon artık hacimli kristalde olduğu gibi düzlem dalgası olarak tanımlanamaz ve bunun yerine nanokristalin içinde hapis edilmiş bir dalga paketi olarak tanımlanabilir. Sınırlı bir L boyutuna sahip parçacık, dalga vektöründe $\pm 2\pi/L$ 'lik bir belirsizliğe neden olacak ve bu belirsizlik daha küçük kristal boyutları için büyük olacaktır. Sınırlı bir sonsuz kristalde, belirsizlik 0 'dır ve sadece bölge merkezine yakın fononlar birinci-sıradaki Raman spektrumuna katkı sağlayabilirler. Bu durumda Raman zirvesi oldukça keskin olacaktır. Eğer fonon ayrılma dalgaları $q = 0$ yakınında düz değilse, nanokristaller için, fononların hapsinden dolayı spektral özellikler kayma, genişleme ve asimetrik oluşum şeklinde değişecektir.

Kristalleşmenin başlaması ile birlikte artan tavlama süresi ve sıcaklıkla orantılı olarak FWHM (tüm yüksekliğin yarısının tepe noktası), genişliğinin daraldığı ve spektrumun mavi ya da kırmızı bölgeye doğru kaydığı gözlenmektedir. Bu sonuçlardan yola çıkarak Santos ve Torriani standart bir fonon hapis modeli ürettiler. Üretilen model aşağıdaki formülle gösterilmektedir⁽⁸⁹⁾;

$$I(w)\alpha \int \frac{|C(q)|^2}{[w - w(q)]^2 + (\Gamma_0 / 2)^2} d^3 q \quad (3.3)$$

Burada q dalga vektörü, $w(q)$ fonon dağınım etkileşmesi, Γ_0 doğal çizgi genişliği (Ge için 3.05 cm^{-1}), ve $C(0,q)$ fonon hapis limitinin Fourier dönüşüm fonksiyonudur.

$$\bar{w}_0(q_r) = \sqrt{301^2 - \frac{43565q_r^2}{|q_r| + 0.5766}} \quad (3.4)$$

Ancak ortaya koyduğu karşılaştırılabilir sonuçların yanı sıra model belirli bir büyüklüğün üstünde yapılan tavlamalarda Raman spektrumlarında gözlemlenen düşük frekanslara kayma olgusunu açıklayamamaktadır. Bununla birlikte 305 cm^{-1} civarında gözlenen çift piki açıklamada yetersiz kalmaktadır.

Sıkıştırıcı zor etkisi bilindiği üzere nanokristaller üzerinde Raman spektrumunda maviye (düşük frekanslar) kayması ile sonuçlanmaktadır⁽⁹⁰⁾. Fuji ve çalışma grubunun yapmış oldukları çalışmalarda, çığlama yardımı ile üretmiş oldukları Ge içeren SiO_2 filmler üzerinde tavlamanın etkisi ile Ge nanokristal oluşumu gözlemlemiş ve bu kristallerin boyutları ile Raman spektrumları arasında ilişki kuran bir çalışma yapmışlardır⁽⁹¹⁾. En yakın-komşu mesafeler arası uzaklık Ge ve SiO_2 için sırasıyla, 2.4 nm ve 0.16 nm olduğundan, örgü uyumsuzlukları, Ge nanokristalleri üzerinde sıkıştırıcı bir zor oluşturmaktadır⁽⁹²⁾. Hesaplanan FWHM değerleri sırasıyla Raman sonuçlarından 18.5 , 15.9 ve 13.7 cm^{-1} bulunmuştur. FWHM değerlerinin azalması, artan tavlama sıcaklıkları ile birlikte nanokristal boyutlarının artmaya başlaması sonucu şaşırtıcı değildir, fonon hapis modeli ile

beklenildiği üzere bu boyutlarla birlikte Raman spektrumunda da sırasıyla 300 cm⁻¹ değerinden 5.7, 4.9 ve 4.1 cm⁻¹ kadar bir kırmızıya kaymanın olması beklenmekteyken deneysel sonuçlar bu sonuç ile uyumlu bulunmamaktadır. Aslında ortalama nanokristal büyüklüğü, d_{ave} (veya T_a) ile birlikte Raman pik pozisyonu yavaşça maviye doğru kaymaya başlamaktadır. Hacimli Ge için pik frekansı 303.3 cm⁻¹ olarak ölçülmüş olup artan tavlama sıcaklıkları ile birlikte $T_a = 1050, 900, \text{ ve } 700$ °C sırasıyla 302.9, 303.6 ve 304.4 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir.

305 cm⁻¹ civarında görülen ve fonon hapis modeli ile açıklanamayan ikinci pik Olego ve çalışma grubu⁽⁹³⁾ tarafından Ge nanokristaller üzerinde bulunan aşırı zor etkisinden kaynaklandığı vurgulanmış ve zor etkisi yarı deneysel bir şekilde aşağıdaki gibi modellenmiştir. Bu modele göre Raman pik pozisyonu w olan bir spektrum için zor etkisi

$$W = 300.6 + 3.85p - 3.9p^2 \quad (3.5)$$

ile verilmektedir. Burada w 'nin birimi cm⁻¹ ve basınç p 'ni birimi ise Gpa 'dır. Denklem 3.2. 'de $w=305$ cm⁻¹ kullanılarak yapılan hesaplamalarda film içerisindeki zor etkisinin $p = 1.14$ Gpa olduğu sonucuna varılır. Artan tavlama sıcaklıkları, Raman çizgisinin kayması ile sonuçlanmakta bu da bizi nanokristaller üzerine olan zor etkisinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak arttığı sonucuna götürmektedir. Literatür de PECVD tekniğiyle üretilmiş oksit filmlerde bu tür çalışmalar bulmak mümkün olmaktadır⁽⁹⁴⁾. Yapılan çalışmalarda 600 ile 1000 °C arasında değişen tavlama sıcaklıklarında nanokristaller üzerinde bulunan zor etkisinin 50 ile 200 MP arasında değiştiği sonucuna yapılan hesaplamalar

sonucunda ulaşılmıştır.

Şekil 3.15 'de açıkça görülen belirli bir sıcaklığın üstünde ($T_a > 900$ °C), beklenmedik bir şekilde oluşan yüksek frekanslarda ikinci bir pik oluşumunu ise Weiliner ve çalışma grubu⁽⁹⁵⁾ tarafından Ge nanokristaller üzerindeki aşırı zor etkisini germanyumun erime noktasının üstünde yapılan tavlamalarda oluşabilecek hacimsel büyümeye bağlamışlardır. Bu oluşum şematik olarak Şekil 3.14 'de gösterilmektedir. Bilindiği üzere hacimli germanyumun erime noktası 934 °C 'dir ve bu sıcaklıkta meydana gelen hacimsel büyüme oranı yaklaşık olarak % 6 civarında tespit edilmiştir. Küresel nanokristallerin hacmi V_p ve içerisinde bulunduğu SiO_x matrisin hacmi için V_c , olarak tanımlayacak olursak sıcaklığın etkisiyle, hacimsel değişiklikten ortamda meydana gelen basınç

$$P = \frac{4GK_p(\gamma - 1)}{4\gamma G + 3K_p} \quad (3.6)$$

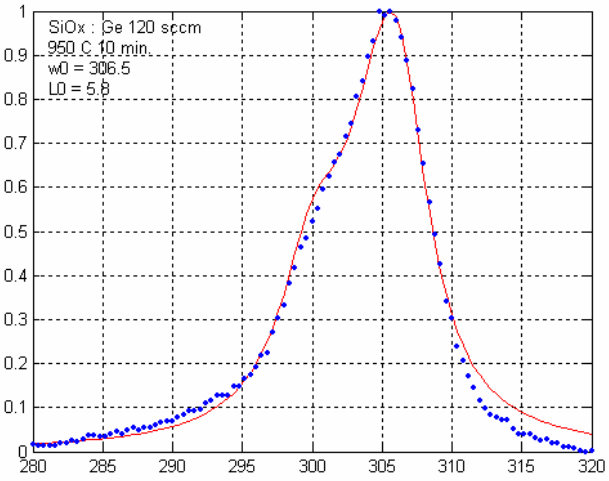
olarak gösterilecektir. Burada $K_p = 60.7 \text{ GPa}$ olup hacimli Ge için sıkıştırma modülüdür ve $G = 30 \text{ GPa}$ ise SiO_x 'in 900 °C civarındaki makaslama modülüdür. Ge nanokristallerin erimesi $\gamma = 0.06$ sonucunda ortamda 1.4 Gpa 'lık sıkıştırıcı zor etkisi oluşturmaktadır. Bununla birlikte soğutmanın etkisi ile örnek oda sıcaklığına geldiğinde Ge ve SiO_x için hesaplanan ısıl büyüme katsayı değerleri birbirlerinden farklı olduğu için aralığında uyumsuzluk bulunmasından dolayı zor etkisi gözlenmektedir. 900 °C sıcaklıkta meydana gelen hacim uyumsuzluğu % 6 civarında olup $\Delta\gamma = -0.0149$ değerine azaltılmış olacaktır. Ge nanokristaller üzerinde meydana gelen toplam zor 1.07 GPa civarında olup bu değer Denklem 2

'de öngörülen 1.14 GPa değeriyle yaklaşık olarak uyum içerisinde bulunmaktadır. Buna karşın Denklem 3.2 tavlammış filmler üzerinde oluşan zor etkisinin açıklanması hakkında bilgilere sahip bulunmamaktadır.

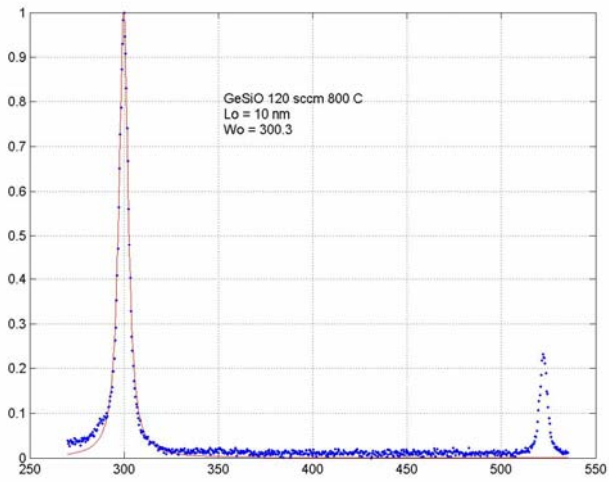
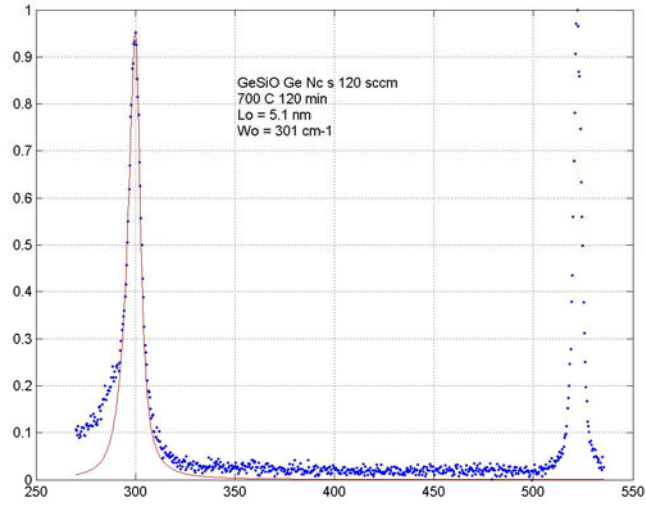
Nanokristal oluşumlar HRTEM fotoğrafları ile de uyum içerisinde bulunmakta olup Şekil 3.15. 'de gösterilen yüksek sıcaklıklarda tavlammış filmler için alınmış HRTEM fotoğraflarında açıkça görülmektedir. HRTEM resminden bu nanokristallerin iki gruba ayrıldığı görülebilir: grup 1 'i ortalama 4 nm parçacık boyutuna sahip küçük nanokristaller, grup 2'yi ise ortalama 20 nm parçacık boyutuna sahip büyük nanokristaller oluşturmaktadır. Bu, bazı nanokristaller büyürken bazılarının küçüldüğü kümelenme ve büyüme teorisi dikkate alınarak anlaşılabilir. Bununla birlikte bu durum hesaba katılarak yapılan teorik hesaplamalarda fitlerin daha uyumlu olduğu gözlenmiştir.

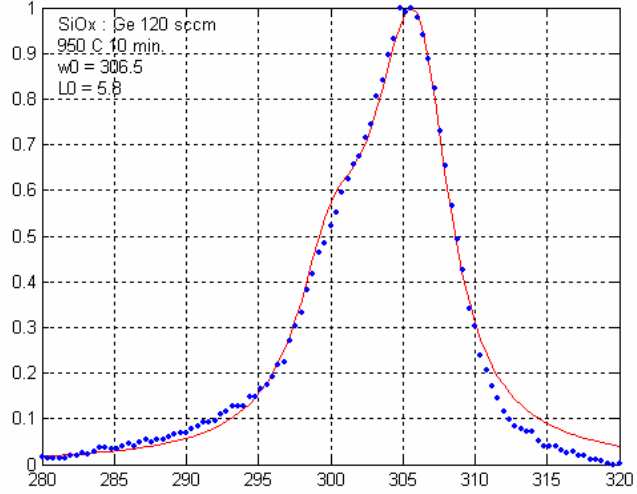
3.4.1. SiO_x: Ge ve SiN_x: Ge

Yapılan hesaplamalarda Ge örgü sabiti $a_{Ge} = 0.565$ nm, doğal çizgi genişliği 4 cm^{-1} olarak kullanılmıştır. Kullanılan model, belirli bir büyüklüğünün üstünde etkisini kaybetmektedir (20 nm). Deneysel ve teorik verilerin karşılaştırması Şekil 3.24 'de yapılmıştır.

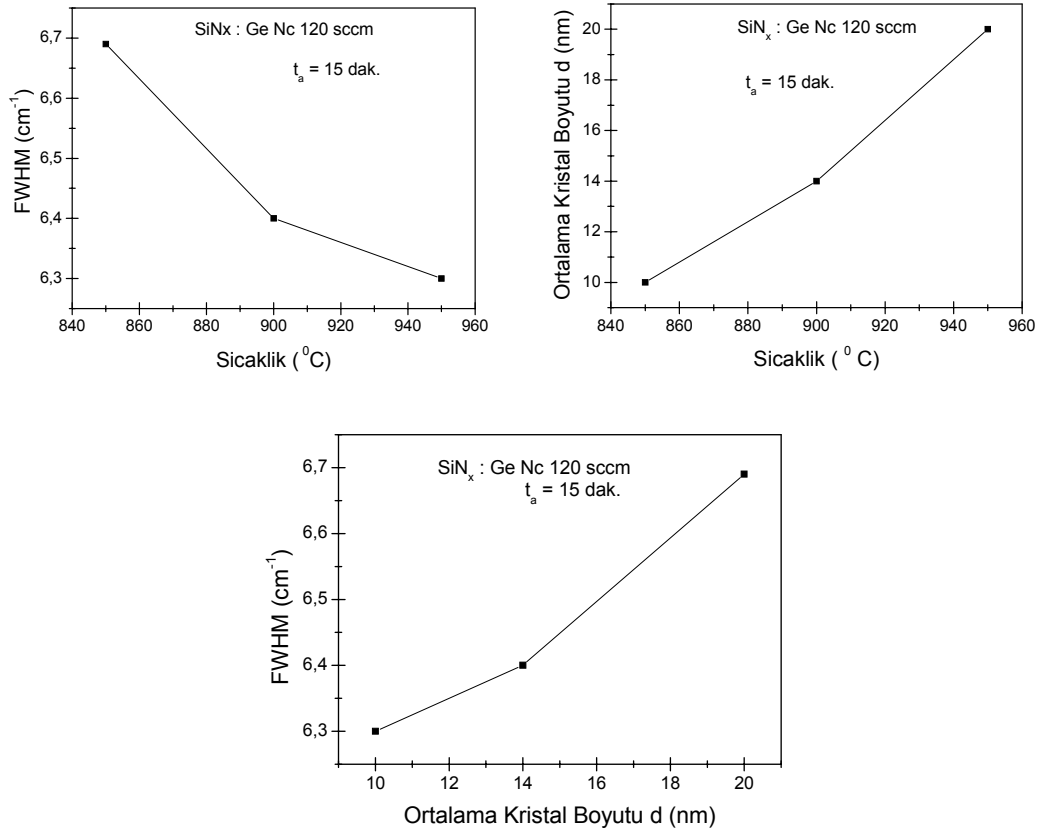


Şekil 3.24. Deneysel ve Teorik Karşılaştırma





Şekil 3.25. Deneysel ve Teorik Karşılaştırma



Şekil 3.26. Teorik yaklaşımlar yapılan filmler için hesaplanan değerlerin birbirleri arasında karşılaştırılmaları **a)** FWHM & Sıcaklık **b)** Ortalama kristal boyutu & Sıcaklık **c)** FWHM & Ortalama kristal boyutu.

4. SONUÇ

Yapılan bu tez çalışması ile birlikte birbirinden farklı özelliklere sahip iki tip matris içerisinde Ge nanokristallerin oluşum dinamikleri büyütme sırasında ortamda bulunan GeH_4 gaz akış oranı tavlama sıcaklığı ve süresi ile bağımlı bir şekilde çalışılmıştır. Yapılan büyütmelerde ideal GeH_4 gaz akış oranının altında kristalleşme görülememiştir. Yüksek tavlama sıcaklıklarında tavlanan örneklerde SiGe alaşımlarının oluşumları Raman spektroskopisi yöntemi ile gözlenmiş olup polarizasyona bağlı Raman seçim kuralları göz ardı edilerek deneylerde kullanılarak elde edilen filmlerin epitaksiyel tabakalar oldukları kanısına ulaşılmıştır. Yine SiN_x matris üzerine yapılan çalışmalarda N_2 altında yapılan tavlamalarda kristal yapıların gözlenmesi beklenen düşük sıcaklıklarda oluşan nano yapılar artan tavlama süreleri ile birlikte spektrumdan kaybolmaktadır. Bu sonuç beklenenin aksine tavlama sırasında ortamda az da olsa Oksijen atomlarının bulunmasından dolayı Ge atomlarının oksitlendiği sonucunu doğurmaktadır. SiO_x yapılarla kıyasla SiN_x yapılar içerisinde oksijen atomlarının varlığından söz edilmemesi sebebiyle yapılan Fotoışınma çalışmalarında literatürde bulunan olası ışınma kaynaklarının oksijen atomlarından meydana gelen kusurlara bağlandığına yönelik çalışmalara karakteristik yaklaşımlar sunulmaya çalışılmıştır. SiN_x filmler içerisindeki Ge kristallerin oksitlendiği sonucu göz önünde bulundurularak yapılan vakum tavlamalarda beklenildiği üzere Ge kristaller yüksek sıcaklık tavlamalarına rağmen oksitlenmemektedir. Yapı içerisinde SiGe alaşımlarına ait fonon modlarına rastlamak mümkün olmuştur.

KAYNAKLAR

- (1) J. Bardeen and W. H. Brattain, Phys. Rev. series II **74**, 230 (1949)
- (2) J. F. Suyver “Synthesis, Spectroscopy and Simulation of Doped Nanocrystals”, Ph. D. Thesis, Physics and Chemistry of Condensed Matter, Debye Institute, University of Utrecht, Netherlands (2003).
- (3) G. Jaeckel, Z. Tech. Phys. **6**, 301 (1926).
- (4) A. P. Alivisatos, J. Phys. Chem. **100**, 13226 (1996).
- (5) M. Bruchez Jr, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, and A. P. Alivisatos, Science **281**, 2013 (1998).
- (6) V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, S. Xu, A. Malko, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H. J. Eisler, and M. G. Bawendi, Science **290**, 314 (2000).
- (7) W. U. Huynh, J. J. Dittmer, and A. P. Alivisatos, Science **295**, 2425 (2002).
- (8) Gao et al, Nature Biotechnology **22** (8) , 969-976, (2004)
- (9) Tsu DV, Lucovsky G, Mantini MJ. Local atomic structure in thin films of silicon nitride and silicon diimide produced by remote plasma-enhanced chemical-vapor deposition. Phys. Rev. B **33**, 7069– 7076 (1986).
- (10) Optical properties of semiconductor nanocrystal, S. V. Gaponenko, Cambridge University press p. 41 (1998).
- (11) Ma TP. Making silicon nitride film a viable gate dielectric. IEEE Trans Electron Devices **45**, 680– 690 (1998).
- (12) Zhai G, Yang J, Cue N, Wang X-S. Surface structures of silicon nitride thin films on Si(111). Thin Solid Films **366**, 121–128 (2000).
- (13) N. M. Park, T. S. Kim, and S. J. Park, Appl. Phys. Lett. **78**, 2575 (2001).
- (14) M. Pepper, in Insulating Films on Semiconductors 1979, edited by G. G. Roberts and M. J. Morant Institute of Physics, London, Vol. **50**, p.

- 193 (1980).
- (15) M. J. Powell, B. C. Easton, and O. F. Hill, *Appl. Phys. Lett.* **38**, 794 (1981).
 - (16) D. A. Muller, T. Sorsch, S. Moccio, F.H. Baumann, K. Evans-Lutterodt, and G. Timp, *Nature* **399**, 758 (1999).
 - (17) M. Shulz, *Nature* **399**, 729 (1999).
 - (18) Y. Shi, X. Wang, and T.P. Ma, *IEEE Transactions on Electron Devices* **46**, 362 (1999).
 - (19) H. C. Pao and M. O'Connell, *Appl. Phys. Lett.* **12**, 260 (1968).
 - (20) V.A. Gritsenko, In *Proc. of NATO Advanced Research Workshop: Fundamental Aspects of Ultrathin Dielectrics on Si-based Devices toward an Atomic Scale Understanding. High Technology. Vol. 47*, (Kluwer Academic, Boston, USA, 1998) 335.
 - (21) S. Minami, K. Ujiie, M. Terasawa, K. Komori, K. Furusawa, and Y. Kamigaki, *IEICE Transactions on Electronics* **E77-C**, 1260-1269 (1994).
 - (22) X. W. Wang, Y. Shi, T. P. Ma, G. J. Cui, T. Tamagawa, J. Golz, B. Halpern, and J. Schmitt in *1995 Symp. VLSI Technol. Dig. Tech. Papers*, pp. 109–110.
 - (23) M. L. Brongersma, A. Polman, K. S. Min, and H. A. Atwater, *J. Appl. Phys.* **86**, 759 (1999).
 - (24) W. K. Choi, W. K. Chim, C. L. Heng, L. W. Teo, D. A. Antoniadis, and E. A. Fitzgerald, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2014 (2002).
 - (25) V. Lemann, U. Gosele, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 856 (1991).
 - (26) D. Zhang, R. M. Kolbas, P. D. Milewski, D. J. Lichtenwalner, A. I. Kingon, J. M. Zavada, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2684 (1994).
 - (27) Y. Maeda, N. Tsukamoto, Y. Yazawa, Y. Kanemitsu, Y. Matsumoto, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 3168 (1991).
 - (28) K. A. Littau, P. J. Szajowski, A. J. Miller, A. R. Kortan, L. E. Brus, *J. Phys. Chem.* **97**, 1224 (1993).
 - (29) S. Hayashi, T. Nagareda, Y. Kanzawa, K. Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 3840 (1993).

- (30) E. Werwa, A. A. Seraphin, L. A. Chiu, C. Zhou, K. D. Kolen-brander, *Appl. Phys. Lett.* **64** 1821 (1994).
- (31) M. H. Ludwig, R. E. Hummel, S. S. Chang, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12** 3023 (1994).
- (32) T. Shimizu-Iwayama, K. Fujita, S. Nakao, K. Saitoh, T. Fujita, N. Itoh, *J. Appl. Phys.* **75** 7779 (1994).
- (33) K. L. Wang, J. L. Liu and G. Jin, *Journal of Crystal Growth* **237-239**, 1892 (2002).
- (34) 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).
- (35) D. V. Averin and K. K. Likharev, *J. Low-Temp. Phys.*, **77**, 2394 (1986).
- (36) F. Meseguer, A. Blanco, H. Miguez, F. Garcia-Santamaria, M. Ibisate and C. Lopez, *Coll. Surf.* **202**, 281 (2002).
- (37) I. Shlimak, I. Vagner and V. I. Safarov, in *Proceedings of the 25th International Conference on the Physics of Semiconductors*, Springer, Osake (2000).
- (38) Y. E. Jie, Y. N. Xiong, A. T. S. Wee, C. H. A. Huan and W. Ji, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3936 (2000).
- (39) J. Nishii, K. Kintaka, H. Hosono, H. Kawazoe, M. Kato and K. Muta, *Phys. Rev. B*, **60**, 7166 (1999).
- (40) A. V. Kolobov, S. Q. Wei, W. S. Yan, H. Oyanagi, Y. Maeda and K. Tanaka, *Phys. Rev. B*, **67**, 195314 (2003).
- (41) G. Kartopu, S. C. Bayliss, V. A. Karavanskii, R.J. Curry, R. Turan, A. V. Sapelkin, *Journal of Luminescence* **101**, 275–283 (2003).
- (42) Wilcoxon J P, Provencio P P and Samara G. A. *Phys. Rev. B* **64**, 35417 (2001).
- (43) H. C. Liu, M. Gao, J. McCaffrey, Z. R. Wasilewski, and S. Fafard, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 79 (2001).
- (44) J. R. Ferraro, K. Nakamoto, *Introductory Raman Spectroscopy*, Academic Press, San Diego (1995).
- (45) D. Long, *Raman Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York (1971).
- (46) Ingle, James D. Jr, and Stanley R. Crouch. *Petrochemical Analysis*.

- Upper Saddle River: Prentice-Hall, (1988).
- (47) Skoog, Douglas A., F. James Holler, and Timothy A. Nieman. Principles of Instrumental Analysis. Philadelphia: Harcourt, (1998).
 - (48) Kittel, C., Introduction to Solid State Physics, Wiley, New York 45, (1996).
 - (49) Perkowitz, S., Optical Characterization of Semiconductors, Academic Press, London, (1993).
 - (50) C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo, Phys. Rev. B **48**, 11024 (1993).
 - (51) A. D Yoffe, Adv. Phys. **42** (1993) 173.
 - (52) W. J. Goedheer, Plasma Sources Sci. Technol., vol. **9** (2000), page.507
 - (53) J. Robinson and K. A. Holbrook, Unimolecular Reactions. New York: Wiley Interscience, (1972).
 - (54) J. M. Lifshitz and V. V. Slyozov, J. Phys. Chem. Solids **19**, 35 (1961).
 - (55) C. Wagner, Z. Elektrochem. **65** 581 (1961).
 - (56) The Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids, Fundamentals of Physics Metallurgy, J. C. Cahn, Institute of Metals: London 103 (1969).
 - (57) C. Bonafos, B. Colombeau, M. Carrada, A. Altibelli and A. Clavarie Mat. Sci. Eng. B **88**, 112 (2002).
 - (58) M. Volmer and A. Weber, Z. Physik. Chem. **119** 277 (1925).
 - (59) Fundamentals of Physical Metallurgy, J. D. Verhoeven, John Wiley and Sons p. 220, 222, 400, 402 (1975).
 - (60) Scheglov K. V., Yang C. M., Vahala K. J. and Atwater H. A. Appl. Phys. Lett. **66** 745 (1995).
 - (61) King Y. C., King T. J. and Hu C. IEEE Trans. Electron. Devices **48** 696 (2001).
 - (62) D. C. Paine, C. Caragianis, T. Y. Kim, Y. Shigesato, and T. Ishahara, Appl. Phys. Lett. **62**, 2842 (1993).
 - (63) S. Wolf, R. N. Tauber, Silicon Processing for the VLSI Era: Process Technology, Vol. 1, 2nd Ed., Lattice Press, (2000).
 - (64) De Salvo B, Ghibaud G, Pananakakis G, Masson P, Baron T, Buffet

- N, et al. Experimental and theoretical investigation of nano-crystal and nitride-trap memory devices. *IEEE Trans Electron Dev* **48**(8):1789–99 (2001).
- (65) Zhai G, Yang J, Cue N, Wang X-S. Surface structures of silicon nitride thin films on Si(111). *Thin Solid Films*, **366** p. 121–128 (2000).
- (66) X. X. Qu et. al. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1656 (1994).
- (67) X. X. Qu, K. J. Chen, M. X. Wang, Z. F. Li, W. H. Shi and D. Feng *Solid State Communications* **90** (9) , 549-551 (1994).
- (68) A. R. Wilkinson, and R. G. Elliman, *Phys. Rev. B* **68** 155302 (2003).
- (69) S.Ağan, A. Çelik-Aktaş, J. M. Zuo, A. Dana, A. Aydınli *Appl. Phys. A* **83**, 107-110 (2006).
- (70) Yoshihito Maeda, *Phys. Rev. B* **51** (3), 1658-1670 (1995).
- (71) P. Laitinen, A. Strohm, J. Huikari, A. Nieminen, T. Voss, C. Grodon, I. Riihimaaki, M. Kummer, J. Aysto, P. Dendooven, J. Raisanen, W. Frank and the ISOLDE Collaboration 89 *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002).
- (72) J. C. Tsang, P. M. Mooney, F. Dacol, and J. O. Chu, *J. Appl. Phys.* **75**, 8098 (1994).
- (73) C. Kaito, K. Kamitsuji, S. Tanaka, O. Kido, M. Kurumada, T. Sato, Y. Kimura, H. Suzuki, Y. Saito *Thin Solid Films* **483**, **396– 399** (2005).
- (74) M. I. Alonso and K. Winer *Phys. Rev. B* **39** (2989) 10056.
- (75) P. Y. Timbrell, J. M. Baribeau, D. J. Lockwood and J. P. McCaffrey, *J. Appl. Phys.*, **67** (10), 6297 (1990).
- (76) J. S. Lannin, *Phys. Rev. B*, **16**, 1510 (1977).
- (77) Y. Kanemitsu, H. Uto, Y. Masumoto, and Y. Maeda, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2187 (1992).
- (78) Y. H. Ye, J. Y. Zhang, X. M. Bao, X. L. Tan, and L. F. Chen, *Appl. Phys. A*, **67**, 213 (1998).
- (79) S. Sato, S. Nozaki, H. Morisaki, and M. Iwase, *Appl. Phys. Lett.*, **66** (23), 3176 (1995).
- (80) V. Higgs et. al. *J. Phys. Condes. Matter.* **12**, 10105 (2000).
- (81) K. Terashima et. al. *Appl. Phys. Lett.* **65**, 651 (1994).

- (82) J. P. Noel et. al. Appl. Phys. Lett. **61**, 690 (1992), F. Y. Huang et. al. Appl. Phys. Lett. **76**, 2680 (2000).
- (83) K. Shum et al. Appl. Phys. Lett. **71** 1074 (1997).
- (84) Y. M. Yang, X. L. Wu, L. W. Yang, G. S. Huang, T. Qiu, and Y. Shi G. G. Siu and Paul K. Chu Journal of Applied Physics **99**, 014301 (2006).
- (85) M. Holtz, W. M. Duncan, S. Zollner and R. Liu, J. Appl. Phys., **88**(5), 2523 (2000).
- (86) E. V. Jelenkovic, K. Y. Tong, Z. Sun, C. L. Mak and W. Y. Cheung, J. Vac. Sci. Technol. A, **15** (6), 2836 (1997).
- (87) W. K. Choi, Y. W. Ho and V. Ng Materials Phys. Mech. **4** 46-50 (2001).
- (88) I. H. Campbell and P. M. Fauchet, Solid State Commun., **39** 625 (1981).
- (89) D. R. Dos Santos and I. L. Torriani, Solid State Commun. **85** 307 (1993).
- (90) M. Kawata, S. Nadahara, J. Shiozawa, M. Watanabe, and T. Katoda, J. Elec. Mater., **19**(5), 407 (1990).
- (91) M. Fujii, S. Hayashi, and K. Yamamoto, Appl. Phys. Lett., **57**(25), 2692 (1990); M. Fujii, S. Hayashi, and K. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys., **30**(4), 687 (1991).
- (92) X. L. Wu, T. Gao, X. M. Bao, F. Yan, S. S. Jiang, and D. Feng, J. Appl. Phys., **82**(5), 2704 (1997).
- (93) D. Olego and M. Cardona, Phys. Rev. B **25**, 1151 (1982).
- (94) Z. Cao and X. Zhang, J. Appl. Phys. **96**, 4273 (2004).
- (95) A. Wellner, V. Paillard, C. Bonafos, H. Coffin, A. Claverie, B. Schmidt and K. H. Heinig, J. Appl. Phys. **94**, 5639 (2003).