

T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SİLİSYUM TABANLI NANOKRİSTALLERİN
YAPISAL VE OPTİKSEL İNCELENMESİ

Dilek ÜNAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

EYLÜL 2012

T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SİLİSYUM TABANLI NANOKRİSTALLERİN
YAPISAL VE OPTİKSEL İNCELENMESİ

Dilek ÜNAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMANLAR

Yrd. Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK

Prof. Dr. Sedat AĞAN

EYLÜL 2012

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

Bu çalışma jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.



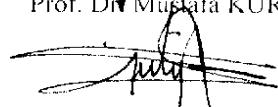
Başkan

Prof. Dr. Sedat AĞAN



Üye

Prof. Dr. Mustafa KURT



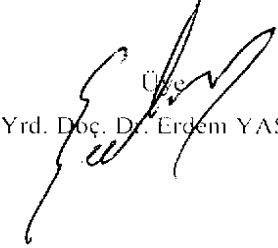
Üye

Yrd. Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK



Üye

Yrd. Doç. Dr. Belgin ERDEM



Üye

Yrd. Doç. Dr. Erdem YAŞAR

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.../.../2012

(İmza Yeri)

Doç. Dr. Mahmut YILMAZ

Enstitü Müdürü

ÖZET

SİLİSYUM TABANLI NANOKRİSTALLERİN YAPISAL VE OPTİKSEL İNCELENMESİ

Dilek ÜNAL

Bu çalışmanın amacı, güncel teknolojik uygulamalarda birçok araştırmacının dikkatlerini üzerine çekmeyi başaran nano boyutlarda malzeme üretimidir. Bu amaçla Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme (PECVD) tekniği ile ince filmler büyütüldü. Bu filmler, matris içinde nanokristallerin oluşabilmesi için tavlama işlemine tabi tutuldu. Tavlama işlemiyle silisyum oksit (SiO_2) film içerisinde oluşan Ge nanokristaller, Yüksek Çözünürlüklü Geçirgen Elektron Mikroskobu (HRTEM), Raman, Fotoışım (PL) ve Fourier Transform Infrared (FTIR) spektroskopisi teknikleriyle incelendi. Ge nanokristal içeren SiO_2 ince filmler GeH_4 , SiH_4 ve N_2O gazlarının farklı akış oranları kullanılarak plazma ortamında büyütüldü. Tavlama işleminin bir sonucu olarak farklı gaz akış oranları için Raman ve FTIR spektroskopisi yardımıyla Ge nanokristal oluşumları görüldü. Elde edilen sonuçlar nanokristal boyutunun gaz akış oranına bağlı olduğunu açıkça göstermektedir. Ayrıca, PL yardımıyla bu kristallerin optiksel özellikleri araştırıldı. Bu tezde sunulan sonuçlar literatür ile uyum içindedir.

Anahtar Kelimeler: Si ve Ge Nanokristal, Kuantum nokta, PECVD, HRTEM, FTIR, Fotoışım, Raman Spektroskopisi, Silisyum oksit

ABSTRACT

STRUCTURAL AND OPTICAL INVESTIGATION OF SILICON-BASED NANOCRYSTALS

Dilek ÜNAL

The aim of this study is the production of nano-sized materials managed to attract the attention of many researchers in recent technological applications. For this aim, thin films have been grown using by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) technique. After that, these films have been subjected to annealing for the formation of nanocrystals in the matrix. Ge nanocrystals formed by annealing in silicon oxide (SiO_2) film were investigated with High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM), Raman, photoluminescence (PL) and Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopic techniques. SiO_2 thin films containing Ge nanocrystals have been grown by using various gas flow rates of GeH_4 , SiH_4 and N_2O gases in the plasma chamber. As a result of annealing it were seen Ge nanocrystals formations for various gas flow rates by Raman and FTIR Spectroscopy. The obtained results show that nanocrystal size depend on gas flow rate, clearly. Moreover, optical properties have been investigated for these nanocrystals by using PL. The results presented in this thesis have showed good agreement with literature.

Keywords: Si and Ge nanocrystals, Qunatum dot, PECVD, HRTEM, FTIR, Photoluminescence, Raman Spectroscopy, Silicon oxide

TEŐEKKÖR

Bu tezin hazırlanması sırasında hiçbir yardımı esirgemeyen ve bilimsel olgunluğa eriőebilmem için bilgi ve deneyimlerini benimle paylaőan, tez yöneticisi hocalarım, Sayın Prof. Dr. Sedat AĞAN'a ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Hülya ÖZTÖRK'e, biz genç araőtırmacılara büyük destek olan Sayın Prof. Dr. Mustafa KURT hocama, bilimsel deney imkanlarını bizlerin hizmetine veren Kırıkkale Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Laboratuvarları (KÜBTAL) yetkili ve uzmanlarına, tez çalışmalarım esnasında, bilimsel konularda yardımını gördüğüm hocalarım Sayın Yrd. Doç. Dr. Bünyamin ŞAHİN'e, Sayın Yrd. Doç. Dr. Erdem YAŞAR'a ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Yusuf ERDOĞDU'ya, ayrıca bölüm başkanımız Sayın Doç. Dr. Sıtkı EKER ve diğer bölüm hocalarım, bana destek olan arkadaşım Mikail Doęuő KARAKAŐ'a, son olarak birçok konuda olduğu gibi, tezimi hazırlamam esnasında da maddi ve manevi konularda yardımlarını esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Nanoteknoloji	2
1.2. Düşük Boyutlu Yapılar: Kuantum Kuyuları, Kuantum Telleri ve Kuantum Noktaları	10
2. MATERYAL VE YÖNTEM	13
2.1. Giriş	13
2.2. Ge ve Si Kuantum Noktaları	14
2.3. Ge Kuantum Noktalarının Oluşumu	18
2.4. SiO ₂ Matris İçerisinde Si ve Ge Nanokristallerin Elde Edilmesi	19
2.5. Nanokristal Oluşum Teorileri	21
2.5.1. Klasik Çekirdeklenme (Nucleation) Teorisi	21
2.5.2. Ostwald Topaklanması	22
2.6. Plazma Destekli Kimyasal Buharlaştırma Sistemi (PECVD)	23
2.7. Tavlama Fırını	27
2.7.1. Deneysel Düzenek	28
2.7.1.1. Azot Fırını	28
2.7.1.2. Vakum Fırını	29
2.8. TEM Numunesi Hazırlama	30
2.8.1. Yapıştırma ve Zımparalama İşlemleri	30

2.8.2. İyon Bombardımanı İle Numune Hazırlama	31
2.9. Geçirgen Elektron Mikroskobu (TEM)	33
2.10. Spektroskopik Yöntemler	38
2.10.1. Raman Spektroskopisi	39
2.10.1.1. Raman Spektroskopisi Deney Düzeneği	42
2.10.1.2. Monokromatör	43
2.10.2. Fotoışım Spektroskopisi	45
2.10.2.1. Fotoışım Spektroskopisinin Uygulamaları	46
2.10.2.2. Yarıiletken Malzemelerde Bant Geçişleri	46
2.10.2.3. Fotoışım Deney Düzeneği	49
2.10.2.4. Kızılötesi Fotoışım	50
2.10.3. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi	51
2.10.3.1. İnfrared Spektroskopisi	51
2.10.3.2. IR Spektrumu Alma Teknikleri	55
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	57
3.1. Giriş	57
3.2. PECVD Tekniği ile Numune Hazırlama	57
3.3. HRTEM Sonuçları	58
3.3.1. 950 °C de Tavlanmış Numunelerin HRTEM Görüntüleri	58
3.4. Raman Spektroskopisi Sonuçları	65
3.5. Fotoışım Spektroskopisi Sonuçları	68
3.6. FTIR Spektroskopisi Sonuçları	72
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	76
KAYNAKLAR	77

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE

Sayfa

2.1. Bazı yarıiletken malzemeler için hesaplanmış eksiton Bohr yarıçapı ve yasak enerji aralığının yaklaşık değerleri	17
2.2. Stokes, Rayleigh ve Stokes olmayan saçılmalar için enerji seviyeleri ve oluşan etkileşmelerin gösterimi	41
2.3. Jobin Yvon (JY) U1000 marka monokromatörün teknik özellikleri	44
3.1. Silikon oksit numunelerde gözlenen Kızılötesi titreşimler	73

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Son dört asırda bilim ve teknolojiye meydana gelen değişimler.....	2
1.2. Farklı boyutlardaki CdSe (kadmiyum-selenyum) nano parçacıkların yaptığı ışımalar.....	7
1.3. Nanokristal boyutuna bağlı ışımaya dalga boyu değişimi.....	7
1.4. Nanokristal kompozisyonuna bağlı ışımaya dalga boyundaki değişim.....	8
1.5. Değişik boyutlardaki sistemler için seviye yoğunluğu: a) Hacim, b) Kuantum kuyusu, c) Kuantum teli, d) Kuantum nokta yapı (Nanokristal).....	11
2.1. Yarıiletkenlerde bant geçişleri a) Direkt bant geçişi b) Dolaylı bant geçişi.....	14
2.2. Yarıiletken malzemelerde enerji bant diyagramının gösterimi a) Hacimsel yapıdaki yarıiletken malzemeler için b) Nanokristal boyutundaki yarıiletken malzemeler için.....	15
2.3. Ge ve Si kuantum noktalarında nanokristal çapına bağlı eksiton enerjisinin değişimi.....	16
2.4. Yazma ve programlama zamanının nanokristal boyutuna bağlı değişimi.....	19
2.5. Silisyum alttaş üzerinde, silikon dioksit (SiO ₂) matrisi içerisine yerleştirilerek elde edilen yarıiletken nanokristaller.....	20
2.6. Sistemin toplam serbest enerjisinin embriyo veya çekirdek çapına bağlı değişimi.....	22
2.7. Küçük kristallerin yüzey alanının hacmine oranı büyüklerinkine göre daha fazladır.....	23
2.8. Plazma ile Güçlendirilmiş Kimyasal Depolama (PECVD) sistemi.....	25
2.9. a) Alttaş üzerine SiO ₂ in büyütülmesi b) Oluşan iki katlı yapının üzerine yeniden SiO ₂ içerisinde Germaniyum nanokristallerin büyütülmesi.....	26
2.10. PECVD yöntemiyle büyütülen ince filmlerin tavlanması işleminde kullanılan azot fırınının şematik gösterimi.....	28
2.11. Tavlama fırını sıcaklığının 1350 °C ye ayarlandıktan sonra fırın içerisinde mesafeye bağlı elde edilen sıcaklık grafiği.....	29
2.12. İnce filmlerin PECVD yöntemi ile büyütülmesinden sonra tavlanması işleminde kullanılan Vakum fırınının ayrıntılı şeması.....	30

2.13. İyon değirmeninde delinmek üzere bakır pulla yapıştırılarak hazırlanmış ve daha sonra delinmiş 2 adet numunenin temsili resmi.....	31
2.14. TEM numunelerinin hazırlanmasında kullanılan Fischione1010 model iyon değirmeninin resmi	32
2.15. TEM numunelerinin hazırlanmasında kullanılan küçük açılı iyon değirmeninin şematik gösterimi	32
2.16. Geçirgen Elektron Mikroskopunda görüntü numuneden geçen elektronlarla oluşmaktadır	34
2.17. Geçirim elektron mikroskopunun genel yapısı.....	35
2.18. Geçirgen Elektron Mikroskopunun (TEM) içyapısının ayrıntılı gösterimi	36
2.19. Raman saçılması için şematik gösterim.....	40
2.20. Raman spektroskopisi ölçüm işlemlerinin gerçekleştirildiği deneysel düzeneğin şematik gösterimi.....	43
2.21. Optiksel ölçüm işlemlerinde kullanılan Monokromatörün şematik gösterimi.....	45
2.22. a) Yarıiletken malzemede temel soğurma şeması b) Yarıiletken malzemede temel soğurma spektrumu.....	48
2.23. Malzemelerde meydana gelen Eksitonik etkinin şematik gösterimi	49
2.24. Kızılötesi fotoşıma deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	50
2.25. Moleküllerin yaptığı bazı titreşimler	53
2.26. FTIR Spektroskopisi deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	55
3.1. 950 °C 7,5 dakika süreyle tavllanmış 200 sccm Ge katkılı çok katlı numunenin 5 nm ölçeğinde elde edilen HRTEM görüntüsü.....	58
3.2. 950 °C 7,5 dakika süreyle tavllanmış 200 sccm Ge katkılı çok katlı numunenin 5 nm ölçeğinde elde edilen farklı bir HRTEM görüntüsü	59
3.3. 950 °C 7,5 dakika süreyle tavllanmış 200 sccm Ge katkılı çok katlı numunenin 5 nm ölçeğinde elde edilen farklı bir HRTEM görüntüsü	59
3.4. 950 °C 7,5 dakika süreyle tavllanmış 200 sccm Ge katkılı çok katlı numunenin 2 nm ölçeğinde elde edilen HRTEM görüntüsü.....	60
3.5. 950 °C 7,5 dakika süreyle tavllanmış 200 sccm Ge katkılı çok katlı numunenin HRTEM görüntüsü. Alttaş (1), Germanyum yapı (2), Silisyum yapı (3) ve SiO ₂ yalıtkan tabaka (4).....	61

3.6.	950 °C 7,5 dakika süreyle tavllanmış 200 sccm Ge katkılı çok katlı filmlerde kristalleşmenin oluştuğu bölgelerden alınmış elektron kırınım deseni.....	62
3.7.	Sıcaklıkla nanokristal boyutu, ara yüzey hallerinin yoğunluğu ve kristalleşme oranı arasındaki ilişki.....	63
3.8.	SiO ₂ içerisinde oluşturulan nanokristallerin sayısının altaşa olan uzaklığı a) Küçük nanokristaller b) Büyük nanokristaller	64
3.9.	45 sccm GeH ₄ ve 200 sccm SiH ₄ gaz akış oranları kullanılarak oluşturulan SiO ₂ : Ge filmlerde. T=1100 °C sıcaklık ve t=7,5 dakika süreli tavlama elde edilen numune için Raman spektroskopisi	65
3.10.	90 sccm GeH ₄ ve 200 sccm SiH ₄ gaz akış oranları kullanılarak oluşturulan SiO ₂ : Ge filmlerde. T=1100 °C sıcaklık ve t=7,5 dakika süreli tavlama elde edilen numune için Raman spektroskopisi	66
3.11.	120 sccm GeH ₄ ve 200 sccm SiH ₄ gaz akış oranları kullanılarak oluşturulan SiO ₂ : Ge filmlerde. T=1100 °C sıcaklık ve t=7,5 dakika süreli tavlama elde edilen numune için Raman spektroskopisi	67
3.12.	Farklı gaz akış oranlarında büyütülen 1100 °C de fırınlanan örneklerin Raman grafiği	68
3.13.	Hacimli bir yapı ve kuantum nokta yapılarıdaki geçişlerin şematik gösterimi.....	69
3.14.	Kuantum nokta yapıda farklı durumların varlığındaki elektron deşik geçişlerinin sembolik gösterimleri.....	69
3.15.	1100 °C sıcaklık değerinde, farklı GeH ₄ gaz akış oranlarında ve belirli bir sürede tavlansız hazırlanan SiO ₂ : Ge film için PL spektroskopisi.....	71
3.16.	1100 °C sıcaklık değerinde, farklı GeH ₄ gaz akış oranlarında ve tavlansız hazırlanan SiO ₂ : Ge film için PL spektroskopisi.....	72
3.17.	Silisyum nitrür film için N ₂ O ve NH ₃ akış oranlarının fonksiyonu olarak infrared absorpsiyon spektrumu	73
3.18.	Farklı gaz akış oranlarında büyütülen örneklerin 1100 °C de FTIR grafiği. (1: Si-O salınımı, 2: Si-O bükülmesi, 3: Si-H bükülmesi, 4: Si-O simetrik gerilmesi, 5: Si-O asimetrik gerilmesi, 6: Si-H gerilmesi, 7: N-H...N gerilmesi, 8: N-H gerilmesi)	74

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

E_g	Yasak enerji aralığı
r^*	Kritik çekirdek yarıçapı
r	Yarıçap
h	Planck Sabiti
λ	Dalga boyu
P	Momentum
c	Işık hızı
E_v	Valans bandı
E_f	Fermi enerjisi
E_c	İletkenlik bandı
β	Bohr magnetonu
I	Şiddet
K	Dalga Sayısı
w	Frekans
a	Lineer Soğurma Katsayısı
PECVD	Plazma Destekli Kimyasal Buharlaştırma
PVD	Fiziksel Buhar Biriktirme
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
HRTEM	Yüksek Çözünürlüklü Geçirgen Elektron Mikroskobu
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
PL	Fotoışım
DC	Doğru Akım
RF	Radyo Frekansı
MD	Mikrodalga
MW	Mikrodalga Frekansı

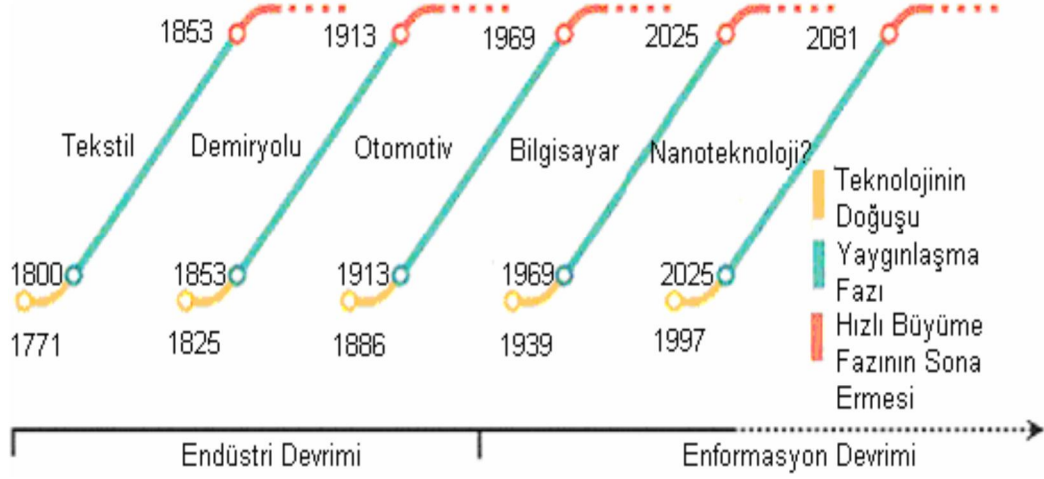
1. GİRİŞ

İnsanoğlu var olduğundan beri doğayı tanımaya çalışmış, hayatta kalmanın ve daha iyi yaşam koşullarının yollarını araştırmıştır. Günlük hayattaki mücadeleleri sonucu bilgi birikimine sahip olmuşlardır ve bu bilgi birikimi sayesinde bilim oluşmuştur. Bilim ve teknoloji karşılıklı etkileşim içerisinde dir. Bilimdeki gelişme teknolojideki gelişmeyi sağladığı gibi teknolojideki gelişme de bilimsel gelişmeyi sağlar. Bilim ve teknoloji, insanların ihtiyaçlarından doğmuştur. Teknoloji üreten ülkeler üretmeyen ülkelerden daha zengin hale gelmiştir. 18. yüzyılın sonundan itibaren her yüzyılda iki kere bilim ve teknolojide yaşanan temel gelişmeler sayesinde insan hayatı derinden etkilenmiş ve refah düzeyi artmıştır.

1856 yılında Faraday maddenin yapısal özeliklerinin boyuta bağımlılığı üzerinde çalışmıştır [1]. Gözlemlerinde bir metalin boyutu kdke, belli bir değerden sonra renginin boyuta bağımlı hale geldiğini farkettiler. Faraday 1857 de yaptığı deneyle durağan atmosfer içindeki metal telleri fnyeye patlatarak buharlaşma ile ince film kapladı. Faraday'ın metallerde gözlediği olgunun yarıiletkenler için de geçerli olduğu anlaşılmıştır. Bugün malzeme boyutlarının, bir malzemenin elektriksel ve optiksel özellikleri ile ilişkili olduğu bilinmektedir.

20. yüzyılın sonunda bilim adamları nanometre ölçülerinde bilime yönelmişlerdir. Nanoteknoloji terimi ilk kez Tokyo niversitesinden 1974 yılında Norio Taniguchi tarafından nanometre ölçeğinde malzeme mühendisliği için kullanıldı [2]. Nanoteknoloji terimi 100 nanometre (nm) veya daha kk boyutlu malzeme, sistem ya da süreçleri için kullanılır. 100 nm boyutu düşünüldüğünde: DNA sarmalı 2,5 nm genişlikte, protein molekülü 5 nm, virüs 150 nm, kırmızı kan hcretisi 7000 nm ve insan saç teli 80000 nm genişliktedir. Maddenin temel özelikleri nano ölçekte değişir. Nano parçacıkların fiziksel ve kimyasal özelikleri aynı maddenin büyük parçalarından farklılık gösterir. Farklılık gösteren bu özelliklerden bazıları renk, znrllk, madde mukavemeti, mobilite, kimyasal reaksiyonlar ve biyolojik aktivitelerdir [3].

Atomların doğrudan görüntülerini veren taramalı tünelleme mikroskopunun ve bundan türetilen atomik kuvvet mikroskopunun keşfi, nanometre boyutlarında fiziğe ve kimyaya çok güçlü bir göz kazandırmıştır. Bu mikroskoplarla nanometre aleminde çeşitli süreçleri, etkileşimleri, kimyasal reaksiyonları gözlemek ve atomları teker teker kontrollü bir şekilde istenen yerlere taşıyıp yapay malzemeler oluşturmak mümkündür.



Şekil 1.1. Son dört asırda bilim ve teknolojide meydana gelen değişimler [4]

Şekil 1.1 son dört asırda bilim ve teknolojide meydana gelen değişimleri göstermektedir. Bilimde elde edilen gelişmeler ve gelinen son durum, nanometre boyutlarında malzemelerin teknolojiye ne kadar büyük olanaklar kazandırabileceğini göstermiştir. Nanoteknoloji, bilgisayar devrimini izleyen ve 21. yüzyıla damgasını vuracak bir teknoloji devrimi olarak değerlendirilmektedir [4].

1.1. Nanoteknoloji

Yunancada cüce anlamına gelen nano ölçeği metrenin milyarda birine denk gelir. Nanometre ölçeği bir insanın saç telinin 80.000 de birine karşılık gelen bir büyüklüktür. Nanobilim ve nanoteknolojinin tam bir tanımı olmamakla birlikte, genel görüşe göre 1-100 nm boyutlardaki maddelerin anlaşılması, kontrol edilmesi ve

atomal seviyede değiştirilip işlevsel hale getirilmesidir. Nanoteknoloji; fizik, kimya, biyoloji ve mühendislik gibi disiplinler arası bir konuma sahip olmasının yanısıra, endüstrilerde, savunma, ilaç, elektronik, tarım, sağlık gibi bütün alanlara potansiyel etkileri bulunmaktadır. Bu nedenle birçok gelişmiş ülke tarafından kritik araştırma alanı olarak görülmekte ve desteklenmektedir. Bu konuda ilk çalışmalar, Japonya'da 1991 de Nano-tüp adı altında Sumio Iijima tarafından başlatılmıştır [5].

Bu bilim dalı disiplinler arası bir bilim dalıdır. Birçok bilim dalının birleşerek, birbirine destek vererek, yukarıdaki tanıma uygun araştırma geliştirme yapmasıdır. Bu bilim dalları fizik, malzeme bilimi, robotik, kimya, biyoloji, makine mühendisliği, elektrik mühendisliği ve bunların alt dalları olabilir. Nanoteknoloji, şimdiki bilim dallarının nanoseviyeye inerek orada araştırma yapması olarak da görülebilir. Nanoteknolojinin amacı şimdiki teknolojiyi nanoseviyeye indirmeye çalışmak değil, mikro düzeyde yapamadığımız işleri nanoseviyede başarabilmek için uğraşmaktır. Bir su molekülünün özelliklerini ortaya çıkarmak nanoteknolojinin işi değildir. Suyun nano düzeyde makro düzeyde olmayan özelliklerini bulmak ve kontrol etmek nanoteknolojinin işidir.

Nanoteknolojide kullanılan mikroskoplardan en yaygın olanı atomik kuvvet mikroskobu ve taramalı tünelleme mikroskobudur. Elektron demeti litografyası, moleküler hüzme epitaksisi de nanomalzemeleri manipüle etmeye elverişli hale getirir ve alışılmamış özellikleri gözlemleyebiliriz. Nanoteknolojik ürünlere örnek olarak moleküler yapıya sahip polimerler, yeni bilgisayar çipi tasarımı, bronzlaşmama losyonu, kozmetik, ilaç taşınması verilebilir.

Nanoteknolojinin faydalarının yanısıra muhtemel zararları da vardır. Nano ölçekteki malzemelerin tek başlarına ya da başka atom grupları ile beraber iken nasıl davrandıkları bilinmemektedir. Normal şartlarda zararsız olarak bilinen bir malzeme, nano ölçekte hiç beklenmedik şekilde davranabilir. Örneğin bazı karbon nanotüplerin

asbest gibi davrandığı, nanogümüşün bakterileri öldürdüğü elde edilen bilgilerden sadece ikisidir. Bu nedenle nanoteknoloji kontrollü bir şekilde geliştirilmelidir. Kuantum noktacıları ya da nanokristaller büyüklükleri 2-10 nm arasında değişen bir yarıiletken türüdür. Boyutlarının küçük olmasından dolayı kuantum noktacılarının özellikleri üzerinde kolayca oynanabilir ve böylece bu parçacıklar yeni uygulamalarda kullanılabilir. Kuantum noktacılarının özellikleri boyut ve atomik yapısına bağlıdır. Günümüzde nanobilim alanındaki bilgi birikimi, akademik çevreler ve kolektif laboratuvar çalışmaları sayesinde hızlı bir biçimde artmaktadır. Bu dinamik yapı, nanoteknolojiyi geleceğin bilimi yapma konusunda sağlam bir şekilde ileriye götürmektedir.

Nanoteknoloji bir yandan eski teknolojilere yeni bakış açıları getirirken diğer yandan da, daha önemli ve kritik olarak, önceleri imkânsız gibi görünen yeni teknolojilere ve uygulamalara kapı aralamaktadır. Örneğin; malzemelerin özellikleri nanoteknoloji sayesinde daha iyi anlaşılmış, dolayısıyla bu malzemelerin kullanıldığı uygulamalarda belirgin iyileştirmeler gözlenmiştir. Nanoseviyede işlevselleştirilmiş nano elektronik ve bilgisayar teknolojileri açısından değerlendirilirse elektronik araçların nanometre ölçeklerinde elde edilmesi ile halen kullanılmakta olan sistemlerinin işlem güçleri ve kapasiteleri birkaç kat artacaktır. Nano teknolojinin kullanım alanlarından biri olarak gösterilen kuantum bilgisayarların geliştirilmesi ile günümüzün en modern bilgisayarları olan Pentium bilgisayarlarla kıyaslanamayacak seviyelerde işlem gücü elde etmek olası bir durum haline gelecektir. Bunlara ek olarak elektronik araçlar için geliştirilen sensör, gösterge sistemleri ve sinyal iletimi alanlarında ciddi ilerlemeler kaydedilecektir [6,7]. Öte yandan, nano seviyede işlevselleştirilmiş nano parçacıklarla kanserli dokuların yok edilmesi ancak nanoteknolojiyle mümkün hale gelmiştir. Önümüzdeki yıllarda nanoteknolojinin birçok alan için ne kadar vazgeçilmez olduğu daha iyi anlaşılmaya başlanacaktır. Özellikle sağlık, savunma, tekstil, enerji, elektronik ve fotonik gibi alanlarda elde edilecek katma değeri yüksek ürünlerin insanoğlunun hayatını kolaylaştırması beklenmektedir.

Günümüz teknolojisinde elektronik aygıtların ve tümleşik devrelerin çoğu silisyum kristali kullanılarak üretilmektedir. Si, GaAs ve InP vb. bileşik yarıiletkenlerinin yüksek hızlı performansları ve direkt bant aralığına sahip olmalarına rağmen yarıiletken marketinin % 95 'inden fazlasını işgal etmektedir. Bunun nedenleri kısaca aşağıda açıklanmıştır.

I. Düşük materyal fiyatı; dünya üzerinde çok fazla miktarda bulunabilmesi ve ulaşım kolaylığı. (Silisyum dioksit ve silikatlar şeklinde yer kabuğunun % 25.7 sini oluşturur. Genellikle silikat şeklinde bulunmakla birlikte, bütün tabii sulara, toz olarak atmosferde, birçok bitki ve hayvanın iskelet ve dokularında yaygın olarak bulunmaktadır.

II. Silisyum, oksijen ve azot gibi elementlerle kolaylıkla bağ yapılarak SiO_2 ve Si_3N_4 gibi yalıtkan bileşikler oluşturabilir. Bu yalıtkanların benzer yalıtkan malzemelere göre daha kolay üretilmesi ve güçlü özelliklere sahip olması.

III. Si, bileşik yarıiletkenlerine göre çok daha kolay üretilir ve bu nedenle düşük fiyat avantajlarına sahiptir.

IV. Si, GaAs' dan 3 kat daha fazla termal iletkenliğe sahiptir. Tümleşik devrelerde, artan devre elemanı sayısına karşılık soğutma gereksinimlerini ve güç tüketimini en aza indirecek, ısısal iletkenliği üstün olan materyallere ihtiyaç duyulmaktadır. GaAs yerine Si alttaşı kullanılarak bu sorun nispeten çözümlenebilir.

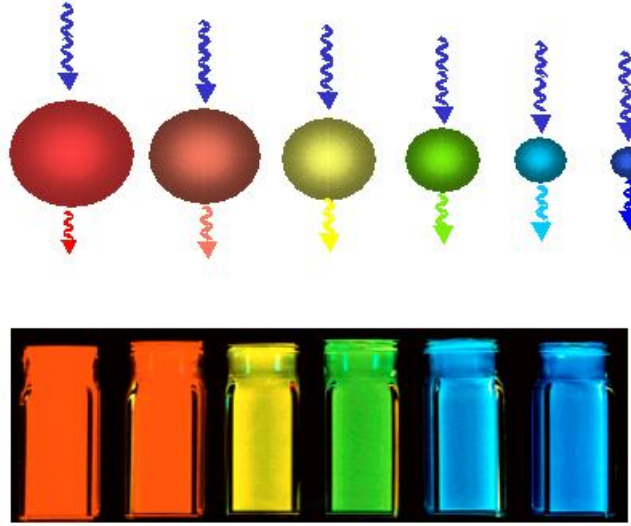
Nanokristaller, boyutları genellikle 2–25 nm arasında değişebilen kuantum noktalarıdır. Bu parçacıklar elemanı oldukları materyalin bir parçası olmakla birlikte azalan boyutlarıyla gösterdikleri elektriksel ve optiksel özelliklerindeki değişiklikler nedeniyle farklılık gösterirler. Bir atomda görüldüğü gibi nanokristallerdeki enerji seviyeleri de elektronların hapsine bağlı olarak kuantize olmuşlardır. Nanokristallerin içindeki, elektron ve deşik (hole) enerji seviyeleri kuantum noktasının çapıyla orantılıdır ve ne kadar küçük olursa enerji seviyeleri arasındaki fark 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. Böylelikle de ışınım dalga boyu nanokristal boyutuyla ayarlanabilir.

Nanoteknolojinin yaygın olarak kullanıldığı alanlardan biri de yarıiletken kuantum nokta yapılarıdır ve bununla ilgili birçok araştırma alanı vardır. Yarıiletken kuantum nokta yapıların morfolojik karakterleri ve yapısı ile ilgili çalışmalardan elde edilen sonuçlar, elektronik ve optik malzemelerin tasarımında büyük öneme sahiptir. Germanyum nanokristaller, optiksel ve elektronik özelliklerinden dolayı quantum bilgisayarları, transistörler, ışık yayıcılar ve foto dedektörlerin üretimi gibi geniş uygulama alanına sahiptir [8,9].

Germanyum 1871 yılında Mendeleev tarafından bulunmuştur. 1947 yılında Baden, Brattain ve Shockley germanyumun transistör olarak kullanılabileceğini ileri sürmüştür. 20. yüzyıl, transistorün icadıyla yarıiletken cihazların hızla geliştiği bir yüzyıldır. Teknolojideki son gelişmeler, nanometrik ölçekte kuantum kuyuları (2 boyutlu), kuantum telleri (tek boyutlu) ve kuantum noktaları (sıfır boyutlu) yapıların oluşumunu mümkün kılmaktadır. Kuantum kuyuları daha yüksek iletim bandı enerjisine sahiptir ve daha büyük bant aralıklı ince yapılardır. Kullanılan iki yarıiletken malzemenin enerjileri arasındaki fark, elektronu bu ince tabakaya bağlar. Elektronların serbest hareketlerinin tüm boyutlarda sınırlandırılması, kuantum noktaları olarak adlandırılan, sanki sıfır boyutluymuş gibi nano yapıların ortaya çıkmasını sağlamıştır. Örneğin; nano boyuttaki malzemelerin momentum, enerji ve kütle gibi özellikleri sürekli değil de kesikli olarak ifade edilebilmektedir. Buna bağlı olarak elektriksel ve kimyasal davranışları ile optik özellikleri kuantumlu olarak tanımlanmaktadır.

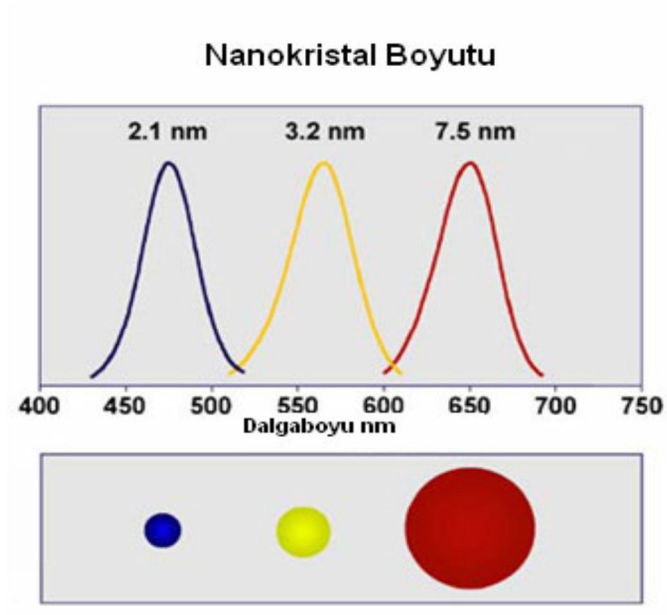
Malzemeler, kuantum etkileri nedeniyle nano boyutta mikro boyuttan farklı davranırlar. 1-100 nm boyutlarda maddenin enerjisi ve iletkenliği, geometrisine ve büyüklüğüne bağlı olarak değişmekte ve malzemeler olağanüstü özellikler kazanmaktadır. Örneğin; yarıiletken bir malzeme olan silisyumdan yapılan bir telin çapı nanometreye yaklaştığında, tel iletken davranış göstermektedir. Nanofotonik kristaller, periyodik bir yapı içinde ışığın yayılmasını engelleme özelliğine sahiptir. Bir tavus kuşunun kanatlarında yer alan renklerin temel sebebi, bu kanatları oluşturan yapılarda doğal olarak bulunan fotonik kristallerdir. Nano boyutta, 1 nm

büyükliğindeki altın tanesi kırmızı renk alırken, kimyasal yöntemlerle elde edilen ve çapları 1 ile 70 nm arasında değişen altın nanokristallerin renkleri de büyüklüğüne bağlı olarak değişmektedir. CdSe (kadmiyum-selenyum) nano parçacıklar, şekil 1.2’de gösterildiği gibi morötesi ışık altında, boyutlarına bağlı olarak farklı yönlerde ışıma yaparlar.



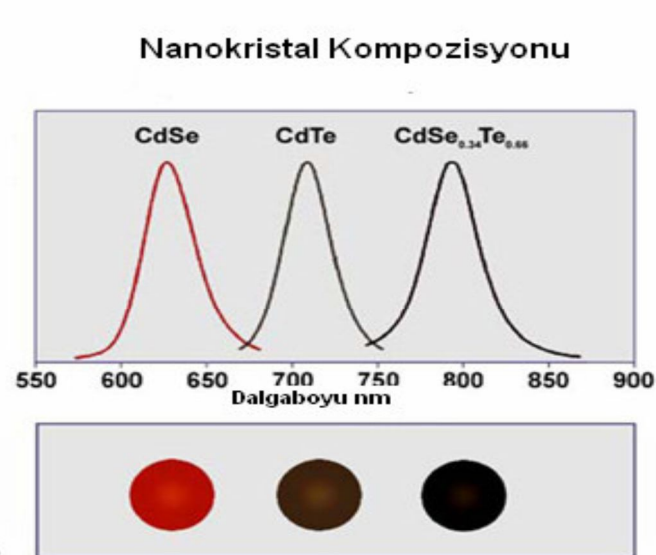
Şekil 1.2. Farklı boyutlardaki CdSe nanoparçacıkların yaptığı ışımalar

Şekil 1.2’de görüldüğü gibi aynı özelliklerde olan ancak farklı boyutlardan oluşan CdSe kuantum nokta yapılar, farklı dalga boylarında fotoışımaya (PL) performansı sergilemektedir. Bu durum, nanokristallerde değişen boyutla beraber enerji aralığında meydana gelen değişimin bir sonucudur. Nanokristallerin boyutundaki artışa bağlı olarak fotoışımaya dalga boyunda meydana gelen değişime benzer bir sonucu Şekil 1.3’deki gibi farklı bir gösterimle de ifade etmek mümkündür.



Şekil 1.3. Nanokristal boyutuna bağlı ışınma dalga boyu değişimi

Oluşturulan nanokristalin boyutundaki değişimin yanısıra bileşenlerindeki değişim de fiziksel ve optiksel özelliğinin değişmesine neden olmaktadır. Şekil 1.4'e bakıldığında aynı boyutlarda olmasına rağmen farklı bileşenlerden oluşan nanokristallerin farklı davranışlar gösterdiğini söyleyebiliriz.



Şekil 1.4. Nanokristal kompozisyonuna bağlı ışınma dalga boyundaki değişim

Son zamanlarda kuantum nokta yapıların üretimine ilişkin birçok teknik geliştirilmiştir. Kuantum nokta yapıların bellek elemanı olarak kullanılması durumunda, bellekte tutma zamanının (ritention time) kuantum nokta yapıların biçim ve büyüklüğü ile doğrudan ilişkili olduğu görülmüştür [10]. Bellekte tutma zamanı Si seviyelerinin dizilimi ile de ilişkilendirilmiştir [11].

Günümüzde, SiO₂ matrisine yerleştirilen yarıiletken nanokristaller, daha iyi fotoışma performansı göstermeleri ve bu yapılardan hafıza depoları (flash bellek) üretebilme olanağı sağladığından tercih edilmektedir [12,13]. Özellikle Si ve Ge temelli kuantum nokta yapıların fabrikasyonundaki çalışmalar ilgi çekmektedir. Yapılan deneysel çalışmalarda boyutları 2-5 nm arasında değişen Ge nanokristallerinden görünür bölgede 350–700 nm arasında ayarlanabilir bir ışıma elde edildiği Fotoluminesans deneyleri ile gözlenmiştir [14,15].

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda Ge noktaların kendi kendine oluşabilen (self essembly) büyütme teknikleri ile başarılı bir şekilde oluşturulabileceğini göstermiştir. Bu kristaller yardımı ile üretilen kızılötesi fotodedektörler, Ge kristalinin optik yutulma katsayısı, yüksek fonon saçılması ve uzun taşıyıcı yaşam süreleri gözönüne alındığında yoğun ilgi toplamaktadır [16,17].

Ge nanokristal yapıların elektriksel ve optiksel özelliklerinin yanısıra elektron mikroskobu ile oluşumların incelenmesi ve bunun sonucunda da teknolojik alanlarda kullanımlarının sağlanması çalışmamızın başlıca hedeflerindedir. Yapılan çalışmalar ve ince film büyütme teknikleri incelendiğinde, PECVD tekniği ile büyütülen Ge ve SiGe nanokristal oluşumlu SiO_x matrislerinde ince filmler orijinal çalışma alanı oluşturacaktır. Ge nanokristal topların 1-100 nm boyutlarında oluşması beklenmekte olup, yapacağımız geniş kapsamlı çalışmalar sırasında bunların hangi parametrelere bağlı oldukları sonuçlandırılmış olacaktır.

Spektroskopi yöntemi, atom ve moleküllerin yapısının incelenmesinde en çok tercih edilen yöntemdir. Spektroskopi, maddenin elektromanyetik dalga ile etkileşimini inceleyen bilim dalıdır. Elektromanyetik radyasyon, atom veya moleküle etki ettiğinde, enerji değişimine neden olur. Radyasyon soğurulduğunda molekülün enerji düzeyi yükselir, yayımlandığında ise molekülün enerji düzeyi alçalır.

Çalışmamızda amaçlanan PECVD tekniği ile SiO₂ matris içerisinde oluşturulmuş Ge kuantum nokta yapılarının, boyut ve büyüklüğünün gaz akış oranlarına bağlı değişimi incelemektir. Elde edilen çok katlı filmlerdeki Ge nanokristallerin oluşumu Raman spektroskopisi yardımıyla gözlemlenmiştir. Raman spektroskopisi nanokristallerin boyutunu saptamada ve kimyasal yapı hakkında bilgi edinmemizi sağlayacaktır [18]. Benzer şekilde optik ve elektronikteki geniş uygulama alanlarından dolayı bugün birçok bilim adamının çalışma alanına giren nano yapı malzemelerin durumu FTIR tekniği yardımı ile de çalışmamızda araştırılmıştır. FTIR da büyütülen katmanların kompozisyon özellikleri, mevcut kimyasal bağ türleri ve bunların kirlilik içeriğinin konsantrasyonu hakkında doğrudan bilgi almak için tahribatsız bir teknik olarak kullanılmıştır.

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

Gelişen teknolojiyle birlikte günümüzde elektronik endüstrisinde maksimum performansa sahip, minimum yer kaplayan, devre elemanlarının yapımı amaçlanmaktadır. Bu sebeple de düşük boyutlu yapılarda geniş çaplı araştırmaların gerekliliği ön plana çıkmaktadır. 1960'lı yıllarda buhar fazlı kristal büyütme tekniklerinin geliştirilmesi ile boyutları yaklaşık 10⁻⁶ cm den daha küçük yapıların elde edilebilmesi olanağına kavuşulmuştur. Bu gelişmeler sonucunda düşük boyutlu yapı olarak nitelendirilen kuantum kuyusu, kuantum teli ve kuantum noktaları ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Bu boyutlarda kuantum etkiler devreye girmekte ve mevcut sistemler geçerliliğini kaybetmektedir.

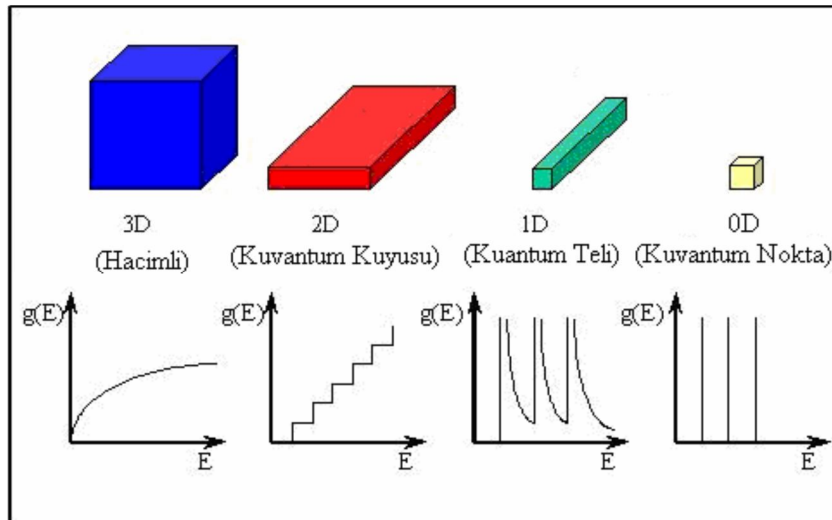
Nano-ölçek seviyesinde malzemelerin özellikleri mikroskobik ölçekten tamamen farklı olmakta ve hatta nano-ölçeğe doğru yaklaşıldıkça birçok yararlı özellik ortaya çıkmaktadır. Örneğin, iletim özellikleri (enerji, kütle ve momentum) artık sürekli değil, kesikli olarak tarif edilmektedir. Benzer şekilde optik, elektronik, manyetik ve kimyasal davranışlar artık klasik değil kuantumlu tanımlanmaktadır. Boyutların küçülmesi ile birlikte parçacıklar için artık klasik fiziğin yaklaşımları

geçersiz kalmakta ve parçacıkların özelliklerini belirleyen kuantum fiziği teorileri baskın çıkmaktadır [19,20].

Nanokristaller, boyutları genellikle 2–25 nm arasında değişebilen kuantum noktalarıdır. Bu nanokristaller elemanı oldukları materyalin bir parçası olmakla birlikte, boyutları küçüldükçe gösterdikleri elektriksel ve optiksel özelliklerindeki değişiklikler nedeniyle farklılık gösterirler. Şekil 1.5’de görüldüğü gibi nanokristallerdeki enerji seviyeleri elektronların hapsine bağlı olarak kuantize olmuşlardır. Nanokristallerin içindeki elektron ve deşik enerji seviyeleri kuantum noktasının çapıyla orantılıdır. Çap ne kadar küçük olursa enerji seviyeleri arasındaki fark 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 [21,22].

Taşıyıcı hareketliliğinin sahip olduğu boyut sayısına bağlı olarak nano yapılar üç grup ta incelenir. Bunlar;

- I. Kuantum kuyuları (2 Boyutlu Sistemler)
- II. Kuantum telleri (1 Boyutlu Sistemler)
- III. Kuantum noktaları (0 Boyutlu Sistemler) şeklinde sınırlandırılmış yapılardır.



Şekil 1.5. Değişik boyutlardaki sistemler için durum yoğunluğu: a) Hacim, b) Kuantum kuyusu, c) Kuantum teli, d) Kuantum nokta yapı (Nanokristal)

Şekil 1.5'ten görüldüğü gibi iletkenlik bandı (E_c) ve değerlik bandı (E_v), elektronun hareketi daha fazla boyutta sınırlandırıldıkça üst üste ve gittikçe yaklaşan yan bantlara ayrılmaktadır. Düşük boyutlu yapılarda dışarıdan uygulanan bir elektrik alanın elektron dağılımında bir polarizasyona sebep olduğu ve bununda kuantum enerji durumlarını değiştirdiği belirtilmiştir [23,24].

Kuantum kuyusunda elektron tek boyutta bir potansiyel engelin varlığında hapsedilirken diğer iki boyutta serbestçe hareket edebilir. Kuantum tellerinde ise elektron iki boyutta potansiyel engel ile sınırlandırılıp tek yönde hareket edebilmektedir. Kuantum nokta yapılarda da her üç boyutta da potansiyel engelin varlığı söz konusu olduğundan elektron tamamen hareketsizdir. Gerçekte bir kuantum nokta yapı niteliğinde olan nanokristaller yük depolama özellikleri sebebi ile hafıza elemanı olarak kullanılmaktadırlar. Nano yapıları bu bellek elemanlarının; bellekte tutma zamanı, yazma silme hızı, bilgiyi aktarma süresi bu yapıların kalitesini ortaya koyan özelliklerdendir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

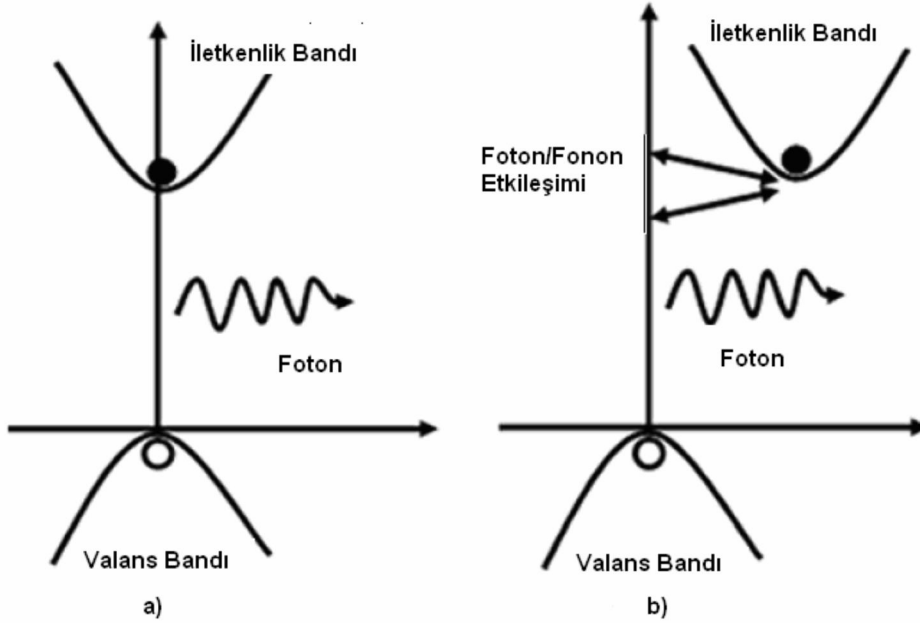
2.1. Giriş

SiO_2 matris içerisinde oluşturulmuş yarıiletken nanokristallerin bilgi depo edebilme ve lüminesans özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalar literatürde geniş yer tutmakta ve dikkatleri üzerine çekmektedir. Bu malzemeler ileri düzeyde fotoişıma (PL) performansı sağladıkları ve hafıza elemanı olarak üretebildikleri için çok tercih edilmektedirler [25,26]. Bu yarıiletken nanokristallerin özellikleri elektronik ve optoelektronik çalışmalar için imkan sağlamıştır. Örneğin transistörler [27], fotodetektörler [28], fotonik uygulamalar [29], ışık yayıcılar [30], kuantum bilgisayarlar [31] ve lineer olmayan optiksel uygulamalar [32] optoelektronik ve elektronik uygulamaların başlıca kısımlarındandır. Yarıiletken nanokristallerin materyalleri depo edebilme özellikleri ve ışıma karakterleri bu yapıların boyut ve dağılımlarına bağlıdır. Nanokristal yapı içerisindeki elektron ve hol enerji seviyeleri bu yapıların çapları ile ilişkilendirilir. Bu kuantum nokta yapıların boyutları ne kadar küçük olursa enerji seviyeleri arasındaki fark o kadar büyük veya boyutları ne kadar büyük olursa enerji seviyeleri arasındaki fark o kadar küçük olur. Bütün elektronik ve optik özellikler elektron enerji seviyeleri ve enerji yoğunluğu ile ilişkili olduğundan, kuantum nokta yapıların boyutlarına bağlı olarak özellikleri değişebilir. Bu sebeple etkili bir kullanım için kuantum nokta yapıların oluşum mekanizmasını iyi bir biçimde incelemek gereklidir.

Nanokristallerin elde edilmesi amacıyla birçok yöntem kullanılmaktadır. Örneğin; İyon Ekme, Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD), Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) ve Plazma Destekli Kimyasal Buharlaştırma (PECVD) gibi tekniklerden yararlanılmaktadır [33,36]. Bu çalışmamızda PECVD tekniği tercih edilmiştir. Bunun sebebi PECVD tekniğinin kaplanacak malzemeyi yüksek sıcaklığa çıkarmadan kaplayabilmesi ve yüksek büyütme sıcaklıkları altında malzemeler arasında oluşacak difüzyonlar ve benzeri sorunların en aza indirgenmesini sağlamasıdır.

2.2. Ge ve Si Kuantum Noktaları

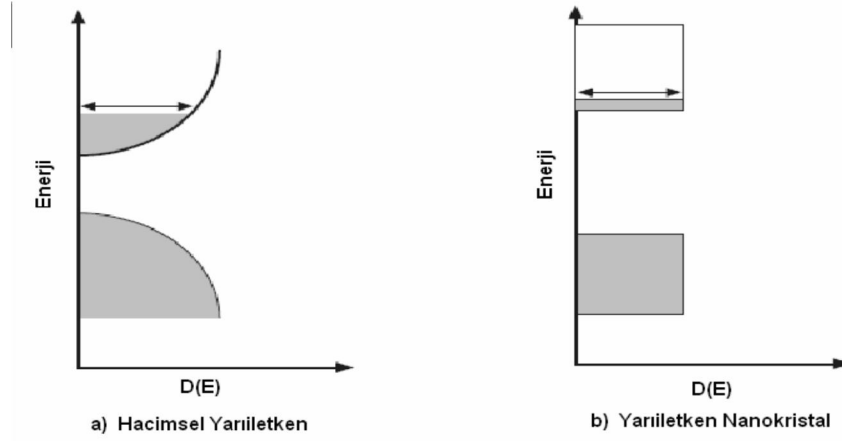
Silisyum ve Germanyum yarıiletkenleri IV. grup elementidir ve bunların dolaylı bant yapısına sahip olduğu bilinmektedir. İletkenlik bandının minimumu ile valans bandının maksimumu arasındaki fark E_g yasak enerji aralığı olarak tanımlanmaktadır. Valans bandının maksimumu ve iletkenlik bandının minimumu farklı k değerinde olan bir yarıiletken, dolaylı bant yapılı yarıiletken olarak adlandırılır. *Si* gibi dolaylı bant aralığına sahip yarıiletkenlerde uyarılmış elektron iletkenlik bandı minimumuna ulaşmak için ek momentuma ihtiyaç duyar. Elektronlar bu momentumu bir fonon ile etkileşerek kazanır. Fonon gibi üçüncü bir parçacıkla etkileşime ihtiyaç duyması, dolaylı soğurulmayı direkt soğurulmaya göre çok daha az olası yapar. Aynı şey iletkenlik bandından değerlik bandına geçişler için de geçerlidir. Bu nedenle *Si* oldukça etkisiz bir ışık yayıcıdır.



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

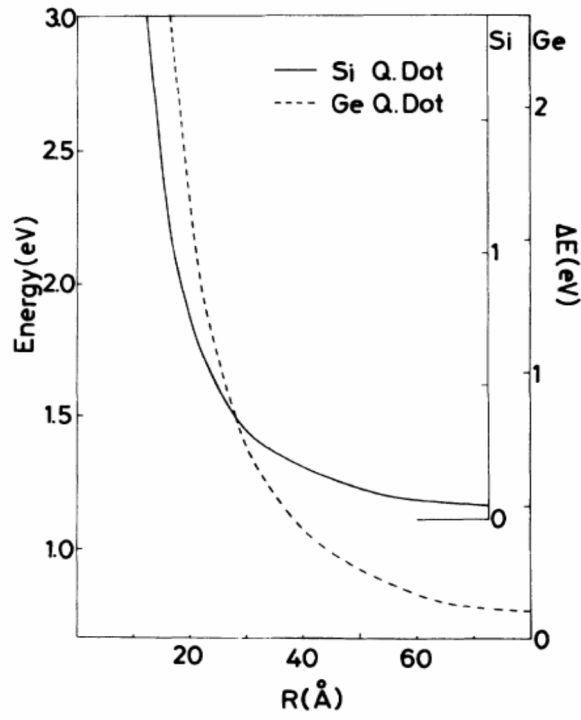
Örneğin GaAs'da iletkenlik bandının minimumu ve valans bandının maksimumu aynı k değerindedir. Bu özellikteki bir yarıiletken, direkt bant yapılı yarıiletken olarak adlandırılır ve bu iki izinli bant arasındaki geçişler kristal momentumunda bir değişikliğe sebep olmaz. Bu durum malzemelerin optik

özelliklerini etkiler. Bu sorunun çözümü, optiksel olarak etkili silikon tabanlı bir malzeme geliştirmekle olabilecektir. En son yapılan çalışmalara baktığımızda; SiO_2 matrisinin içine yerleştirilmiş yarıiletken nanokristallerin bu sorunun çözümünde kullanılabileceği gösterilmiştir [69]. GaAs ve direkt bant yapılı diğer malzemeler yarıiletken lazer ve optik devre elemanlarında kullanılmak için idealdirler.



Şekil 2.2. Yarıiletken malzemelerde enerji bant diyagramının gösterimi a) Hacimsel yapıdaki yarıiletken malzemeler için b) Nanokristal boyutundaki yarıiletken malzemeler için

Ge ve *Si* hacimsel yapıda dolaylı bant yapısından dolayı etkili bir ışık yayıcı değilken, bir kuantum nokta yapıda elektron ve holün dalga fonksiyonları, gerçek uzayda nitel olarak sınırlandırılabileninden, *Si* içerikli kuantum nokta yapılar etkili bir ışık yayıcı olabilmektedirler.



Şekil 2.3. Ge ve Si kuantum noktalarında nanokristal çapına bağlı eksiton enerjisinin değişimi [37]

Şekil 2.3'e bakıldığında nanokristal çapının artması, eksiton enerjisinin azalması anlamına gelmektedir. Silisyumun yapmış olduğu ışığa değeri görünür bölgeye kaymakta bu da nanokristal boyutlardaki Si için geniş bir kullanım potansiyeli sağlamaktadır. Silisyum temelli nano yapıların görünür bölgede fotoışma ve elektrolüminesans yapabildikleri gözlemlenmiştir [38,39]. Germanyum, silisyum ile kıyaslandığında eksiton Bohr yarıçapı ve özel bant yapısı nedeniyle birçok önemli avantaja sahiptir.

Çizelge 2.1. Bazı yarıiletken malzemeler için hesaplanmış eksiton Bohr yarıçapı ve yasak enerji aralığının yaklaşık değerleri [40,41]

Yarıiletken Malzeme	Eksiton Yarıçapı	Bohr (Å ⁰)	Yasak Enerji Aralığı
CuCl	13		3.4 eV
ZnSe	84		2.58 eV
CdS	56		2.53 eV
CdSe	106		1.74 eV

CdTe	150	1.50 eV
GaAs	280	1.43 eV
Si	37 (boyuna) 90 (enine)	1.11 eV
Ge	50 (boyuna) 200 (enine)	0.67 eV
PbS	400	0.41 eV

Germanyumun eksitonik Bohr yarıçapı yaklaşık 24,3 nm dir ki bu silisyum için 4,9 nm'dir. Germanyum kristallerinin atomik Bohr çapının silisyum nanokristallerinden daha büyük olmasından dolayı germanyum kristali silisyum kristaline nazaran daha büyük çaplarda, daha fazla ayarlanılabilir band aralığı enerjisi sunmaktadır. Ayrıca germanyumun doğrudan bant geçişi 0,67 eV iken silisyumun 1,11 eV tur. Küçük nanokristallerin deneysel olarak daha zor kontrol edilebileceği gözönüne alınırsa germanyum nanokristali silisyum kristaline karşılık daha tercih edilebilir bir durumuna gelmektedir [40,41].

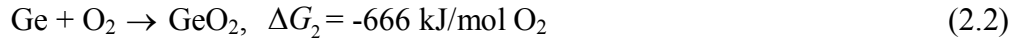
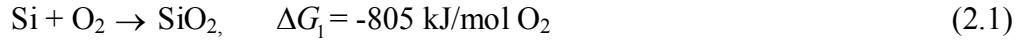
Silisyuma benzer olarak germanyum da dolaylı bant aralığı nedeni ile iyi bir ışık yayıcı değildir. Enerji verilerek valans bandından iletim bandına geçen elektronla, oluşan deşik çiftine eksiton adı verilir. Kuantum nokta yapılar hala yarıiletken olduğu için enerji seviyeleri, yasak bant, iletim bandı, değerlik bandı tanımları hala geçerlidir. Eksitonları oluşturan elektron ve hol arasındaki uzaklığa eksiton Bohr yarıçapı denir. Bu uzaklık her malzeme için farklıdır. Büyük boyutlarda, yarıiletkenin kristali Eksiton Bohr yarıçapından çok daha fazladır; böylece eksiton doğal büyüklüğündedir. Eğer yarıiletkenin kristal boyutu Eksiton Bohr yarıçapına yaklaşırsa, enerji seviyeleri sürekli yerine ayırık kabul edilir. Artık enerji seviyeleri arasında küçük ayrılıklar vardır. Bu ayırık enerji seviye durumuna kuantum hapsi denir. Bu koşullarda yarıiletken malzeme artık büyük boyutlardaki hali gibi davranmayı bırakır ve artık kuantum noktacığı olarak adlandırılır. Eksiton yarıçapı germanyumda silisyumdan daha büyüktür. Germanyumun valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki mesafe ya da diğer adıyla yasak enerji aralığı 0.67 eV iken bu değer silisyum için 1.11 eV'a karşılık gelmektedir. Germanyumun soğurma katsayısı silisyumdan daha büyüktür. Aynı şekilde germanyumun Bohr yarıçapı daha

büyük olduğundan dielektrik sabiti de silisyuma oranla daha büyük olmaktadır. Bu nedenle germanyumdan oluşan bir kuantum nokta yapı silisyumdan oluşana göre daha iyi kuantumsal sınırlandırma etkisine sahip olacaktır. Genellikle germanyumdan oluşan nanokristallerin bant aralığındaki elektronik durumların kolayca değiştirilebileceğine inanılır [42].

2.3. Ge Kuantum Noktalarının Oluşumu

Dielektrik bir ortamda, yüksek yoğunlukta, 10 nm den daha küçük, aynı büyüklükteki kuantum nokta yapıların oluşturulabilmesi, aygıt üretimi için önemli bir işlemdir. Bu zamana kadar birçok bilim adamı oksit matris içersine kuantum noktaların gömülmesini amaçlamıştır. Bu amaç doğrultusunda birçok farklı yöntemler geliştirilmiştir.

SiO₂ ve GeO₂ oluşum sıcaklıkları arasındaki büyük farktan dolayı, Silisyum Germanyuma oranla daha reaktiftir [43].

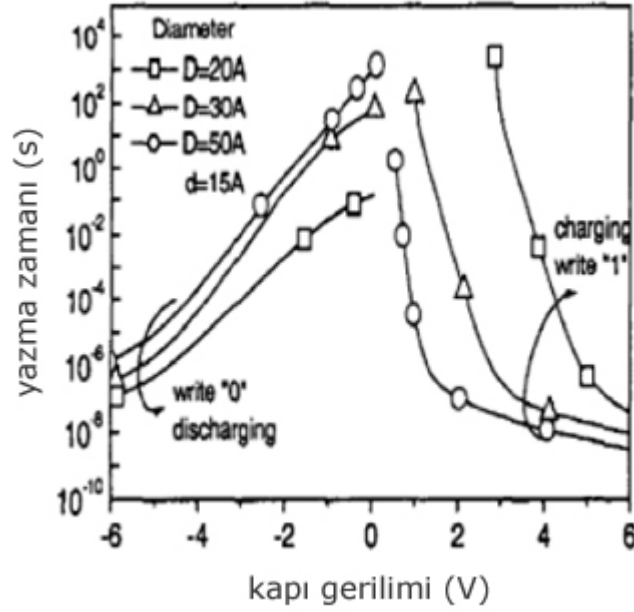


SiGe filmi oksitlenebileceği atmosfere maruz kalırsa, Si ve Ge aynı anda SiO₂ ve GeO₂ oluşturacak şekilde oksitlenmeye başlar. GeO₂ oluşum ısılarının farkından dolayı, serbest Si'lerin olduğu yerde yeterince kararlı değildir. Böylece indirgenme reaksiyonu ile ara yüzey reaksiyonu aynı anda oluşarak, GeO₂'den Ge atomları kopar ve daha fazla miktarda SiO₂ oluşur. Bu olay ortamda serbest Si bitinceye kadar devam eder.



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

Bu durumda SiO₂ matrisi içerisinde elde edilen kuantum nokta yapılar için kuantum hapsinden söz etmek mümkün olacaktır. Nano ölçekte kuantum noktaların büyüklükleri küçüldükçe, kuantum hapis enerjisi de daha önemli bir hal alır. Farklı çalışma grupları kuantum noktaların boyut ve geometrisine bağlı olarak yüklenme (şarj) sürelerini incelemişlerdir [44,45].

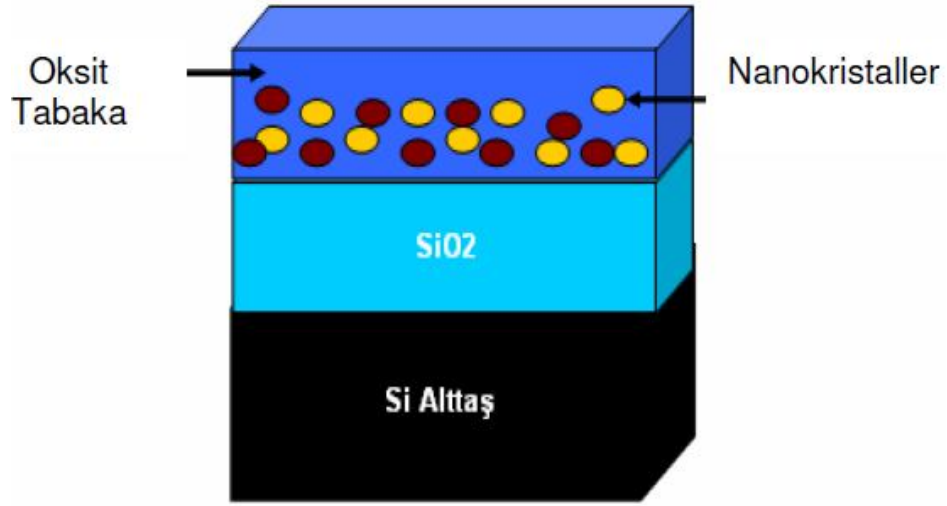


Şekil 2.4. Yazma ve programlama zamanının nanokristal boyutuna bağlı değişimi [44]

Şekil 2.4'te görüldüğü üzere daha büyük çaptaki nanokristaller daha küçük şarj süresine sahiptir ve tünelleme ihtimalleri daha fazla olduğundan daha az kuantum hapsi yapabilirler. Aynı şekilde büyük çaplı nanokristallerin şarj ettiği elektron miktarı da daha fazla olacaktır.

2.4. SiO₂ Matrisi İçerisinde Si ve Ge Nanokristallerin Elde Edilmesi

Son yıllarda yapılan çalışmalardan SiO₂ matrisi içerisine yerleştirilen Ge ve Si nanokristallerin bellek aygıtları olarak kullanılabilmesi anlaşılmıştır [46,47]. Bu tür yapıları üretmenin pek çok yolu vardır ve bu çalışmada bunlardan biri olan Plazma Destekli Kimyasal Buharlaştırma (PECVD) yöntemi kullanılmıştır. Bu teknikle nanokristaller Şekil 2.5'te görüldüğü gibi Ge ve Si iyonlarının SiO₂ matrisi ile beraber film halinde hazırlanıp daha sonra fırınlanması ile oluşturulmaktadır.



Şekil 2.5. Silisyum alttaş üzerinde, silisyum oksit (SiO₂) matrisi içerisine yerleştirilerek elde edilen yarıiletken nanokristaller

En son teknolojiler kullanılarak Si nanokristal tabanlı bellek elemanları üretilmektedir. Silisyum oksit tabaka içerisinde oluşturulan kuantum nokta yapılı hafıza elemanları yük depo edebilme özellikleri nedeniyle geniş bir uygulama alanına sahiptirler [48,49]. Bu şekilde elde edilen hafıza elemanları mevcut tabanlı hafıza elemanlarından daha küçük, daha sağlam ve daha az enerji tüketmektedir. Si ya da Ge nanokristaller silisyum oksit arasında elde edilmekte olup bu nokta yapılar birbirlerinden izole olmuş durumdadırlar. Bu nedenle yer değiştirme durumları söz konusu değildir [50,51]. Yine aynı şekilde SiO₂ matrisi içerisine yerleştirilen Ge ve Si nanokristallerin fotoişma yapabileceği ortaya çıkarıldıktan sonra LED yapma

durumu gündeme gelmiştir. Günümüz çalışmalarında IV. grup yarıiletken nanokristallerin Elektrolüminesans (EL) yapabildikleri ve buna bağlı olarak LED yapımında kullanılabilirlikleri ile ilgili birçok araştırmaya konu oldukları bilinmektedir. SiO₂ matris içerisine yerleştirilen Ge nanokristallerden kızılötesi spektral bölgede geniş bir EL ışınması gözlemlenmiştir [52,53]. Si için ise mavi bölgede EL elde edilmiştir [54].

2.5. Nanokristal Oluşum Teorileri

PECVD (Plazma Destekli Kimyasal Buharlaştırma) yöntemi kullanılarak hazırlanan numunelerde, nanokristallerin hemen oluşması mümkün değildir. Ortamda bulunan atomların kinetik enerjileri zayıf olduğundan ve bir araya gelmeleri için belirli bir enerjiye ihtiyaç duyulduğundan fırınlama işlemi yapılır. Kristal yapıların gelişimi, fırınlama ile beraber difüzyon mekanizmasına bağlı olarak meydana gelir. Bu olay Ostwald topaklanması (filizlenme) ya da parçacıkların kümelenme teorisi olarak adlandırılır. Bu teoriye göre fırının sıcaklığına ve fırınlama süresine bağlı olarak, küçük kristaller su damlaları misali bir araya gelerek daha büyük kristalleri meydana getirir. Böylece küçük kristaller sayesinde büyük kristaller gelişir. Bu durumu daha iyi anlamak için öncelikle, tane oluşumunu yani çekirdeklenme prensiplerini anlamak gerekir.

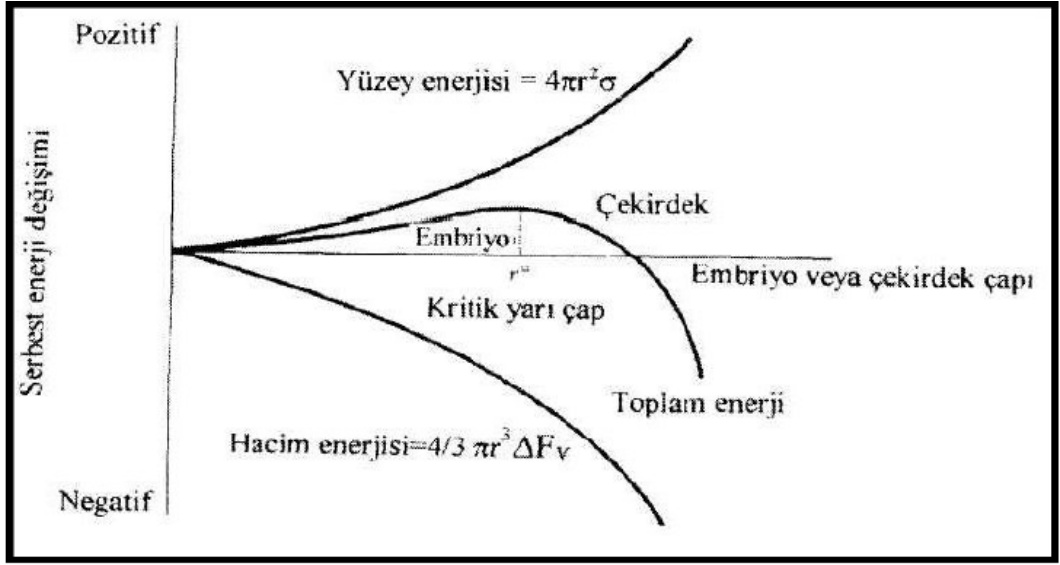
2.5.1. Klasik Çekirdeklenme (Nucleation) Teorisi

1925 yılında Volmer ve Weber tarafından geliştirilen ve 1983'te de Mondolfo tarafından revize edilen çekirdeklenme teorisine göre, sıvı içerisindeki her bir tane yabancı bir partikül veya çekirdeklendirici tarafından çekirdeklenmeye başlatılırlar. Bu teori aynı zamanda, heterojen çekirdeklenme teorisi olarak da bilinmektedir ve çekirdeklendirici ile çekirdek (katılaştıran malzeme) arasındaki yüzey enerjisinin süreç içerisinde en önemli etken olduğunu söylemektedir [55].

Nanokristal yapı oluştuğunda, toplam serbest enerji değişimi, hacim serbest enerjisinde azalma ve yüzey serbest enerjisinde artma şeklinde gerçekleşir. Böylece toplam serbest enerji,

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

biçiminde tanımlanır. Burada $\frac{4}{3} \pi r^3$, yarıçapı r olan küresel nanokristalin hacmidir. $4 \pi r^2$ küresel nanokristalin yüzey alanıdır, serbest yüzey enerjisi ve F_v negatif değişen hacim serbest enerjisidir.



Şekil 2.6. Sistemin toplam serbest enerjisinin embriyo veya çekirdek çapına bağlı değişimi

Serbest enerjideki değişiklik, nanokristalin boyutuna bağlıdır (Şekil 2.6). Nanokristal çok küçükse, nanokristalin daha fazla büyümesi serbest enerjinin yükselmesine neden olabilecektir. Eğer, nanokristal kritik çekirdek yarıçapından (r^*) büyükse, nanokristalin boyutu arttığında toplam enerji azalır. Oluşan katı kararlıdır ve çekirdeklenme oluşmuştur. Artık çekirdek olarak adlandırılan katı parçasının büyümesi başlar. Bu nedenle, r^* kritik bir yarıçaptır ve

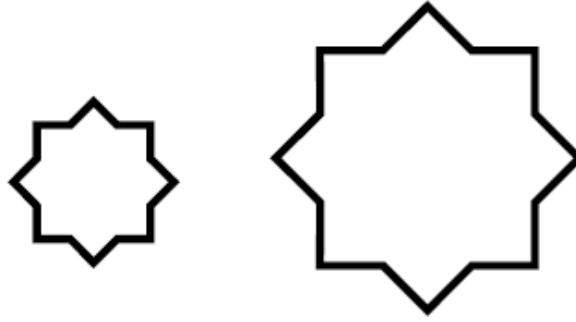
$$r^* = -2\sigma / \Delta F_v \quad (2.5)$$

olarak bulunabilir. Çekirdeklenme, ancak yeterli sayıdaki atom kendiliğinden katı üretmek için kümeleştiğinde ve bu katının çapı kritik çaptan büyük olduğunda

oluşur. Bu durumda, kritik yarıçap, toplam serbest enerji değişim eğrisi üzerinde maksimum noktaya karşılık gelir.

2.5.2. Ostwald Topaklanması

Bu olay, büyük kristallerin küçük kristallere oranla enerji bakımından daha fazla tercih edildiğini dile getiren bir olaydır. Küçük parçacıkların daha kolay çekirdek oluşturabileceği düşünüldüğü için küçük kristalin oluşumu kinetik olarak tercih edilirken, büyük kristaller termodinamik olarak tercih edilirler. Bu nedenle kinetik olarak, birçok küçük kristalin oluşumu daha kolay gözükmektedir. Küçük kristallerin yüzey alanının hacmine oranı Şekil 2.7'den de görüleceği gibi büyüklerinkine göre daha büyüktür. Yüzeydeki moleküller, içerdekilere oranla enerji bakımından daha az kararlıdır. Büyük kristaller, daha büyük hacim yüzey alanı oranıyla daha düşük bir enerji seviyesine sahiptirler. Küçük kristaller sahip oldukları enerjilerini azaltmak isteyeceklerdir. Böylece, küçük kristaller büyük kristallere dönüşerek (büyük kristaller tarafından yutularak) daha düşük bir enerji seviyesine ulaşacaklardır. Bu olay da Ostwald Topaklanması olarak adlandırılmaktadır.



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

Yukarıdaki teorilere dayanılarak, SiO₂ matris içerisinde yarıiletken nanokristalleri üretmek için gerekli şartlar hazırlandıktan sonra, küresel atom kümeleri termodinamik dalgalanmalara bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Oluşan bir kristal r* dan daha küçük yarıçapa sahipse (Şekil 2.6), kararsız olur ve atom küçülür. Buna karşılık, r* yarıçapından daha büyük olan kümeler çekirdekleşme bariyerini

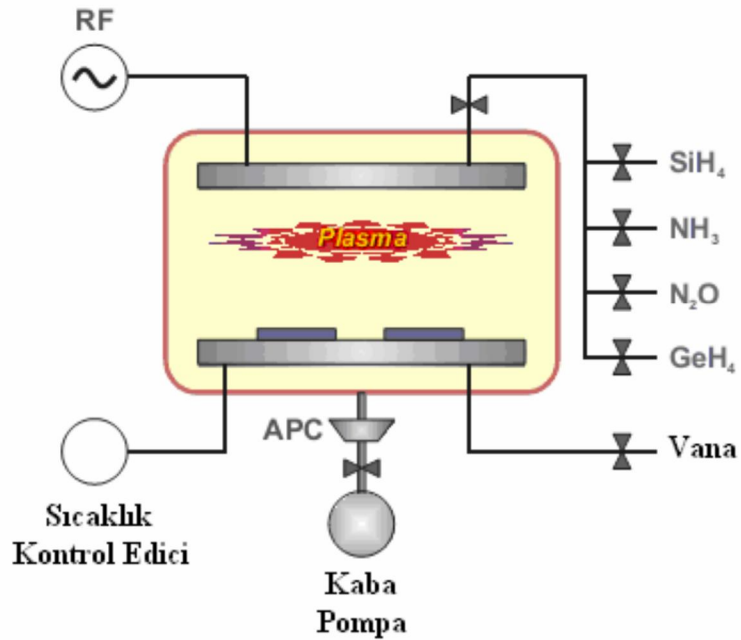
asarlar ve kararlı olurlar. Bu parçacıklar fırınlanma işlemine bağlı olarak Ostwald topaklanması aracılığıyla sistemin enerjisini düşürerek gelişirler ve bu şekilde SiO₂ matrisi içerisinde yarıiletken nanokristaller oluşturulmuş olur [56,57].

2.6. Plazma Destekli Kimyasal Buharlaştırma Sistemi (PECVD)

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

Plazmalar genellikle, “yüksek sıcaklık plazmaları” ve “düşük sıcaklık plazmaları” diye iki temel gruba ayrılır. Bunlar da plazma türlerinin sıcaklıklarına bağlı olarak, sıcaklıkları 106-108 K'e ulaşabilen plazmalar “yüksek sıcaklık plazmaları” (yıldızlar, termonükleer reaktörler), buna karşılık sıcaklıkları 106 K'nin çok aşağısında olan plazmalar da “düşük sıcaklık plazmaları” şeklinde tanımlanmıştır. Plazma haline geçiş için, gaz halindeki maddeye enerji vermek gerekir. Gerekli olan bu enerjiyi, ısı, ışın, manyetik ve elektrik enerjisi şeklinde

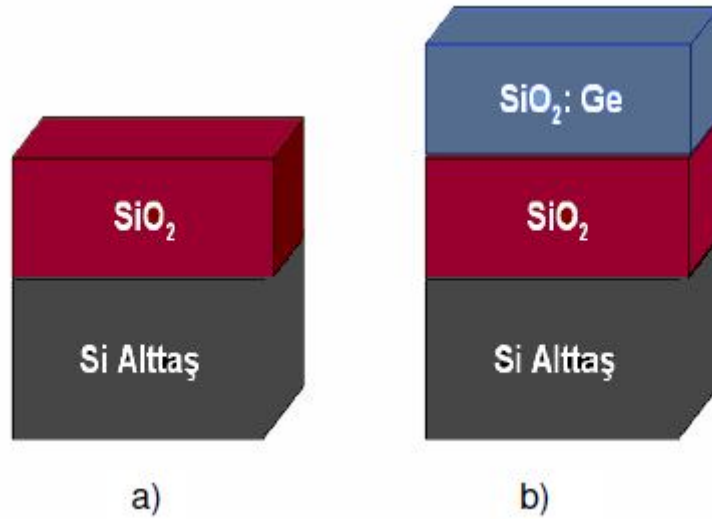
vermek mümkündür. Bunlardan pratikte en çok kullanılan ve en önemli olan elektrik boşalmasıyla plazma elde etmektir. Bu tür plazma için güç kaynakları, doğru akım (DC), düşük frekans, radyo frekansı (RF) veya mikrodalga frekansıdır (MW). CVD tekniğinde ince film büyütme sıcaklığı 700–900 °C arasında değişirken PECVD yönteminde 150 – 350°C arasında değişmektedir, PECVD bu yönüyle daha avantajlı olmaktadır. Büyütme sıcaklıklarının düşük olması uygulamalarda bazı malzemeler arasında oluşabilecek diffüzyonlar ve benzer sorunların en aza indirgenmesini sağlar. PECVD sistemi ana hatlarıyla Şekil 2.8’de verilmiştir.



Şekil 2.8. PECVD sistemi

Sistem, içerisinde plazmanın elde edildiği reaktör, birbirine paralel olan disk şeklindeki iki elektrot, gazların bileşenlerine ayrılması için radyo frekanslı gerilim uygulayan RF jeneratörü, reaktöre kontrollü bir şekilde gaz akışını sağlayan iğne vana, akış ölçer ve düzenleyicilerin olduğu gaz girişleri ile çıkıştaki mekanik vakum pompasından meydana gelmektedir. Paralel iki elektrot arasında doğru akım (DC) uygulanarak elektrik alanın katkısıyla elektrotlar arasında birkaç pF değerinde bir kapasitans oluşturulur ve buraya RF sinyali uygulanır. Gazlar anot-katot arasına gönderilerek plazmanın sadece bu iki elektrot arasında oluşması sağlanmaktadır. Bu

plazma, oluşması istenilen kaplamanın cinsine göre ortamda bulunması gereken SiH_4 , GeH_4 , N_2O gibi gazları bileşenlerine ayırır ve alttaş üzerine ince bir film tabakası halinde kaplanmasını sağlar. Başlangıç olarak bu teknikte tabakalar arasında uygulanan elektrik alan ortamda bulunan gazların kinetik enerjilerinin artmasına ve bu sayede gaz ortamından ayrılan bazı gaz moleküllerinin iyonize olmasına neden olur. İyonize olmuş moleküllerin birbirleri ile etkileşimleri sonucunda reaksiyon başlatılır. Bu işlem süresince ortamda yeni elektronlar üretilmeye devam eder ve bu oluşum plazmanın meydana gelmesi ile sonuçlanır. Reaksiyonu Silan gazı için şekillendirecek olursak;



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

Şekil 2.9 (a) plazma ortamında Silisyum alttaş üzerine SiH_4 gazı ile beraber N_2O gazının gönderilmesi ile elde edilen ilk SiO_2 tabakasının oluşumunu, (b) ikinci bir aşama olarak ortama GeH_4 gazının belirli bir miktarda gönderilmesine bağlı

olarak elde edilen son kat SiO₂ içerisinde Ge nanokristallerin oluşumunu göstermektedir.

Plazma, elektronların, iyonların radikallerini (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 başlanmıştır. Bu yöntem yüksek teknolojide ihtiyaç duyulan özellikle büyük boyutlu elektronik devrelerde, ince film üretimi ve inceltme çalışmalarında çoğunlukla kullanılmaktadır. RF, diğer plazma türlerinden büyük boyutlarda uygulanabilir olması sebebiyle öne çıkmaktadır.

2.7. Tavlama Fırını

PECVD tekniği ile Si alttaş üzerine büyütülen SiO₂ matrisi içerisinde oluşturulmaya çalışılan Ge nanokristallerinin film büyütme işleminden hemen sonra oluşması beklenemez, bu aşamada oluşan yapılar kristal değil, amorf yapılardır. Ostwald kümelenme teorisine göre malzeme içerisinde bulunan farklı türdeki yapılar (SiO₂ matrisi içerisindeki Ge gibi) ancak dışarıdan bir etkileşme yardımı ile bir araya gelerek bir düzen oluşturabilirler. Bugüne kadar nanokristal oluşturmak amacıyla birkaç farklı yöntem denenmiştir, bununla birlikte bu yöntemlerin birbirlerine göre artı ve eksilerinin olduğu bilinmektedir. Kristal yapılar elde etmek için başvurulan yöntemlerin başında ısıl tavlama öne çıkmaktadır.

Hazırlanan örnekler fırınlama işleminde N₂, O₂, Ar, H₂ gibi soygazlar ya da vakum altında tutulabilirler. Öte yandan yarıiletken nanokristallerin oluşumunun değişik fırınlama ortamları ile bağlantılı olduğu farklı çalışmalarda ortaya konmuştur.

Örneğin atmosferdeki su buharı ya da oksijenin varlığı, Ge ve Si atomlarının oksitlenmesine sebep olur ve bu da Ge ve Si nanokristallerin oluşumunu engeller. Bu nedenle, büyütülmüş filmlerin fırınlanması aşamasında Ge atomlarının oksitlenmesini engellemek için vakum altında ya da N₂ atmosferi altında fırınlama önemlidir. Ayrıca, SiO₂ matris içerisinde çok sayıda kırılmış, kopuk bağ yapılarının

varlığı biliniyor olmasına rağmen, H_2 ortamında fırınlanmış örneklerde SiO_2 içerisindeki nanokristaller ile matris arasındaki yüzeyde mevcut olan bağları onarıcı bir etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir [58,59].

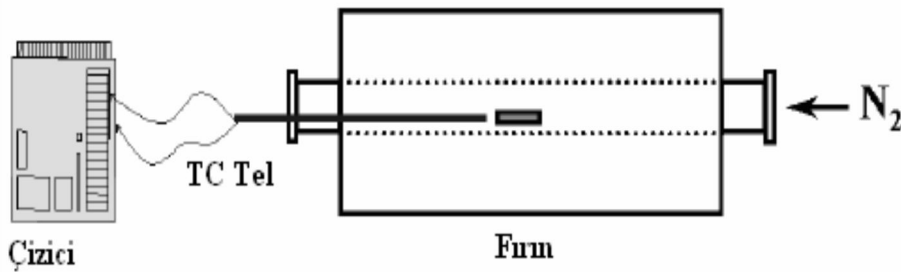
Fırınlama ortamının yanı sıra fırınlama sıcaklığının da nanokristal oluşumunda etkili olduğu gözlenmiştir. Değişen sıcaklıkla atomların film içerisindeki hareket kabiliyeti değişmektedir. Hazırlanmış film koşullarına göre düşük sıcaklıklarda nanokristal oluşması ya da daha büyük nanokristallerin aynı sıcaklıkta oluşması sağlanmıştır. Bu durum, fırınlama süresi ile de ilgilidir. Örneğin, hacimli Ge ve Si sırasıyla, $938\text{ }^\circ\text{C}$ ve $1414\text{ }^\circ\text{C}$ erime sıcaklığına sahiptir. Bu sıcaklık değerlerinin üstünde olan fırınlama sıcaklıkları matris içerisindeki Ge ve Si atomlarının hareket yeteneklerini artırmaktadır. Hacimli germanyuma göre nispeten yüksek olan erime sıcaklığıyla silisyum yüksek sıcaklıklarda fırındığında örneğin $1000\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta SiGe alaşımının oluşmaya başladığı görülmüştür [60].

2.7.1. Deneysel Düzenek

Tavlama işlemleri farklı özellikleri olan iki fırınla gerçekleştirilmiştir. Bunlar azot ve vakum fırınlarıdır.

2.7.1.1. Azot Fırını

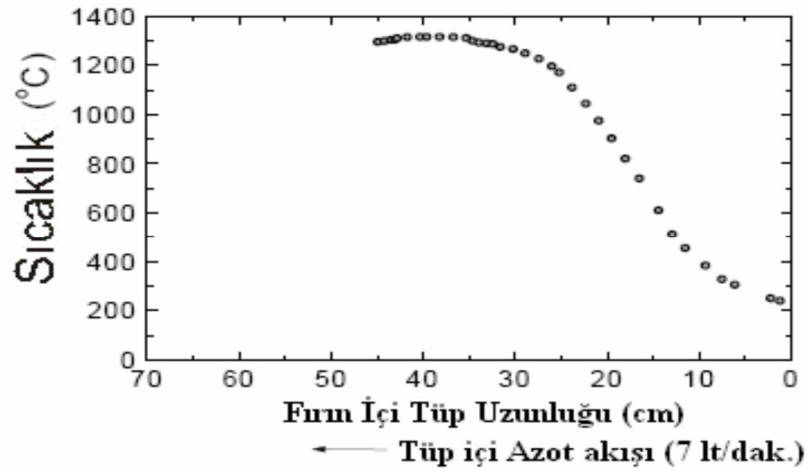
Tavlama fırını, Protherm marka 110 cm uzunluğunda 5 cm çapında maksimum sıcaklığı $1350\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığa erişebilen, içinden alumina bir borunun geçtiği düzenektir.



Şekil 2.10. PECVD yöntemiyle büyütülen ince filmlerin tavlama işlemi için kullanılan azot fırınının şematik gösterimi

Tavlama esnasındaki azot gazı akış oranı 7 lt/dak olarak seçilmiştir. SiO_x: Ge numuneleri bu fırın vasıtasıyla tavllanmışlardır. Numuneler 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 tipi termočiftlerde alumel ile birlikte kullanılır) ve Alumel (kromel ile birlikte K tipi termočiftlerde kullanılmaktadır. %5 alüminyum, mangan ve silisyumdan oluşmaktadır) tel termočifti kullanıldı ve okunan akım değeri dijital bir monitör vasıtasıyla saptandı, böylelikle fırının uygun değerdeki sıcaklık noktası tespit edilerek tavlama sıcaklığının yapılan bütün tavlamalar için sabit olması sağlandı.

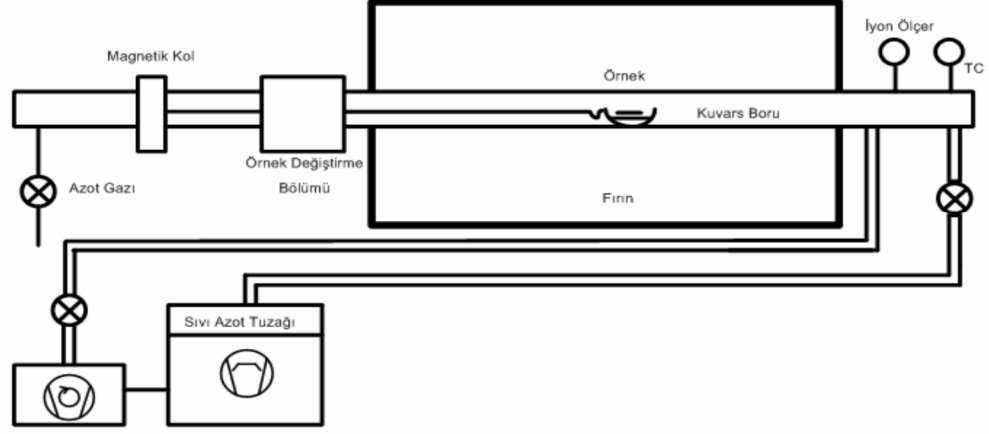


Şekil 2.11. Tavlama fırını sıcaklığının 1350 °C ye ayarlandıktan sonra fırın içerisinde mesafeye bağlı elde edilen sıcaklık grafiği

2.7.1.2. Vakum Fırını

Vakum sistemi; temel olarak döner kanatlı mekanik pompa, su soğutmalı yağlı diffüzyon pompası ve sıvı azot tuzağından oluşmaktadır. Vakum fırını mevcut olarak kullanılan azot tavlama fırınının üzerindeki alumina borunun içerisinden 90 cm uzunluğunda 40 mm kalınlığında iki tane kuvars borunun geçirilip

birleştirilmesinden sonra gerekli bağlantıların yapılması vasıtasıyla oluşturulmuştur. Çalışma basıncı 10^{-4} ile 10^{-5} Torr aralığında değişmektedir.



Şekil 2.12. İnce filmlerin PECVD yöntemi ile büyütülmesinden sonra tavlama işlemi için kullanılan vakum fırınının ayrıntılı şeması

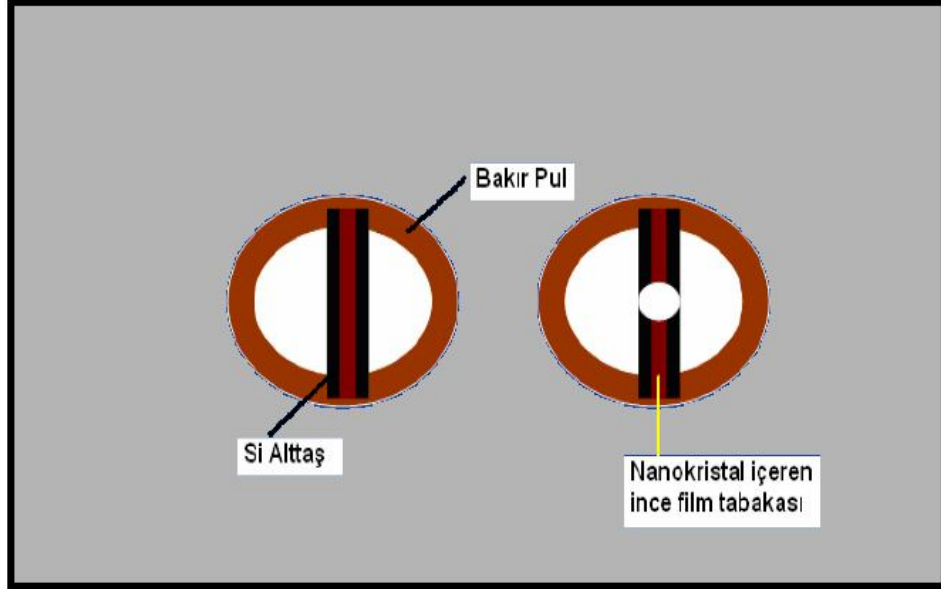
2.8. TEM Numunesi Hazırlama

PECVD yöntemiyle hazırlanan filmler daha sonra kuantum nokta yapıların elde edilmesi amacıyla fırınlama işlemine tabi tutulmuşlardır. Fırınlama işleminden sonra bu numunelerde oluşan nanoyapılar boyutlarına ilişkin fikir edinebilmek amacıyla TEM de incelenmeden önce birtakım hazırlıklardan geçirileceklerdir. Bu hazırlıklar iki aşamadan oluşmaktadır.

2.8.1. Yapıştırma ve Zımparalama İşlemleri

Hazırlanmış olan numuneler milimetrik (2,1 x 0,5 mm) boyutlarda kesildikten sonra film yüzeyleri karşılıklı gelecek şekilde önce birbirlerine daha sonra da bakır pulların üzerine yapıştırılır. Numune kalınlığı fazla olduğundan bu numunelerin İyon Bombardmanı ile delinmesi işleminin çok uzun süreler alacağı dikkate alınarak, delinme işleminden önce zımparalama yoluyla numunelerin inceltilmesi işlemi gerçekleştirilir. Yapıştırılan numuneler zımpara yardımıyla iyice inceltildikten sonra

kimyasal tozla parlatma işlemi gerçekleştirilip, ortadaki filmin bulunduğu kısımdan delinmek üzere İyon Değirmeni (Miller) cihazına yerleştirilir.



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

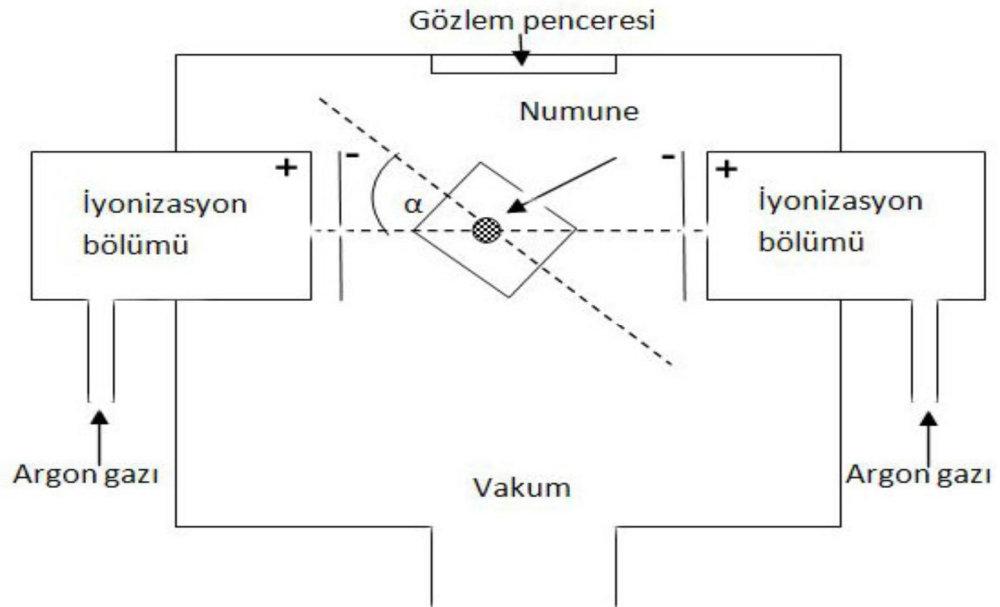
2.8.2. İyon Bombardmanı İle Numune Hazırlama

İyon bombardmanı ile numune hazırlama işlemi yapan şekil 2.14'de görülen alette iki iyonizasyon bölümü vardır. Bu bölümlerde 1 - 10 kV potansiyel fark altında meydana getirilen iyonlar deliklerden geçerek numune üzerine çarparlar. İyonların bu hareketi katotlar vasıtasıyla sağlanır [61]. Numune yüzeyine çarpan iyonların numune atomlarını yüzeyden fırlatmaları ile inceltme işlemi yapılarak delik açılması sağlanır. Sputtering adı verilen bu olayda iyonların enerjileri önemli rol oynar. İyonların enerjilerinin yüksek olması durumunda numunede ısınma, düşük olduğu durumda ise dalgama etkisi görülür.



Şekil 2.14. TEM numunelerinin hazırlanmasında kullanılan Fischione1010 model iyon değirmeninin resmi (Kırıkkale Üniversitesi, Araştırma merkezi)

Bu yöntemde kullanılan iyonlar ağır atomlu gazlara aittir. En çok kullanılan argon gazıdır. Kripton gazı Argona oranla daha ağır atomlu olmasına rağmen maliyeti yüksek olduğundan tercih edilmemektedir.



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

İyon bombardımanı yönteminde iyonların enerjilerinin yanında numune üzerine geliş açıları da önemlidir. Ayrıca bombardıman sürecinde numunenin döndürülmesinde homojen bir yüzey elde edilmesi bakımından çok önemlidir. Numune inceltme miktarı 0,1 µm/dakika olduğundan bu yöntem ancak elektrolitik olarak parlatılmış ya da zımparalanmış numunelerin en son delik açma işlemini yapmak için tercih edilir. Bu yöntem, içinde özellikle ikinci bir faz bulunan malzemeler ve reaktif özelliğe sahip malzemeler için kullanılır.

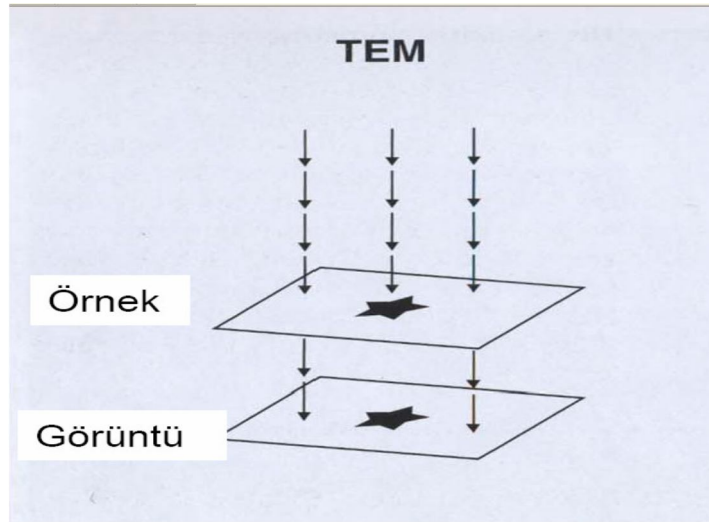
2.9. Geçirgen Elektron Mikroskobu (TEM)

Işığın hem dalga hem de madde özelliğinin fark edilmesiyle birlikte atom yapılarının ilk keşfi ortaya çıkmıştır. Işık ve diğer enerji çeşitleri hem dalga hem de madde özelliğine sahiptir. 1927 yılında C. J. Davisson ve L. H. Germer, elektronun dalga doğasını deneysel olarak doğrulamış ve yüksek enerjili bir elektronun düşük enerjili bir elektrondan daha küçük dalga boyuna sahip olduğunu da göstermişlerdir. Bu başarı, geometrik elektron optiğinin geliştirilmesi ile birlikte 1931'de E. Ruska ve M. Knoll tarafından ilk elektron mikroskobun icat edilmesiyle ve o zamandan beri birçok elektron mikroskobu geliştirilmesine yol açmıştır. En önemli iki elektron mikroskobu tekniği Taramalı Elektron Mikroskobu SEM (Scanning Electron Microscope) ve Geçirgen Elektron Mikroskobu TEM (Transmission Electron Microscope) dir.

TEM'de hazırlanan küçük ve ince bir örnek, elektron tabancasından yayımlanan elektronların oluşturduğu düzgün akım yoğunluklu elektron demetiyle aydınlatılır. Elektronların enerjileri, yüksek gerilim durumunda 200 keV ile 3 MeV aralığında, orta gerilim durumunda ise 60–150 keV aralığındadır. İki kademeli yoğunlaştırıcı lens sistemi, aydınlatma aralığının ve aydınlatma altındaki aralığın değiştirilmesine izin verir. Örneğin gerisindeki elektron yoğunluk dağılımı üç ya da dört kademeli bir lens sistemi ile floresan ekran üzerinde görüntülenir. Elektronlar, atomlarla esnek ya da esnek olmayan güçlü saçılmalarla etkileşirler. Bu nedenle numune çok ince olmalıdır. Numune kalınlığı; yoğunluğa, maddesel bileşime ve çözünürlüğe bağlı olarak 100 keV enerjili elektronlar için 5 nm ile 0,5 µm arasındadır. Optik araçlarla gözlemlenebilecek en iyi mesafe 250 nm civarındadır.

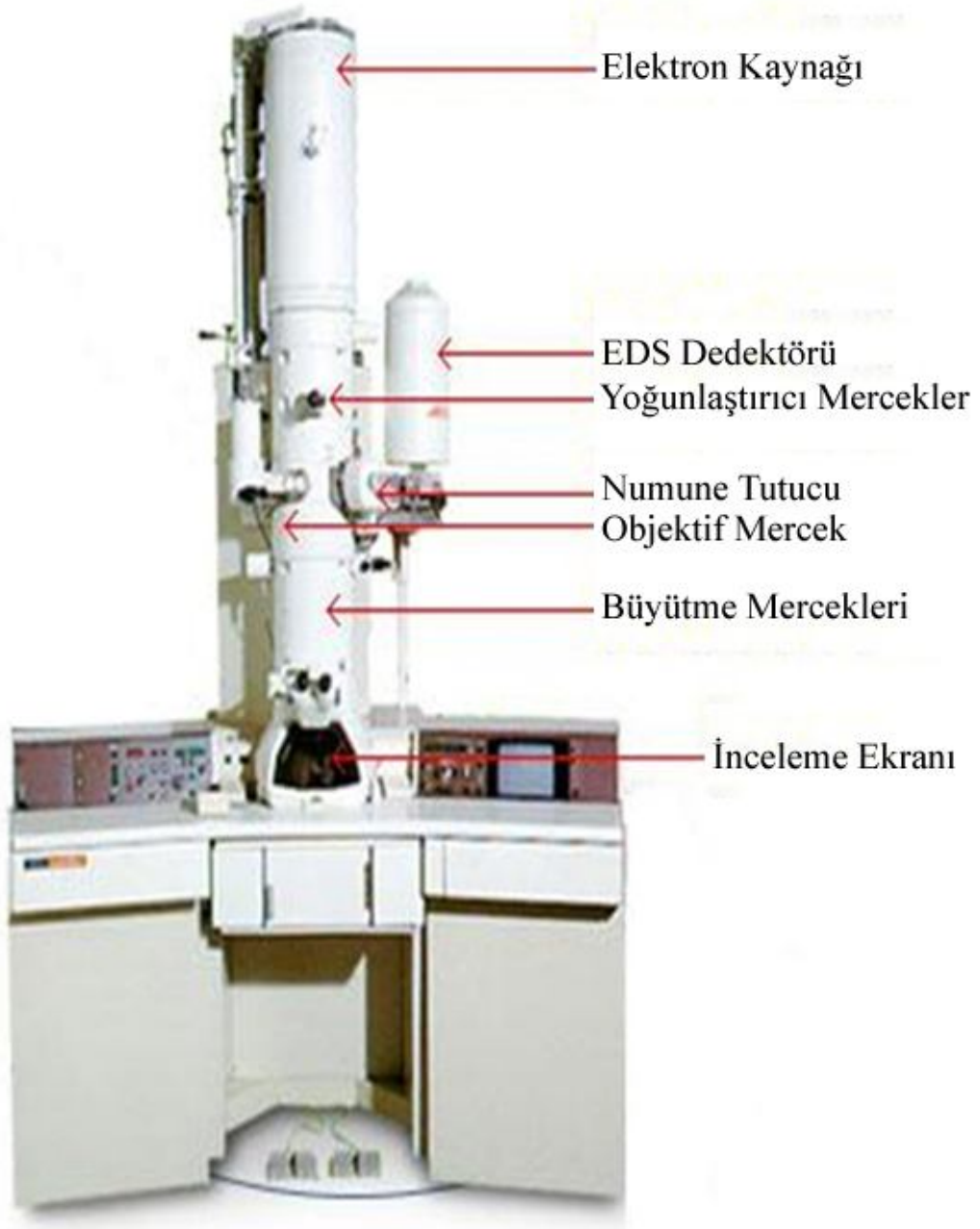
Işık mikroskoplarının çözünürlük limitleri ışığın dalga boyuyla sınırlı olduğundan, cismin içinden geçirilen yüksek enerjili elektronların görüntülenmesi prensibine dayanan geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) Max Knoll ve Ernst Ruska tarafından 1930'larda yapılan çalışmaların sonucu geliştirilmiştir.

Yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronlar bir numune üzerine gönderilirse, elektronlar ile numune atomları arasında çeşitli etkileşimler olur ve numuneden değişik enerjide elektronlar ve x-ışınları açığa çıkar. Bu etkileşimlerden yararlanılarak numunenin incelenmesi elektron mikroskobunun prensibini oluşturur. Eğer hızlandırılmış elektronlar ince numune üzerine gönderilmiş ise, elektronların bir kısmı etkileşmeden, diğer bir kısmı da Bragg şartı sonucu kırınıma uğrayarak numunenin alt yüzünden dışarı çıkar. Bu tür elektronları kullanarak numunenin iç yapısının incelenmesi TEM yardımıyla yapılır.

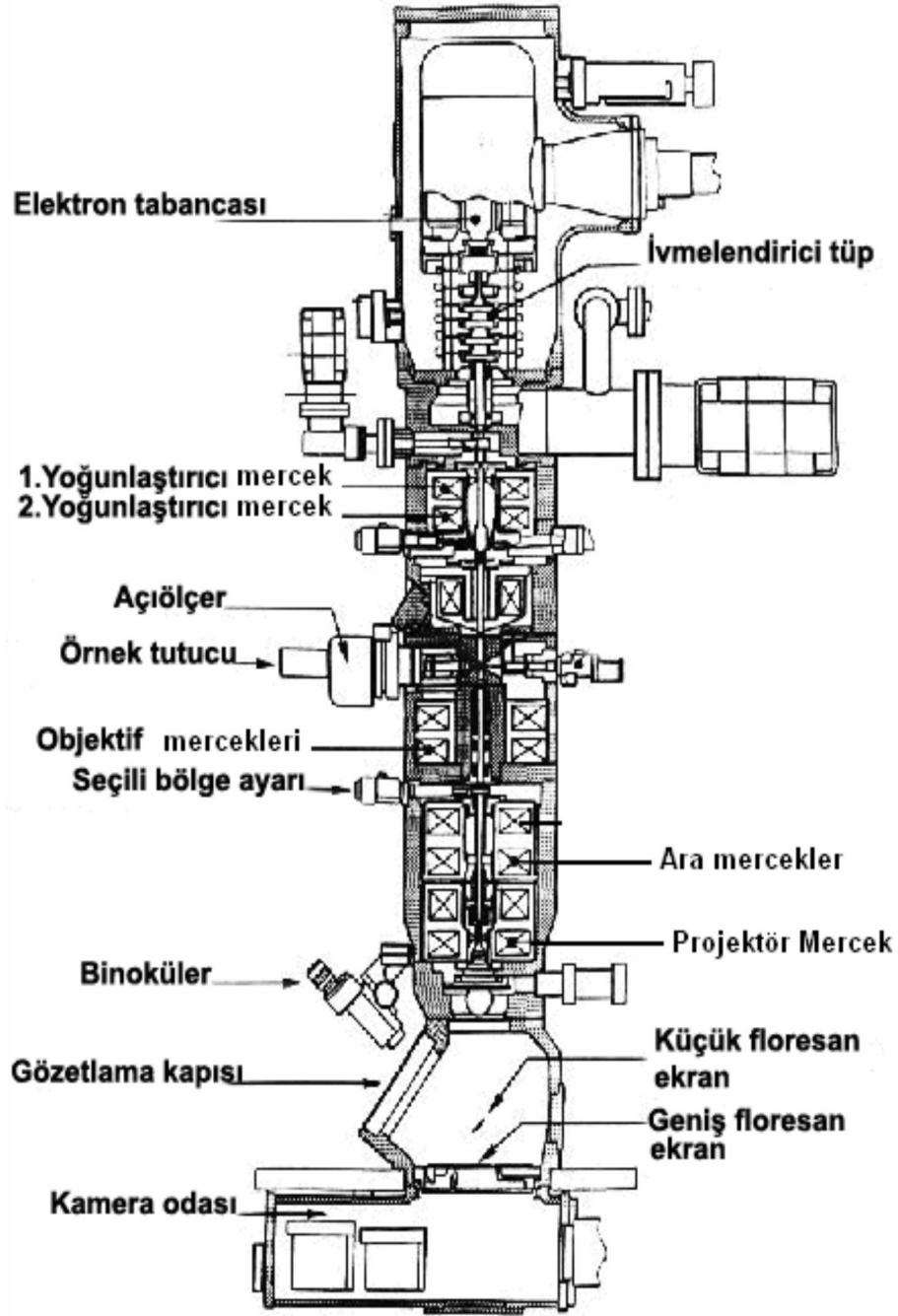


Şekil 2.16. TEM'de görüntü numuneden geçen elektronlarla oluşmaktadır

TEM'de yüzey yapılarının incelenmesi ve incelenen yapıların element analizini yapmak mümkündür. Elektron mikroskopları temel ve fonksiyonel olarak, optik mikroskopların aynısıdır. Yani her iki mikroskop ta çıplak gözle görülemeyen cisimleri büyütme için kullanılır. İkisi arasındaki fark ise, optik mikroskopta ışık ışını, elektron mikroskobunda elektron kullanılmasıdır. TEM malzemelerin mikro yapısal karakterlerinin belirlenmesinde birincil araç olmuştur [62].



Şekil 2.17. JEOL 300 kV'lık TEM'in genel yapısı (Kırıkkale Üniversitesi Araştırma Merkezi)



Şekil 2.18. TEM'in içyapısının ayrıntılı gösterimi

Şekil 2.18'de TEM'in içyapısının ayrıntılı bir şekli gösterilmektedir. Yüksek voltaj altında ivmelendirilen elektronlar belirli bir dalga boyuna sahip parçacıklar olarak düşünülebilir. Hızlandırılmış elektronların dalga boyu, de Broglie bağıntısı ile tanımlanır. TEM'de elektron demetinin çok küçük dalga boyuna sahip olması

nedeniyle Bragg şartı küçük açılarda sağlanır. TEM’de ince bir numune içinden geçen elektron demeti, doğrudan geçen elektronlar ve kırınımına uğramış elektronlar olarak ikiye ayrılır. TEM içinde tipik elektron demeti akımı yaklaşık 0,1 - 1 μA dir. Bu akım numune düzleminden geçen 10^{12} elektrona tekabül eder. Genellikle ısıtılmış tungsten flamanndan yayılan elektronlar yüzlerce keV enerjiler altında ivmelendirilirler. Yüksek hıza sahip elektronlar numune ile etkileşince hem kırınım hem de girişim yaparlar. Yüksek hızlarda elektrona eşlik eden de Broglie dalga boyu;

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

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

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

Elektronun momentumu ise;

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

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

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

olarak elde edilir.

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

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

TEM'de en önemli görevi objektif mercek yapar. Mikroskop ekranında izlenen görüntü, bu merceğin arka odak düzlemi ile ilk görüntü düzleminde olan olayların büyütülmüş şeklidir. Numunenin atom düzlemleri, gelen elektron demetine paralel ise, elektronlar numune içinden etkileşmeden geçer. Numunenin bazı yerlerinde atom düzlemleri Bragg şartını sağlarsa elektron demeti kırınımına uğrar ve bu bölgelerden direkt geçen elektronların şiddeti azalır. Eğer objektif merceğin görüntü düzlemi doğrudan ekrana aktarılırsa, görüntüde yoğunluk bulunmaz. Fakat objektif cihaz açıklığı yansıma düzlemine yerleştirilir ve merkez (000) noktasından geçen elektron demeti seçilirse, görüntüde yoğunluk sağlanmış olur. Bu tür görüntü "Aydınlık alan" görüntüsü olarak isimlendirilir. Görüntüde elektronların numune ile etkileşmeden geçtiği bölgeler aydınlık ve kırınımın olduğu bölgeler karanlık olarak izlenir. Buna karşılık objektif cihaz, merkez noktaya yakın herhangi bir (hkl) noktasını oluşturan elektron demetini alacak şekilde yerleştirilirse, oluşan görüntü "Karanlık alan" görüntüsü olarak adlandırılır. Bu görüntüde, seçilen (hkl) kırınım noktasının oluşumuna neden olan bölgeler parlak ve diğer kesimler de karanlık olarak izlenir [63].

2.10. Spektroskopik Yöntemler

Spektroskopi araçlarının XIX. yüzyılın ortalarına doğru geliştirilmesi ile birlikte atomların ışığı yalnızca belirli 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 ulaşabilmek ancak ışığın içerdiği nitel bilgilerin nicel yöntemler kullanılarak belirlenmesi sonucunda mümkündür.

Spektroskopik yöntemler, malzemelerin optik karakterizasyon çalışmalarında ışığın içerisinde barındırdığı bilgileri değerlendirmek açısından nitel özelliklere

sahiptir. Işık demetleri; katı, sıvı, gaz veya saydam ortamlardan geçirilirse, çok büyük bir kısmı doğrudan geçmekle beraber, küçük bir kısmı da ortam tarafından saçılmaya uğratılır. Başlangıçta, her doğrultuda saçılan bu ışının, ışık kaynağının tayfi ile tamamen aynı karakterde olduğu düşünülmüş ve 1871 yılında Rayleigh bu tür saçılmaları Rayleigh saçılması olarak tanımlamıştır. Daha sonraki yıllarda, saçılan ışığın verdiği tayfin ara kaynağın tayfi ile aynı özelliği taşıması zorunluluğunun olmadığı, Smekal tarafından kuramsal olarak ortaya konulmuştur. 1928 yılında ise C. V. Raman, saçılan ışığın soğurma tayfinda, Rayleigh çizgilerinin iki tarafında ve yakın frekanslarda fakat çok daha zayıf şiddette 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, sadece 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 dik olarak giren güneş ışınları; önlerine çıkan molekül veya tanecik sayısı bağıl olarak daha az sayıda olduğundan, mor ve mavi renkteki bileşenleri daha az saçılmaya uğrar. Bundan dolayı güneş parlak beyaz ve sarı renkte görülür. Buna karşılık, 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 nedeniyledir. Böyle saçılma olayları Rayleigh türü saçılmalardır.

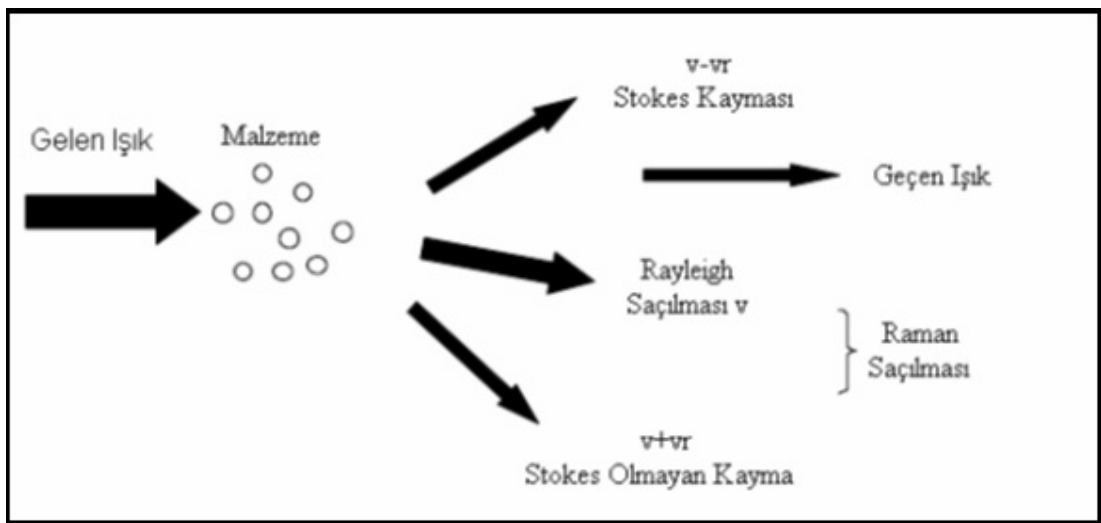
2.10.1. Raman Spektroskopisi

Nanokristal yapıların gözlemlenmesi, nanometrik boyutlardaki parçacıkların özelliklerinin belirlenmesindeki zorluklar nedeniyle önemli bir konudur. TEM gibi gözlem tekniklerinin ayrıntılı bir gözlem için, yüksek çözünürlük kapasitesine sahip olması gerekir. Güncel bir karakterizasyon yöntemi olan PL, kuantumsal 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 böylece SiO_x gibi bir matrisin içindeki Ge nanokristallerin oluşumu kolaylıkla gözlemlenebilir.

İlk olarak Raman spektroskopisi, 1927 yılında C. V. Raman tarafından organik bileşenleri ve çözeltileri tanımlamak için tasarlanmıştır. Bu teknik sayesinde ölçümler, malzemeye zarar vermeden yapılabilmektedir. Raman spektroskopisi tekniği, maddelerin kendilerine özgü titreşimlerinin tespiti yolu ile malzeme karakterizasyon tekniği olarak kullanılmaktadır. 1970'lerden itibaren yarıiletken çalışmalarında sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır.

Monokromatik bir ışık demeti malzeme üzerine gönderildiğinde malzeme üzerinde meydana gelen saçılmaların çoğunluğu elastik olarak gerçekleşmektedir. Elastik saçılmalarda atomlar ve moleküller arasında bir enerji değişimi olmaz, bu nedenle gönderdiğimiz ışık aynı dalga boyunda saçılır. Bununla birlikte bazı durumlarda bu saçımlara çok daha zayıf şiddetlerde (gelen ışık $\propto 10^{-5}$) [64] 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 [65].



Şekil 2.19. Raman saçılması için şematik gösterim.

Çizelge 2.2. Stokes, Rayleigh ve Stokes olmayan saçılmalar için enerji seviyeleri ve oluşan etkileşmelerin gösterimi.

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} frekansı, \vec{k}_{As} saçılan fotonun dalga vektörü
ω_i frekans , \vec{k}_i gelen fotonun dalga vektörü	
ω_0 frekansı , \vec{k}_0 vektörel fonon dalgası	
Yayımlanan Işığın Şiddeti	
$I_s \propto e_i \cdot R \cdot e_s ^{1/2}$ şeklinde verilir. e_i gelen ışının polarizasyonu	
e_s saçılan ışının polarizasyonu R, Raman tensörü olarak belirtilmektedir.	
<p style="text-align: left;">Rayleigh Saçılması</p> <p style="text-align: center;">Stokes Raman Saçılması</p> <p style="text-align: right;">Stokes Olmayan Raman Saçılması</p>	
S ₀ , N ₀ : elektronik ve titreşim temel düzeyleri	
S ₁ , N ₁ : elektronik ve titreşim ilk uyarılma seviyeleri	

Malzeme ile ışık arasındaki Raman etkileşimlerinden kaynaklanan saçılmayı üç olası durumda açıklayabiliriz.

1. Eğer saçılma elastik ise [66], saçılmadan sonra fotonun enerjisi değişmez. Elastik olarak gerçekleşen bu etkileşmeler 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 sebeple saçılan ışık gelen ışıktan büyük dalga boylarında gözlemlenir [67]. Bu saçılma Stokes kayması olarak adlandırılır. Saçılma sürecinde momentum ve enerji korunmaktadır.

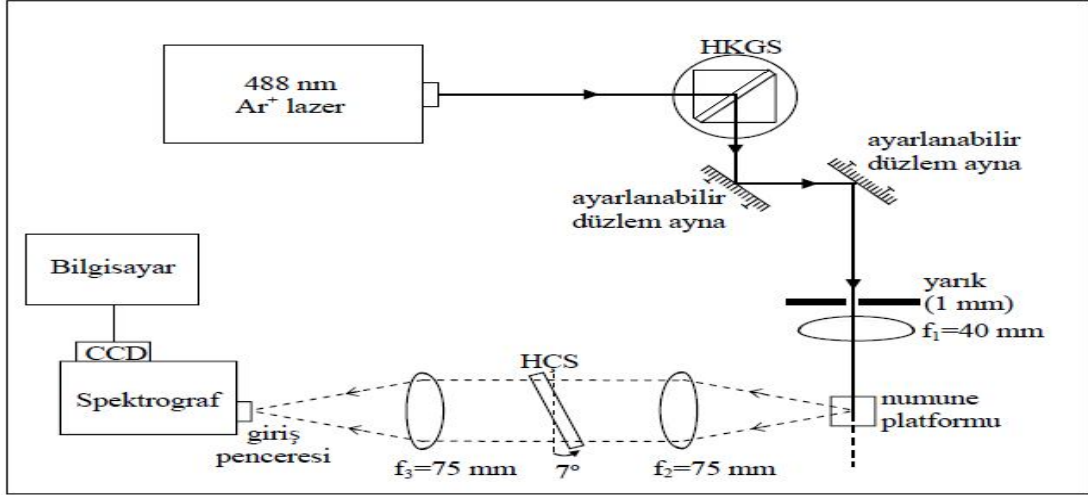
3. Eğer titreşim enerjisi çarpışmadan sonra azalıyor ise, saçılan fotonun enerjisi de aynı miktarda artıyor demektir. Bu yüzden saçılan ışık gelen ışıktan kısa dalga boylarında gözlenebilirler. Bu olay Ters Stokes kayması olarak adlandırılır. Bu tür bir saçılma sadece molekülün titreşim modlarında bulunduğu durumlarda gerçekleşir. Bu malzemelerin daha önceden başka bir kaynak tarafından uyarılması gerekmektedir.

Raman spektrumunun öne çıkan bazı artı ve eksi yönlerini kısaca şu şekilde belirtebiliriz:

- I. Farklı seçim kuralları kullanılarak tamamlayıcı bilgilere sahip olunabilir.
- II. Kolay bir şekilde uygulanabilir.
- III. Özel bir numune hazırlama metodu bulunmaması kolaylık sağlar.
- IV. Geniş bir çalışma bölgesine sahip olması nedeniyle birçok malzemeli deney aynı düzenek üzerinde yapılabilir.
- V. Sinyal şiddeti düşüktür. ($10^{-8} \times I_0$)
- VI. Bazı durumlarda kirliliklerin spektruma katılması veya spektrumu engellemesi sıkıntı yaratır.

2.10.1.1. Raman Spektroskopisi Deney Düzenegi

Raman ölçümlerinin gerçekleştirilebilmesi için Şekil 2.20'deki gibi bir deney düzenegi kullanılmıştır.



Şekil 2.20. Raman spektroskopisi ölçüm işlemlerinin gerçekleştirildiği deneysel düzeneğin şematik gösterimi [68]

Raman saçılmasında, gelen fotonların $>10^7$ tanesinden en fazla bir tanesi Raman saçılmasına uğrar. Bu düşük orandaki sinyali ölçmek oldukça zordur. Numuneden zayıf olarak saçılan Raman ışığını ölçebilmek için CCD detektör kullanılır. Toplanan ışığın şiddeti f_2 merceğinin $f/\#$ sayısının ters karesiyle ve (CCD) detektörün sinyal/gürültü oranı ile doğru orantılıdır. 488 nm dalga boyulu lazer ışığı numuneden saçılırken Raman ve Rayleigh saçılmasına uğrar. Yaklaşık olarak 50 mW'lık güce ayarlanmış lazer demeti $1\pm\%5$ mrad'lık bir açısal iraksamaya sahiptir. Raman saçılmasının zayıf olmasına karşılık Rayleigh saçılması çok şiddetlidir ve gelen lazer demeti ile aynı dalga boyuna sahiptir. Lazer demeti içerisinde kullanılan dalga boyundan başka, plazma çizgileri ve florışıl çizgiler vardır. Lazerden gelen istenmeyen plazma ve florışıl çizgilerini durdurmak için HKGS (Holografik Kuşak Geçiren Süzgeçler) kullanılır. Daha sonra lazer demeti iki ayarlanabilir düzlem ayna sayesinde yönlendirilir ve odak uzaklığı 40 mm olan mercek ile numune üzerine odaklanır. Numuneden saçılan lazer demetinin odak uzaklığı 75 mm olan bir mercek kullanılarak koşutlanması sağlanır. Koşut hale gelen lazer demetinin 488 nm'deki Rayleigh saçılması HÇS (Holografik Çentik Süzgeci) tarafından durdurulur. Daha sonra, saçılan demet odak uzaklığı 75 mm olan bir mercek ile spektrografın giriş penceresine odaklanır. Spektrografın giriş penceresine saçılan demet odaklanırken dikkat edilmesi gereken şey kullanılan merceğin $f/\#^2$ 1 spektrografın $f/\#^2$ 1 ile

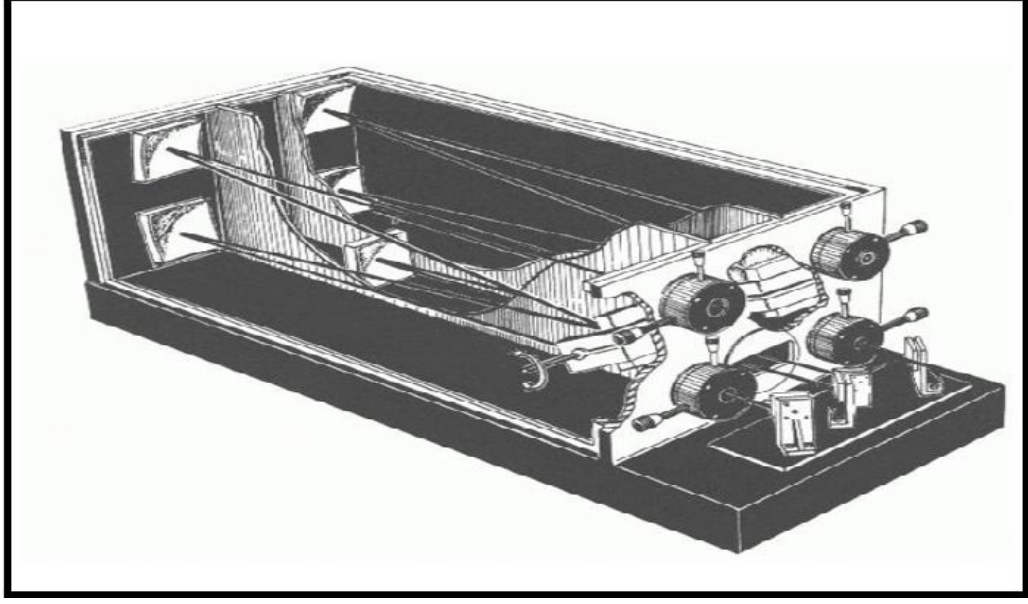
karşılaştırılabilir düzeyde olmasıdır. Spektrografın giriş penceresine, saçılan lazer demeti odaklanır ve lazer demeti spektrograf içerisinde kırınım ağırdıktan sonra spektrografın çıkış penceresinde bir spektral kuşak genişliği gözlemlenir. Kırınım ağının merkezi dalga boyu değıştiğinde, spektrografın çıkış penceresindeki kuşak genişliği değışmektedir. Spektrografın çıkış penceresindeki spektral kuşak genişliğini ölçmek için CCD dedektör kullanılmıştır. CCD dedektör üzerinde hangi piksele hangi dalga boyunun karşılık geldiğini belirleyebilmek için Xe ve Hg-Ar kalem tipi kalibrasyon lambaları kullanılmış olup tüm ölçümler oda sıcaklığında ($T = 293^0K$) gerçekleştirilmiştir.

2.10.1.2. Monokromatör

Deneylerimizde yüksek çözünürlüğe sahip Jobin Yvon (JY) U1000 marka-Turney tip monokromatör kullanıldı. Monokromatörler gelen ışığın dalga boyunu istenilen bir dalga boyuna ayarlayabilirler, bu ise saçılma, soğurulma ve değışik dalga boyutlarında ışımaya miktarının tespit edilmesine ihtiyaç duyulan uygulamalarda vazgeçilmez bir düzenek imkanı sağlamaktadır. Basit olarak monokromatörler mekanik bir düzeneğe bağılı kırınım ızgarası ve aynalardan oluşmaktadır. İstenilen dalga boyundaki ışığı dedektöre iletebilmesi özelliğı ile malzemelerin yapısal karakterizasyonu için parmak izi niteliğı taşıyan Raman ve Fotoışımaya gibi deneyler için ayrılmaz bir parça haline gelmiştir. Çizelge 2.3’de kullanmış olduğumuz monokromatörün teknik özellikleri genel olarak verilmiştir [69].

Çizelge 2.3. Jobin Yvon (JY) U1000 marka monokromatörün teknik özellikleri

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



Şekil 2.21. Optiksel ölçüm işlemlerinde kullanılan Monokromatörün şematik gösterimi

2.10.2. Fotoışma Spektroskopisi

Fotoışma (PL) tekniği, genellikle yarıiletken optik geçişleri malzemeden salınan ışmanın 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 spektroskopisini, malzemelerin elektronik yapısını, malzemeden salınan ışığın ölçülmesi yoluyla temassız ve tahribat yapmadan araştırma yapma olanağı sağlayan bir yöntem olarak tanımlayabiliriz.

PL spektroskopisi yönteminde, uyarıcı bir ışık (genellikle lazer) malzeme üzerine gönderilir ve malzemenin bu ışığı soğurup enerji kazanması fotouyarma tekniği ile sağlanır. Bu fazla enerjinin örnek tarafından geri verilmesinin bir yolu ışık yayma ya da lüminesanstır. Bu yöntemle atom veya molekülün gönderilen fotonları soğurması sonucu ışık elde edilmesi olayına ise fotoışma adı verilir. PL şiddeti ve spektral içeriği malzemenin özelliği ile ilgili birçok bilgiyi kapsar.

Foto uyarma malzeme içerisindeki elektronların izin verilen uyarılma seviyelerine doğru hareket edebilmelerine sebep olur. Bu elektronlar denge seviyelerine dönerken fazla enerjilerini ışık yayılması olarak, ya da örgü atomlarının salınımına neden olarak harcarlar. Yayılan ışığın veya PL'nın enerjisi uyarılma ve denge seviyeleri arasındaki farka bağlıdır. Yayılan ışığın miktarı radyoaktif ışımamanın oranı ile ilişkilidir.

2.10.2.1. Fotoşıma Spektroskopisinin Uygulamaları

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

Safsızlık Seviyesi ve Kusurların Bulunması: Yarıiletkenlerdeki ışımsal geçişler lokal kusur seviyeleri ile de ilişkilidir. Bu seviyelerden elde edilen PL verileri bu kusurların yoğunluğunun saptanması ve enerji seviyelerinin belirlenmesinde kullanılır.

Yeniden Birleşme (Recombination) Mekanizması: Işımalı ya da ışımsız geçiş işlemlerini içeren ve denge durumuna dönüşü temsil eden süreç Yeniden Birleşme (Recombination) olarak adlandırılır. Lüminesans yoğunluğu yeniden birleşme mekanizması ile doğrudan ilişkilidir. PL'nın anlaşılması yeniden birleşme sürecinin de daha sağlıklı yorumlanmasına olanak sağlayacaktır.

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

2.10.2.2. Yarıiletken Malzemelerde Bant Geçişleri

Soğurma yöntemi, yarıiletkenlerin bant yapılarını belirlemek için en yaygın ve belki de en basit yöntemdir. Soğurma, yarıiletkene gelen elektromanyetik dalga ile

yarıiletkendeki elektrik yüklerinin etkileşmesi sonucu ortaya çıkan enerji kaybı olayıdır. Soğurma işleminde enerjisi belli bir foton bir elektronu düşük enerji seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine uyarır. Bu yüzden bu spektrumda mümkün olan tüm geçişler, yarıiletkenin yasak enerji aralığı ve bant tipi hakkında bilgi verebilir.

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

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

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

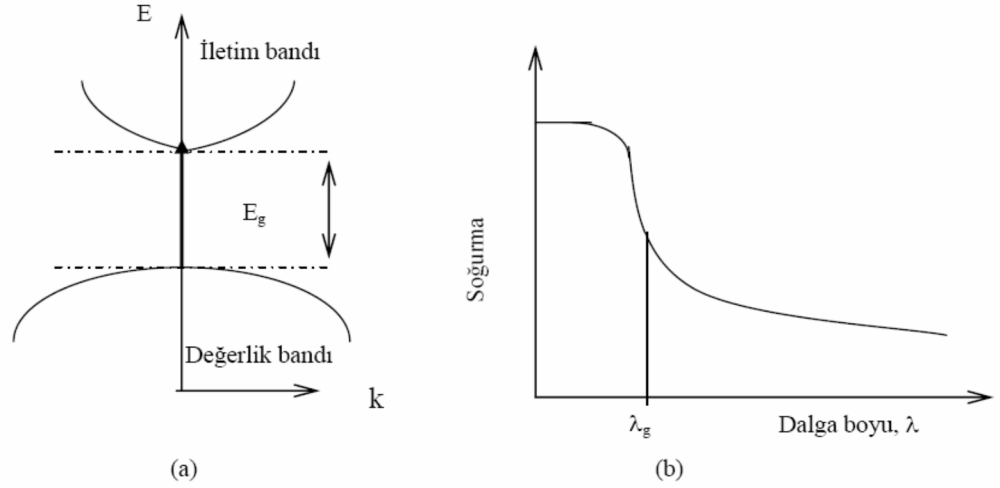
Banttın bantta geçişi temsil eden temel soğurma olayı, değerlik bandındaki bir elektronun numuneye gelen ışından bir foton soğurarak iletim bandına geçmesi olarak adlandırılabilir. Bunun için fotonun enerjisinin yasak enerji aralığına en az eşit veya ondan büyük olması gerekir. Gelen fotonun frekansı ν ise,

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

yazılabilir. Gelen fotonun dalga boyu λ_g ise,

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

olmalıdır. Burada; h Planck sabitini, c ışık hızını göstermektedir.



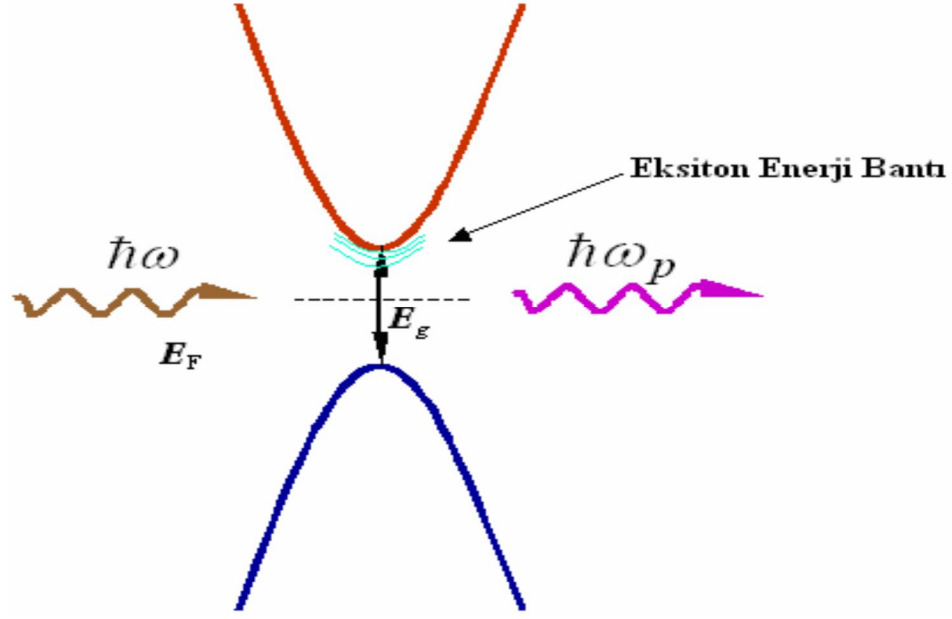
Şekil 2.22. a) Yarıiletken malzemede temel soğurma şeması
b) Yarıiletken malzemede temel soğurma spektrumu

Yarıiletken malzemeler yasak enerji aralığından daha büyük bir enerji değeri ile uyarılırsa yarıiletken içerisinde kararlı durumda bulunan elektronlar uyarılacaktır ve elektronlar izin verilen üst enerji seviyelerine ilerlerken, değerlik bandı içerisinde yerlerine deşik oluştururlar. Uyarılmış enerji seviyelerine ilerleyen elektronlar iletkenlik bandında uzun süre duramayıp (10^{-8} sn) kısa bir sürede yeniden kararlı enerji seviyelerine döneceklerdir. Temel durum enerjilerine dönen elektronlar fazla enerjilerini yarıiletken malzemenin dolaylı ya da dolaysız bant aralığına sahip olmasına göre değişmekle birlikte fotonlara (ışımalı geçiş) ya da fononlara, örgü atomlarının salınımını (ışımasız geçiş) sağlayacak şekilde aktaracaklardır. Işımalı geçişlerde fotonun enerjisi iki enerji seviyesi arasındaki enerji farkını belirtir. Işımanın şiddeti ve dalga boyu sayesinde malzeme hakkında önemli bilgiler elde edilebilir [70,71].

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

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

ile verilir. Burada $\hbar\omega$ gelen fotonun enerjisini ve E_g bant aralığını belirtmektedir.



Şekil 2.23. Malzemelerde meydana gelen Eksitonik etkinin şematik gösterimi

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

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

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

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

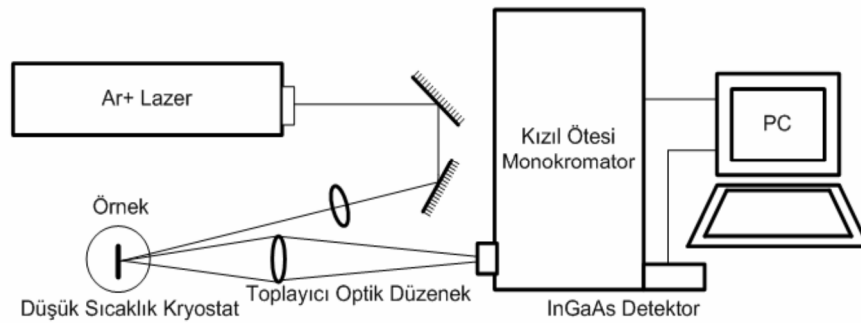
2.10.2.3. Fotoışına Deney Düzeneği

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

2.10.2.4. Kızılötesi Fotoışına

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

Şekil 2.24'deki deney düzeneğinden görüleceği gibi lazer kaynağından çıkan monokromatik ışınlar bant engelleyici bir filtreden geçirildikten sonra mekanik modülatör üzerine düşürülerek, modülatör ve lock-in yükseltici sayesinde modülatördeki sadece izin verilen frekanstaki ışımaların geçmesi sağlanmaktadır. Mekanik modülatörden geçen lazer ışınları mercekler vasıtasıyla kryostatın yakınına getirilmiş ve buradan da aynalar vasıtasıyla kryostatın optik pencereleri içerisinden örnek üzerine düşürülmüştür. Daha sonra örnek üzerinden yayımlanan ışımaya mercekler vasıtasıyla spektrometrenin giriş penceresi üzerine düşürülmüştür. Spektrometre kullanılan lazer ışınının dalga boyuna ayarlanılarak istenilen dalga boyundaki lüminesans şiddeti fotodiyot dedektör yardımı ile gözlenmeye çalışılmıştır. Dedektör tarafından algılanan lüminesans, gürültü seviyesindeki sinyalleri saptamak için yükseltici üzerine gönderilmiştir. Dedektörden gelen akımlar tekrar HP marka bir multimetre üzerinden bilgisayara aktarılarak gürültülerden ayıklanmış ışımaya, referans sinyalle kıyaslandıktan sonra spektrumlar bilgisayar ortamında görüntülenmiştir.



Şekil 2.24. Kızılötesi fotoışımaya deney düzeneğinin şematik gösterimi

2.10.3. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi

FTIR Spektroskopisi, kızılötesi (IR) radyasyonun absorpsiyonu ile kimyasal bağların titreşiminin ölçülmesi prensibine dayanmaktadır. IR radyasyonu kimyasal bağların gerilme, büzülme ve bükülme gibi farklı titreşim hareketleri ile absorbe edilir. IR bölgesinde kimyasal bağların titreşimlerdeki değişim ve absorpsiyon özellikleri spektral piklerin oluşmasını sağlar. Her fonksiyonel grup kendine özgü titreşim sıklığına sahiptir ve her IR ışık dizisi (spectrum) özgüdür [72].

2.10.3.1. İnfrared (IR) Spektroskopisi

IR spektroskopisi çok çeşitli organik [73], inorganik [74] ve biyolojik [75,76] örneklerin yapılarının açıklanmasında kullanılan çok yönlü bir analitik tekniktir. IR spektroskopisinin temeli örnek tarafından dalga boyunun bir fonksiyonu olarak absorblanan ışığın ölçülmesidir. IR ölçümleri transmittans veya reflektans [77] olarak yapılabilmektedir ve transmittans daha yaygındır. IR ışınının dalga boyu aralığı 0,78-1000 μm (12500-10 cm^{-1} dalga sayısı)'dir. Bu aralık yakın (12500-4000 cm^{-1}) [78, 79], orta (4000-100 cm^{-1}) ve uzak (100-10 cm^{-1}) [80, 81] infrared bölgeleri şeklinde bölünür. En çok kullanılan yakın ve orta IR bölgesidir [82] .

IR spektroskopisi, değişik fonksiyonel grupların bulunup bulunmadığını belirlemede kullanılan basit ve hızlı bir tekniktir. Bütün spektroskopilerde olduğu gibi IR spektroskopisi de moleküllerin ya da atomların elektromanyetik ışınla etkileşmesine dayanır.

IR ışınları, organik bileşiklerin atomların ve atom gruplarının bunları bağlayan kovalent bağlar etrafında artan genlikte titreşmelerine sebep olur. IR ışığı (Bazı moleküllerin görünür, ultraviyole ya da yüksek enerjili ışınla etkileştiğinde gözlenen elektron uyarılması için yeterli enerjiye sahip değildir.) organik moleküllerin fonksiyonel grupları, bağlı atomların fonksiyonel gruba özgü düzenlenmesiyle oluştuğundan IR enerjisinin organik molekül tarafından soğurulması molekülün belirli fonksiyonel grubunda bulunan bağların tipine ve atomlara özgü bir şekilde gerçekleşir. Gerçekleşen bu titreşimler, spektrumun IR

kısımının belirli bölgelerindeki IR enerjisinin bileşikler tarafından soğurulmasıyla oluşan kuantalaşmış titreşimlerdir.

Bir IR soğurma bandının (ya da pikinin) yeri santimetrenin tersi (cm^{-1}) olarak ölçülen ve frekansla ilgili birim cinsinden olan dalga sayısı (ν) ile ya da mikrometre (μm) olarak ölçülen dalga boyuyla (λ) belirtilir. Dalga sayısı, ışın demetinin her santimetresinde dalganın titreşim sayısıdır ve dalga boyu, bu titreşimlerin iki tepesi arası uzaklıktır.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} (\lambda \text{ cm olarak}) \quad (2.18)$$

ya da

$$\bar{\nu} = \frac{10.000}{\lambda} (\lambda \mu\text{m olarak}) \quad (2.19)$$

Kovalent bağlar titreştiklerinde, atomları bağlayan minik yaylar gibi hareket ederler. Atomlar sadece belli frekanslarda, bu frekanslara ayarlanmış gibi titreşim yapabilirler. Bu nedenle kovalent bağlı atomların sadece belirli titreşim düzeyleri vardır ve bu düzeyler kuantumlanmıştır. Molekülün bir titreşim enerjisi düzeyinden diğerine uyarılması, belirli bir dalga boyunda ya da frekansta bulunan ve bu nedenle de belirli enerjideki ($\Delta E = h\nu$ olduğundan) IR ışınının soğurulmasıyla gerçekleşir.

Moleküller değişik şekilde titreşebilir. Kovalent bağla bağlı iki atom, bir yayla bağlı varsayılan atomların ileri geri hareketlerinde olduğu gibi, gerilme titreşimi yapar.

Bir moleküldeki titreşimler ikiye ayrılır:

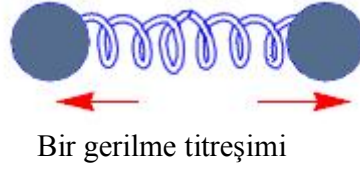
1. Gerilme titreşimleri (vibration)

a. Simetrik gerilme; bağın iki yanındaki atomların aynı anda birbirinden uzaklaşıp yakınlaştığı gerilmedir.

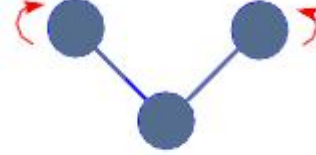
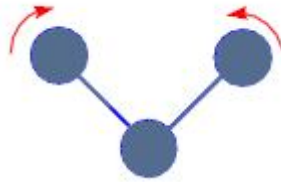
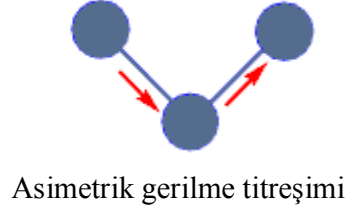
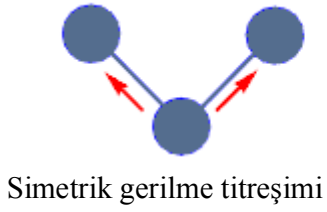
b. Asimetrik gerilme; iki yandaki bağlardan birinin uzarken birinin kısaldığı yada bunun tam tersinin olduğu gerilmedir.

2. Eğilme titreşimleri (bending)

- Düzlem içi eğilme (makaslama, yana sallanma)
- Düzlem dışı eğilme (bükülme, öne arkaya sallanma)



Üç atom ile değişik gerilme ve bükülme titreşimleri yapabilir.



Düzlem içi eğilme titreşimi (makaslama) Düzlem dışı eğilme titreşimi (bükülme)

Şekil 2.25. Moleküllerin yaptığı bazı titreşimler

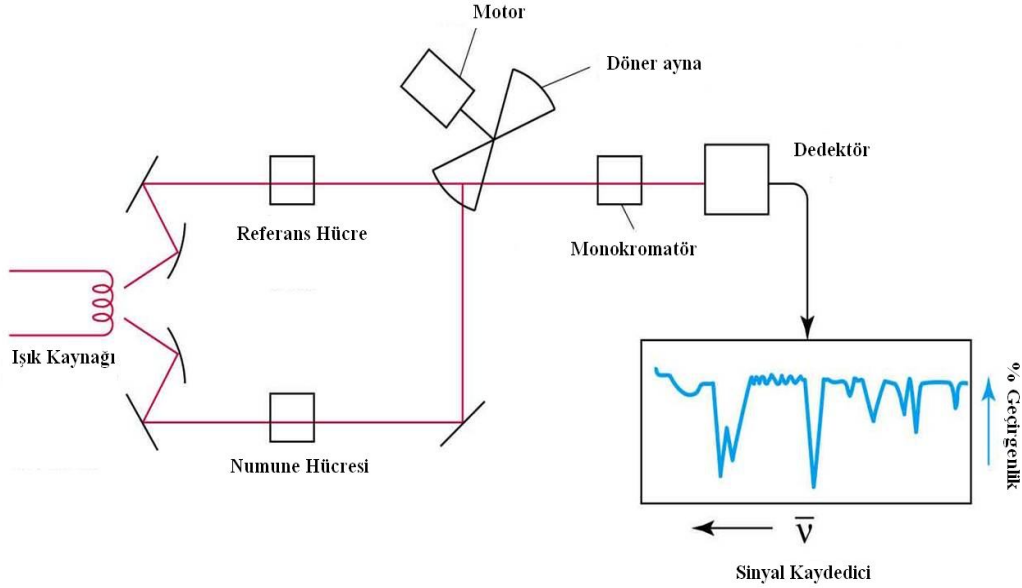
Bir IR spektrumunda belirli bir gerilme titreşiminin frekansı iki etkene bağlı olabilir. Bunlar; *bağlı atomların kütleleri* (hafif atomlar ağır olanlara kıyasla daha yüksek frekansta titreşirler) ve *bağın bağıl sertliğidir*. Üçlü bağlar ikili bağlara kıyasla daha serttir ve daha yüksek frekansta titreşirler, ikili bağlar tekli bağlardan daha serttir ve daha yüksek frekansta titreşirler.

IR spektrumlarının çok fazla pik içermesi nedeniyle iki farklı bileşiler aynı spektrumunun olması olasılığı oldukça düşüktür. Bir IR spektrumunun bir bileşiğin “parmak izi” olduğunun söylenmesinin nedeni budur. Bu yüzden eğer IR spektrumları farklı iki saf organik bileşik varsa bunların farklı bileşik oldukları kesindir. Aynı IR spektrumunu veren bileşikler birbirinin aynısıdır [83]. Spektrometre, sonuçları, absorbansa karşılık frekans ya da dalga boyu olarak gösteren bir grafik olarak çizer.

FTIR spektroskopisi, genellikle bir yüzeyin en üst kısmındaki birkaç mikronda kimyasal bağları ve moleküler yapıyı belirlemekte kullanılır. Kovalent bağlı organik maddelerin tespitinde önemli yer tutar. 2500-25000 nm dalga boyu aralığında malzeme üzerine gönderilen IR ışınların malzeme içerisindeki her bağın enerjisine göre belirli dalga boylarındaki ışığı absorbe etmesi ya da geçirmesi ile malzeme karakterize edilir. IR spektroskopisinde ışınlar dalga boylarıyla değil daha çok dalga sayıları ile verilir. Analizler genellikle 400–4000 cm^{-1} aralığında yapılır.

FTIR cihazlarında monokromatör kullanılmaz, ışık kaynağından gelen tüm frekansların örnek ile aynı anda etkileşmesi sağlanır ve tüm frekansları kapsayan bu bilgilerin zamanla değişimi izlenir. Başka bir deyişle, bu tür uygulamada spektrum, frekans ölçeği yerine zaman ölçeğinde elde edilir. Zaman ölçeğinde elde edilen bilgiler interferogram adını alır. İnterferogram, alışılan absorpsiyon spektrumunun Fourier transformudur. Cihazda bulunan bir bilgisayarda ters fourier transformu adını alan bir matematiksel işlemle interferogram frekans ölçeğindeki bilgilere dönüştürülür. Böylece alışılan türdeki absorpsiyon spektrumu elde edilir. Bilgisayarın bir başka rolü de, zaman ölçeğindeki spektrumu birçok kez elde etmek, bu bilgiyi belleğinde biriktirmek ve böylece toplam sinyalin elektronik gürültüden bağımsız bir şekilde ölçümünü almaktır. Bu tür cihazlarda Michelson interferometresi adı verilen bir düzenek kullanılır [84]. FTIR spektroskopisinin IR spektroskopisine pek çok üstünlükleri vardır; her dalga boyunu tek tek taramak gerekmediği için spektrum birkaç saniyede kaydedilir. Yarık veya prizma kullanılmadığı için duyarlılık değişmeden yüksek ayırmalı bir spektrum elde edilir. Özetle; hız ve duyarlılık açısından FTIR spektroskopisinin belirgin bir üstünlüğü

vardır. Diğer taraftan spektrum dijital bir şekilde kayıt edildiğinden bir karışımın analizinde bileşenlerden birinin spektrum verileri karışımın spektrum verilerinden çıkarılarak diğer bileşenlerin spektrum verileri elde edilebilir [85].



Şekil 2.26. FTIR Spektroskopisi deney düzeneğinin şematik gösterimi

Şekil 2.26’da FTIR spektroskopisi deney düzeneğinin şematik gösterimi verilmiştir. FTIR cihazının geliştirilmesiyle IR spektroskopisinde bir devrim olmuştur. Bu cihaz Coones, Fellguet ve Jacquinatt avantajları olarak bilinen avantajlar sağlamaktadır [86,87]. FTIR spektroskopisi katı, sıvı ve gaz örnekleri için çok ilginç kalitatif bilgiler vermektedir. Bu noktada IR’ nin kantitatif amaçlar için kullanımının son yıllarda geliştiğini vurgulamak önemlidir.

2.10.3.2. IR Spektrumu Alma Teknikleri

Bileşiklerin IR spektrumlarının alınması için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler bileşiğin katı, sıvı, gaz halinde olmasına göre değişir. Bileşiğin fiziksel durumuna göre moleküller arası etkileşimler de değişeceğinden gaz, saf sıvı, çözelti veya katı fazda alınan spektrumlarda frekans kaymaları veya farklı bantlar ortaya çıkar. Bu nedenle spektrumun hangi yöntemle hangi ortamda alındığı belirtilmelidir. İdeal olarak moleküllerarası etkileşimlerin en az olduğu gaz fazında IR spektral

analiz yapılmak istenirse de uygulama zor olduğundan kondense fazda çalışılır. Moleküllerarası etkileşme, apolar çözeltiler < polar çözeltiler veya saf sıvılar < katı sıvılar ile artar.

FTIR Uygulama Alanları:

- I. Akademik ve tarımsal araştırmalar
- II. Mikrobiyoloji, ilaç geliştirme ve bakteriyoloji gibi yaşamla ilgili bilim dalları
- III. Mikro analiz
- IV. Kağıt endüstrisi
- V. Polimerler
- VI. Geri dönüşüm endüstrisi
- VII. Yüzey bilimi

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

3.1. Giriş

Bundan önceki bölümlerde SiO₂ matris içerisinde yarıiletken nanokristallerin oluşturulması için gerekli parametrelerden ve yöntemlerden bahsedildi. Çalışmamızın bu bölümünde ise Plazma Destekli Kimyasal Buharlaştırma (PECVD) tekniği ile büyütülmüş çok katlı ince filmlerde oluşan Ge, SiGe nanokristallerin elde edilmesi sırasındaki farklı değişkenlerin oluşuma etkileri incelenerek elde edilen verilerin sunum ve yorumlanması yapıldı. Bu çalışmamızda; farklı koşullarda Ge ve SiGe nanokristallerin oluşumuna ilişkin incelemeler yapılarak, bunların yapısal ve optiksel özelliklerini incelemek amaçlanmıştır.

3.2. PECVD Tekniği ile Numune Hazırlama

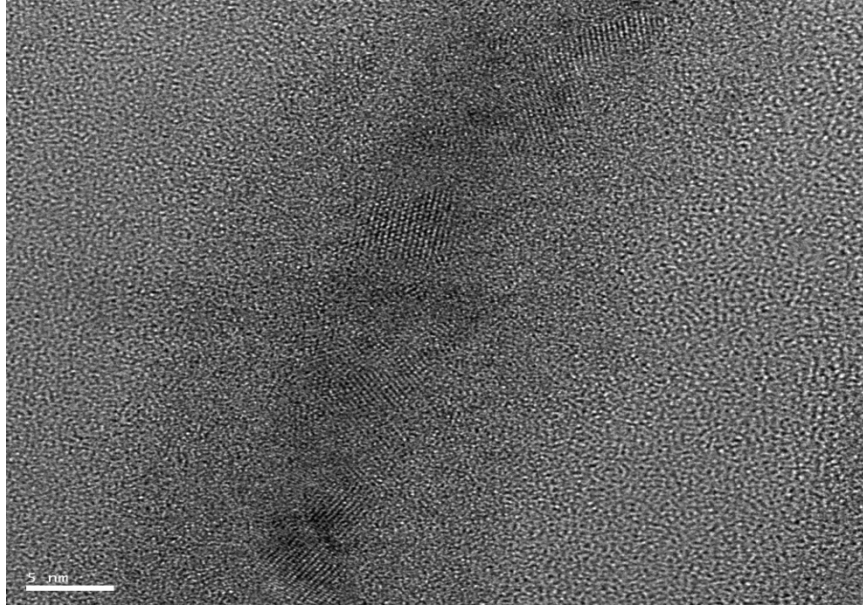
Araştırmamızda kullandığımız filmler PECVD (Plasma Lab 8510C) tekniğiyle silisyum alttaşı üzerine 180 sccm SiH₄, 45 sccm NH₃ ve 200 sccm GeH₄ gazlarının değişik oranları kullanılarak, 1000 mTorr basınç altında 350 °C alttaşı sıcaklığı ve RF gücü 10 W seçilerek sabit koşullar altında plazma destekli ince filmlerin büyütülme işlemi gerçekleştirildi. Film içerisinde yarıiletken nanokristallerin oluşabilmesi için fırınlama işlemi gereklidir. Ayrıca atmosferde bulunan su buharı veya oksijen atomu Ge ve Si ile etkileşime girerek oksit tabakasının oluşmasına neden olduğundan, bu durumu ortadan kaldırmak için de fırınlama işlemi iyi bir yöntemdir. Bu çalışmada numuneler azot ve vakum ortamında 950 °C sıcaklıkta, 7,5 dakika sabit sürede fırınlama işlemlerine tabi tutulmuşlardır. Bu işlemden sonra numuneler, elmas kesicide kesilerek 3 mm'lik bakır ızgaralara yapıştırılmıştır. Daha sonra da zımpara ile inceltilerek 50 mikron'a varan numune kalınlıkları elde edilmiş ve sonra numuneler üzerinde nanometre boyutlarında parlatmalar sağlanmıştır. Hazırlanan numuneler iyon değirmeninde (FISCHIONE Model 1010) küçük açılarda (10-15°) ve 360° rotasyonda delinmiştir.

3.3. HRTEM Sonuçları

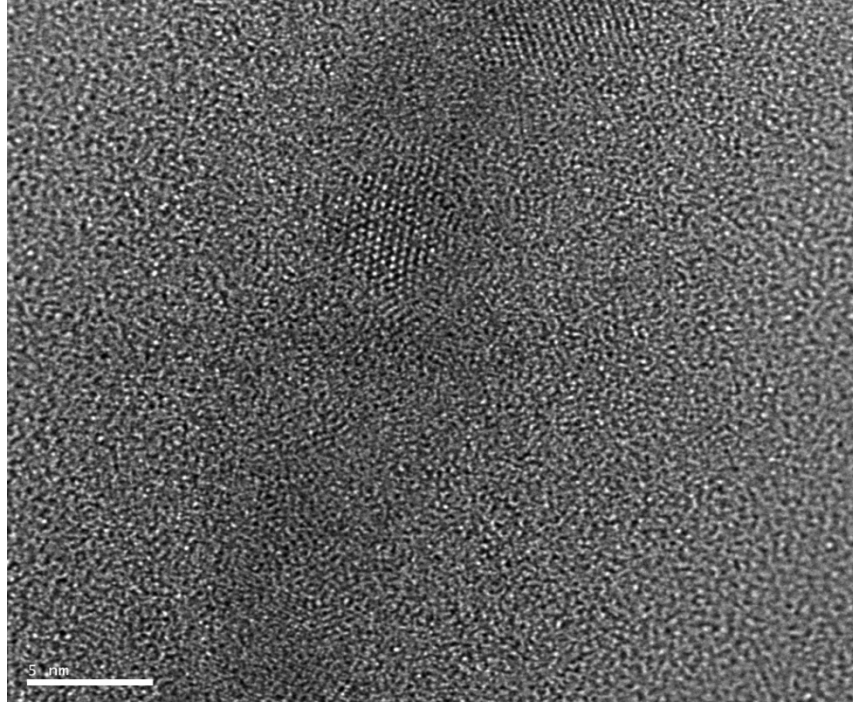
Plazma ortamında hazır hale gelen numunelerin HRTEM (Yüksek Çözünürlüklü Geçirmeli Elektron Mikroskobu) görüntüleri, Anadolu Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü bünyesinde yer alan JEOL 2100F marka HRTEM ve Kırıkkale Üniversitesi, KÜBTAL JEOL 3010 (300 kV) cihazıyla alınmıştır. Numunelerimizden alınan HRTEM görüntüleri aşağıda verilmiştir.

3.3.1. 950 °C'de Tavlanmış Numunelerin HRTEM Görüntüleri

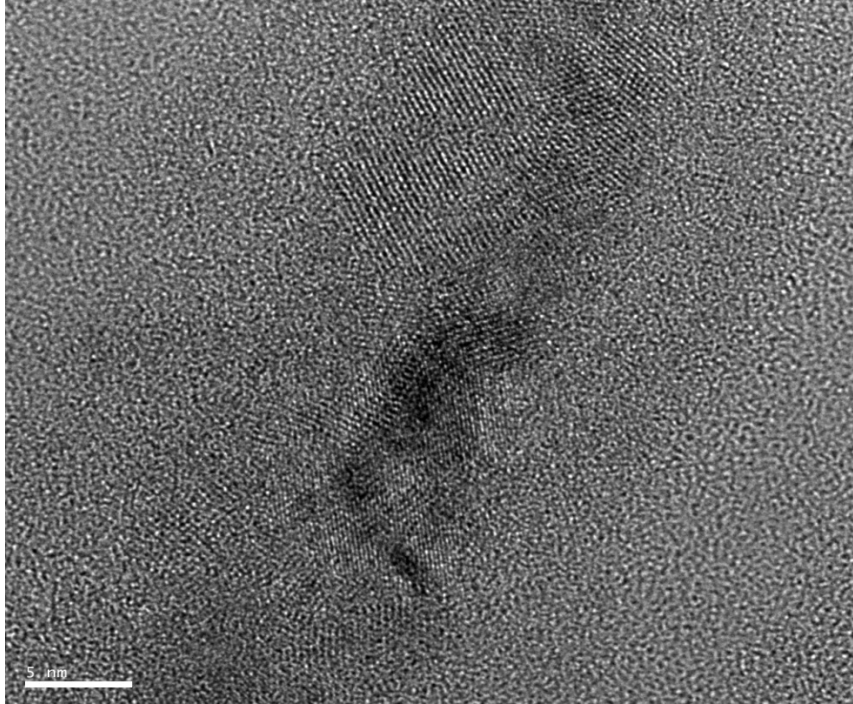
İnce filmlerin elde edilmesinden sonra 950 °C'de 7,5 dakika süre ile tavlama işlemine tabi tutulan numunelerin HRTEM görüntüleri aşağıda verilmiştir.



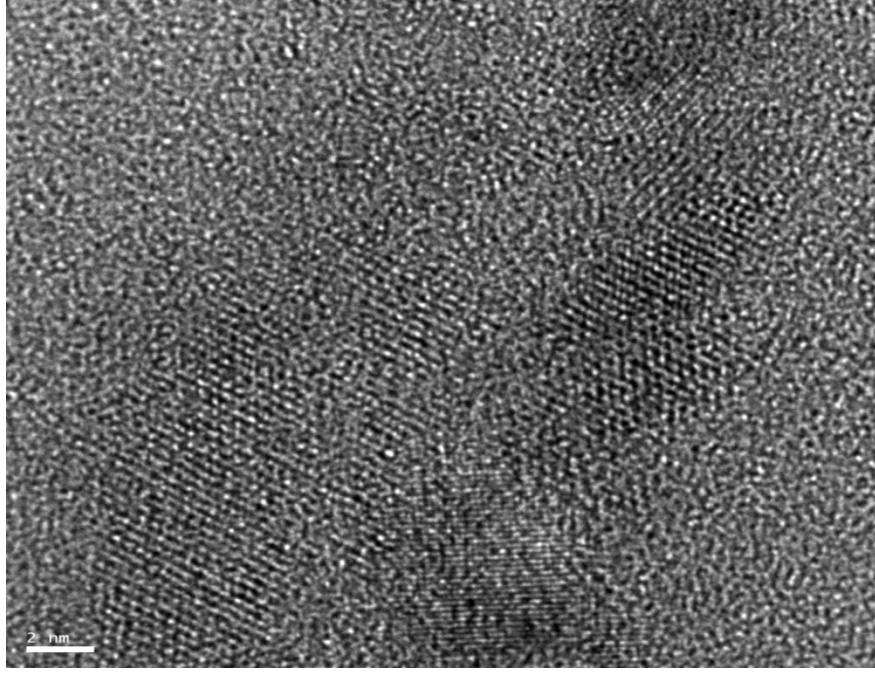
Şekil 3.1. 950 °C'de 7,5 dakika süreyle tavllanmış 200 sccm Ge katkılı çok katlı numunenin 5 nm ölçeğinde elde edilen HRTEM görüntüsü



Şekil 3.2. 950 °C’de 7,5 dakika süreyle tavllanmış 200 sccm Ge katkılı çok katlı numunenin 5 nm ölçeğinde elde edilen farklı bir HRTEM görüntüsü

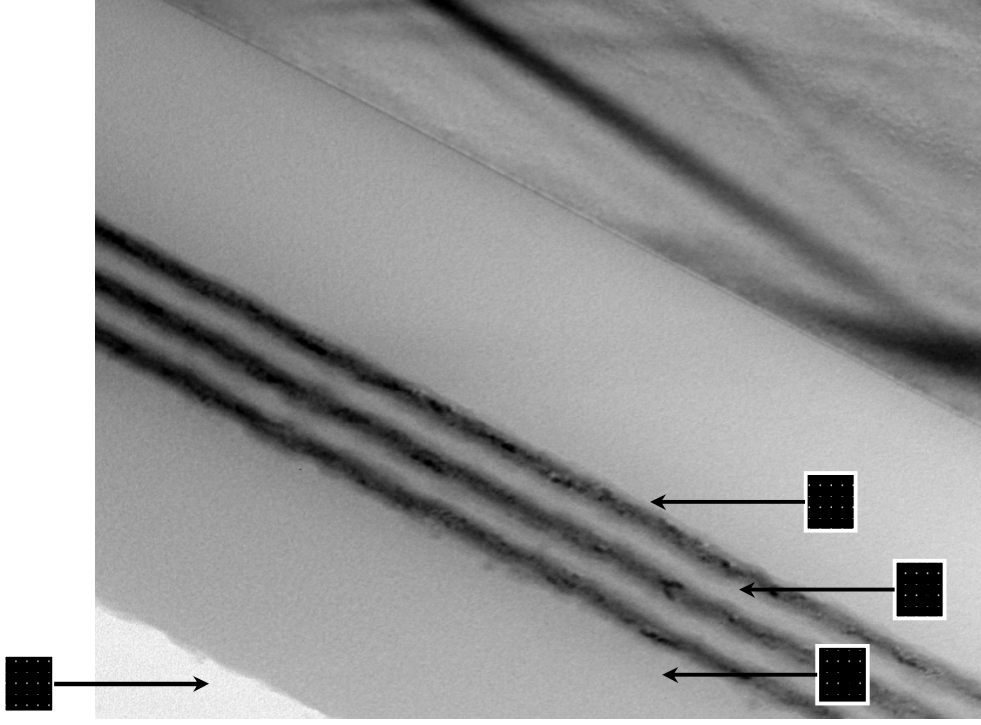


Şekil 3.3. 950 °C’de 7,5 dakika süreyle tavllanmış 200 sccm Ge katkılı çok katlı numunenin 5 nm ölçeğinde elde edilen farklı bir HRTEM görüntüsü



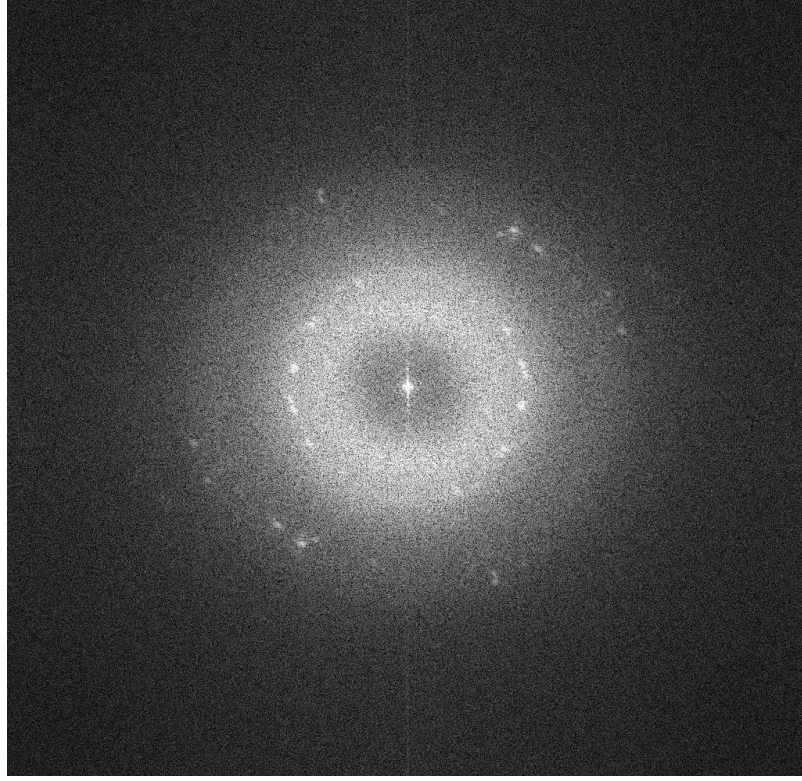
Şekil 3.4. 950 °C’de 7,5 dakika süreyle tavllanmış 200 sccm Ge katkılı çok katlı numunenin 2 nm ölçeğinde elde edilen HRTEM görüntüsü

Şekil 3.1, Şekil 3.2, Şekil 3.3 ve Şekil 3.4, 950 °C de 7,5 dakikada tavllanmış numuneler için HRTEM görüntüleridir. Görüntülere baktığımızda siyah renkli kısımların Ge atomlarından oluştuğunu ve belirli bir kristal yapıya sahip olduğunu söyleyebiliriz. Öte yandan açık renkli kısım ise Si tabakasına karşılık gelmektedir. Tüm bu görüntülerden yola çıkarak tavlamanın kristalleşme için önemli bir unsur olduğunu söylemek mümkündür.



Şekil 3.5. 950 °C’de 7,5 dakika süreyle tavlanmış 200 sccm Ge katkılı çok katlı numuneni HRTEM görüntüsü. Alttaş (1), Germanyum yapı (2), Silisyum yapı (3) ve SiO₂ yalıtkan tabaka(4)

Daha önce belirttiğimiz gibi SiGe filmi oksitlenebileceği atmosfere maruz kalırsa, Si ve Ge aynı anda SiO₂ ve GeO₂ oluşturacak şekilde oksitlenmeye başlar. Elde ettiğimiz ince filmde yapmış olduğumuz EDS analizi bunu doğrulamaktadır. EDS analiziyle Si, Ge ve O₂’nin nerelerde var olduğu gözlenmektedir. Analiz sonuçları incelendiğinde gerçekten de Ge olan yerlerde O₂’nin var olduğu, aynı şekilde Si olan yerlerde de O₂’nin var olduğu gözlenmiştir.

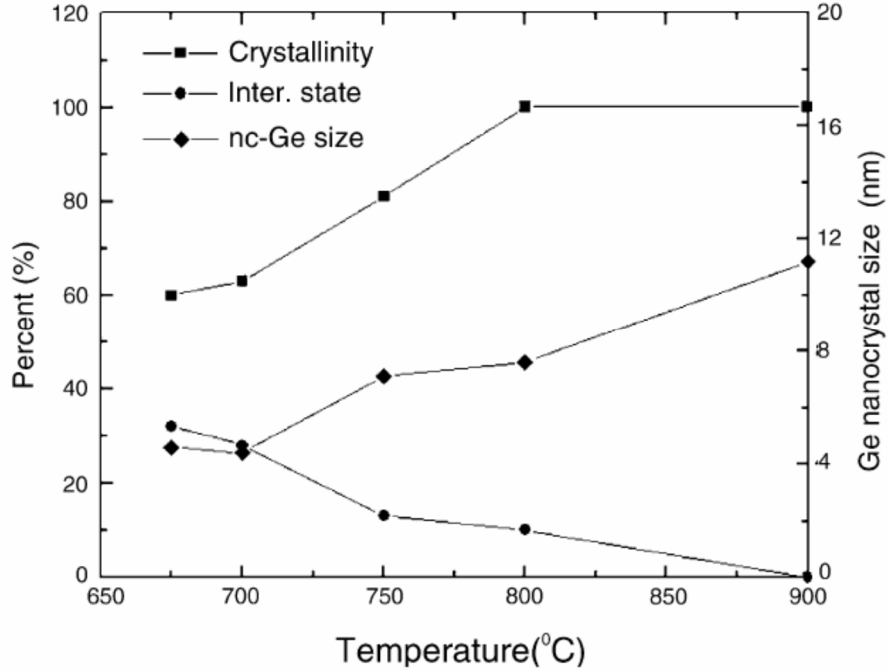


Şekil 3.6. 950 °C'de 7,5 dakika süreyle tavllanmış 200 sccm Ge katkılı çok katlı filmlerde kristalleşmenin olduğu bölgelerden alınan elektron kırınım deseni

Desenden de anlaşılacağı gibi tavlanan numunelerde Ge nanokristalleşmenin olduğu görülmektedir.

Çalışmamızın bu kısmında PECVD tekniğiyle büyütülmüş olan filmlerin, gaz akış oranlarındaki değişimlere bağlı olarak elde edilen yapılar incelenmiştir. Yüksek oranda GeH₄ gaz akışı kullanılarak büyütülen filmlerde yüksek oranda Ge, düşük oranda GeH₄ gazı kullanılarak elde edilen filmlerde ise düşük Ge oranından bahsetmek mümkündür. Yapı içerisindeki GeH₄ miktarı arttıkça nanokristallerin boyutlarının ve kristalleşme konsantrasyonlarının arttığı görülmektedir. Ayrıca nanokristal şekillerinin değiştiğini ve çaplarının arttığını söylemek mümkündür. Bu durum Raman spektroskopisi sonuçları ile de uyum içerisindedir. Kullandığımız numunelerin aynı miktarda gaz akış oranlarında elde edildiği göz önüne alınacak olursa 7,5 dakika gibi kısa süreli tavlamalarda bile kuantum nokta yapıların ortaya

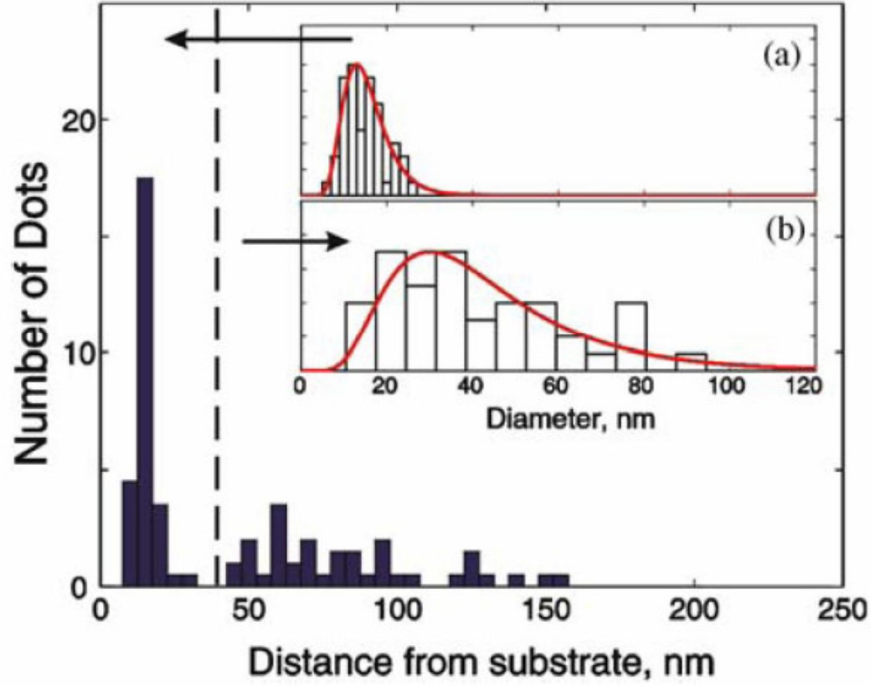
çıkabileceği söylenebilir. Bu yapıların Ge nanokristal yapılar olduklarını Raman sonuçları yardımıyla rahatlıkla söyleyebiliriz.



Şekil 3.7. Sıcaklıkla nanokristal boyutu, ara yüzey hallerinin yoğunluğu ve kristalleşme oranı arasındaki ilişki [88]

Y.X. Jie ve arkadaşlarının çalışmalarında da görüldüğü üzere artan sıcaklık kristalleşme yüzdesini ve aynı zamanda nanokristal boyutunu arttıran bir etkidir. Yani tavlama süresi küçük nanokristallerle büyük nanokristaller arasındaki farkı arttıran bir etkidir. Bu durum bir önceki bölümde üzerinde durduğumuz büyük yapıların kendisinden küçük yapıları yutarak büyümesi olarak adlandırılan Ostwald topaklanmasının bir sonucudur. Ve yine bu yapılardan elde edilen hafıza elemanlarının bellekte tutma süreleri kuantum nokta yapıların boyut ve biçimi ile doğrudan ilişkilidir [89-90]. Dolayısıyla değişkenlerin yapı üzerindeki tespit edilen bu nicelikler önemli bir yer arz etmektedir. Nanokristal yapıların hem genelde küresel gözükp hem de düzgün bir kristal yapıya sahip olduğu söylenebilir. TEM sonuçlarına bakıldığında nanokristallerin alttaştan uzak bölgelerde oluştuğu görülebilir. Altaşa yakın bölgelerde nanokristallerin görülmediği açıktır. Bu durum daha önceki Ağan ve arkadaşlarının çalışmalarda da mevcuttur [91]. Ağan ve

arkadaşları HRTEM fotoğraflarını istatistiksel olarak incelemişler ve nanaokristal büyüklükleri ve dağılımları ile birlikte bu nano yapıların hangi boyutlarda meydana geldiğini istatistiksel olarak hesaplamışlardır.



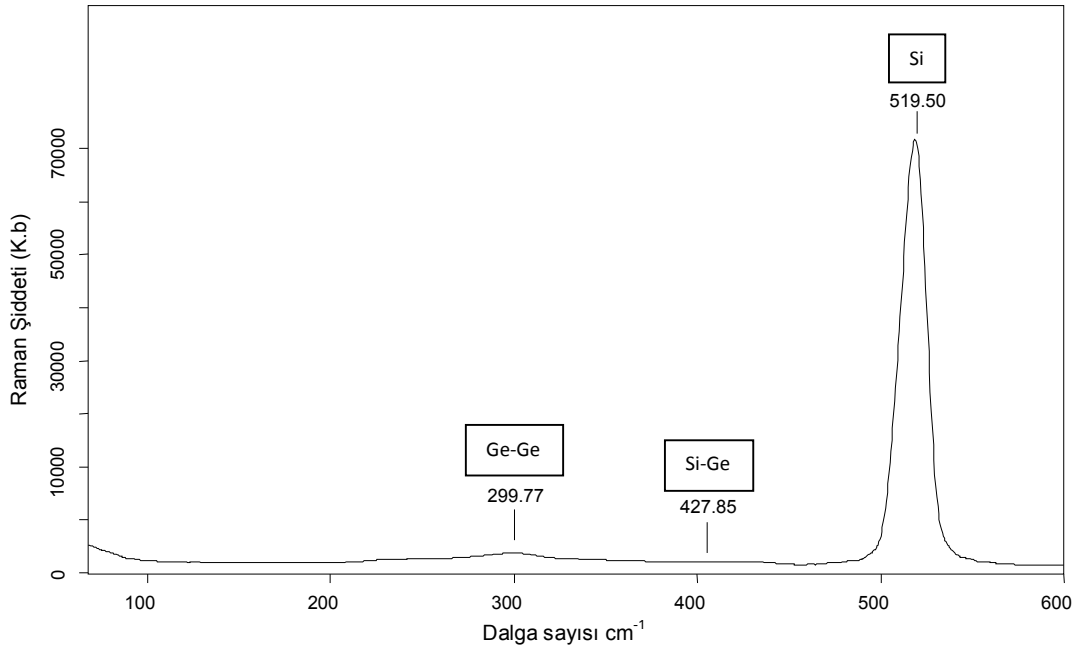
Şekil 3.8. SiO₂ içerisinde oluşturulan nanokristallerin sayısının altaşa olan uzaklığı
a) Küçük nanokristaller b) Büyük nanokristaller [91]

Şekil 3.8'den anlaşılacağı üzere altaşa yakın mesafede daha fazla nanokristal oluşmasına karşın altaştan uzaklaştıkça bunların sayısında biraz azalmanın olması dikkat çekmektedir. Fakat altaşa yakın bölgedeki nanokristallerin çaplarının altaştan uzaktakilere oranla daha küçük olduğu tespit edilmiştir. Yani altaştan uzaklaştıkça nanokristal çapında artış gözlemlenmiştir.

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

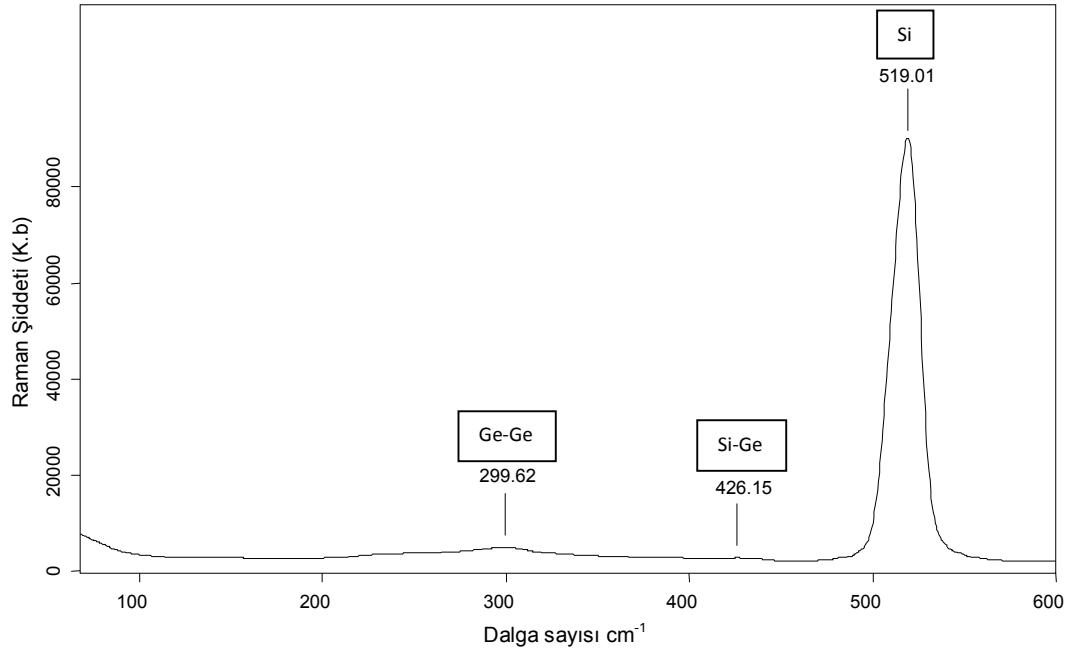
3.4. Raman Spektroskopisi Sonuçları

PECVD tekniği yardımıyla Ge kuantum nokta yapılar elde edilmek istendiğinde bu durum ancak belirli koşulların varlığında mümkün olabilmektedir. Bunlar kritik gaz akış oranı ve tavlama sıcaklığı gibi başlıca etkenlerdir. Kritik gaz akış oranının altındaki değerlerde yüksek tavlama sıcaklığına rağmen kristal Ge yapıların elde edilmesi mümkün olmayabilmektedir. Bu kısımda PECVD yöntemiyle büyütülmüş filmlerin karakteristiği, Raman spektrumları yardımıyla incelenerek yorumlanmaktadır. Bu yöntem, kimyasal yapı analizinde kullanılan tahribatsız bir yöntemdir. SiO₂ yapısı içerisindeki Ge-Ge ve Si-Ge yapılarının oluşumu hakkında kesin sonuçlar verebilmektedir. Piklerin darlığı ya da genişliğine bakılarak nanokristallerin boyutları hakkında yorum yapılabilceği de ileri sürülmüştür [100,101,102]. Kırıkkale Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarlarında bazı numuneler için elde edilen Raman Spektroskopisi sonuçları şu şekildedir.



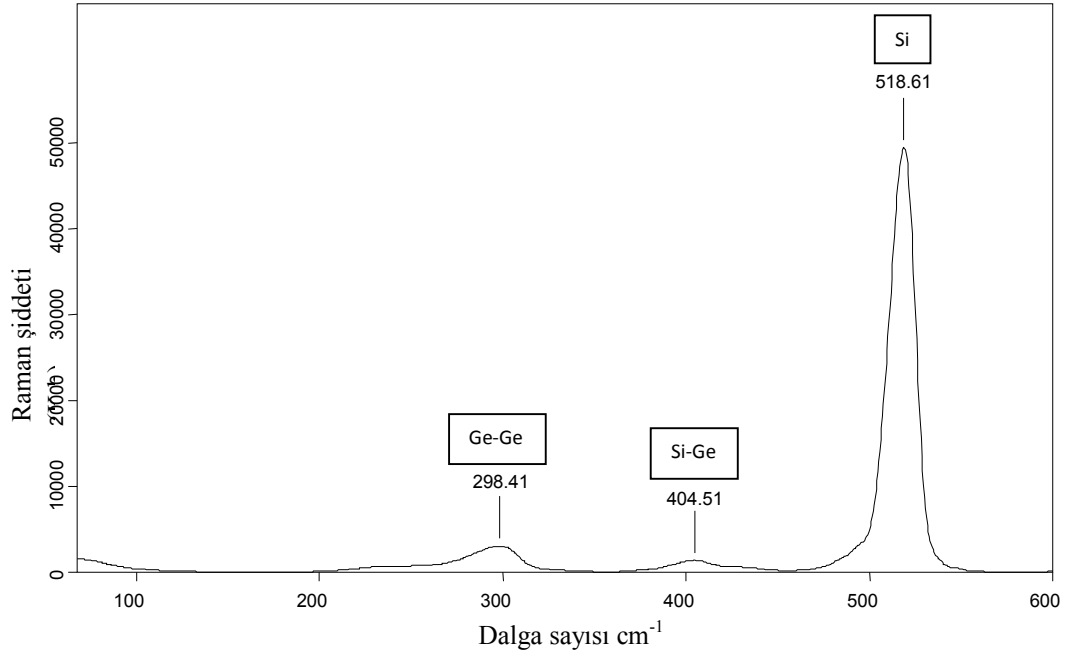
Şekil 3.9. 45 sccm GeH₄ ve 200 sccm SiH₄ gaz akış oranları kullanılarak oluşturulan SiO₂: Ge filmlerde. T=1100 °C sıcaklık ve t=7,5 dakika süreli tavlama elde edilen numune için Raman spektroskopisi

Şekil 3.9'daki numune için baktığımızda 300 cm^{-1} civarında Ge-Ge kristalinin, 430 cm^{-1} civarında da yapı içerisindeki Si-Ge alaşım nokta yapının olduğu görülmektedir. Ancak artan SiH_4 gaz akış oranına bağlı olarak pikte bir daralmanın varlığı dikkat çekmektedir. Bu da kristal boyutundaki artışla ilişkilendirilebilir.



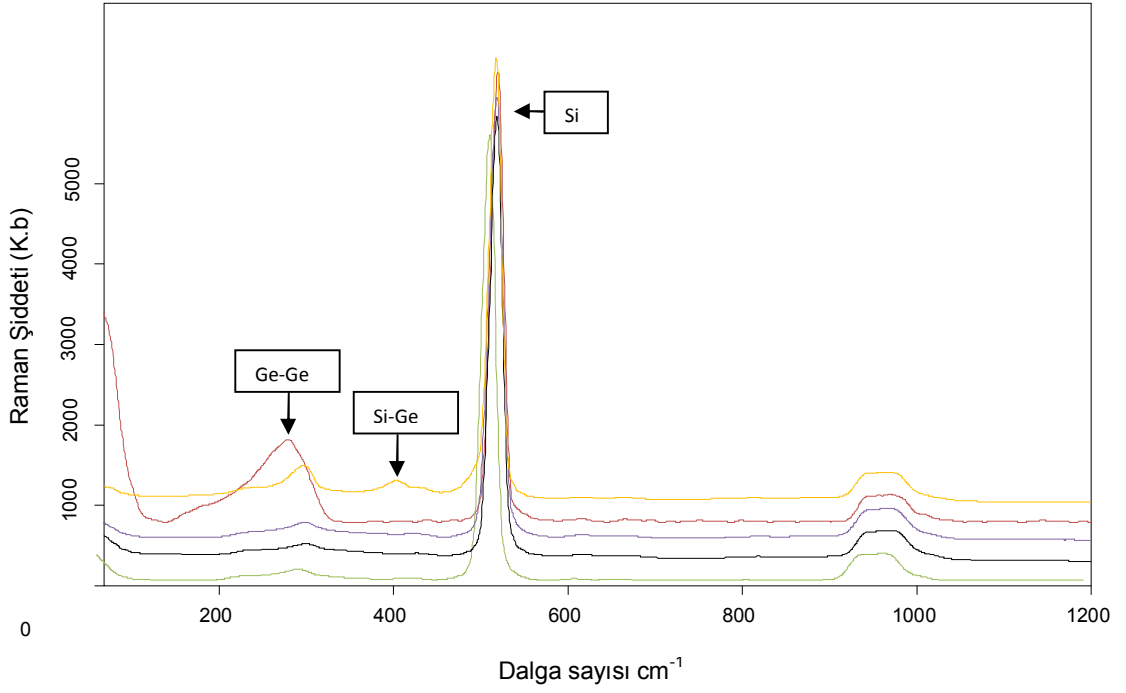
Şekil 3.10. 90 sccm GeH_4 ve 200 sccm SiH_4 gaz akış oranları kullanılarak oluşturulan SiO_2 : Ge filmlerde, $T=1100 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık ve $t=7,5$ dakika süreli tavlama elde edilen numune için Raman spektroskopisi

Şekil 3.10, 90 sccm GeH_4 ve 200 sccm SiH_4 gaz akış oranları kullanılarak oluşturulan SiO_2 : Ge filmlerde, $T=1100 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık ve $t=7,5$ dakikalık tavlama için Raman spektroskopisi sonucunu göstermektedir.



Şekil 3.11. 120 sccm GeH₄ ve 200 sccm SiH₄ gaz akış oranları kullanılarak oluşturulan SiO₂: Ge filmlerde. T=1100 °C sıcaklık ve t=7,5 dakika süreli tavlama elde edilen numune için Raman spektroskopisi

Şekil 3.11, 120 sccm GeH₄ ve 200 sccm SiH₄ gaz akış oranları kullanılarak oluşturulan SiO₂: Ge filmlerde, T=1100°C sıcaklık ve t=7,5 dakika süreli tavlama elde edilen numune için Raman spektroskopisi sonucunu göstermektedir.



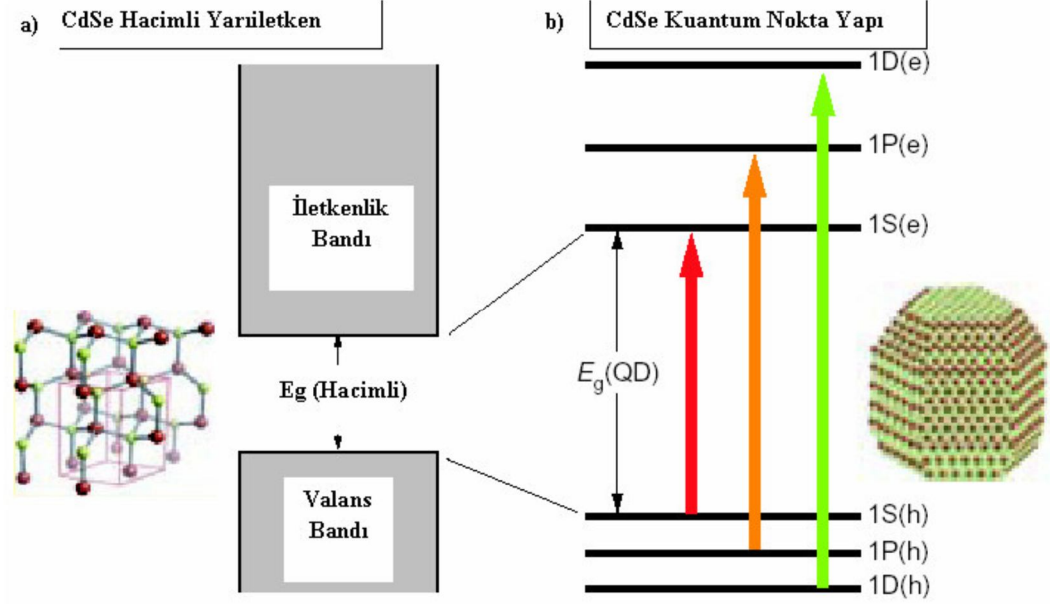
Şekil 3.12. Farklı gaz akış oranlarında büyütülen 1100°C’de fırınlanan örneklerin Raman spektroskopisi

Şekil 3.12, farklı gaz akış oranlarında büyütülen 1100 °C’de fırınlanan örneklerin Raman grafiğini göstermektedir. Grafikte aynı sıcaklık değerinde ve aynı sürelerde tavlınmalarına karşılık farklı oranlardaki GeH₄ ve SiH₄ değerlerinde elde edilmiş numunelerde Ge-Ge ve Si-Ge alaşım nanokristal yapıların pik değerlerinin farklı olduğu görülmektedir. Buna göre artan gaz oranı, alaşımın konsantrasyonunun artmasına sebep olduğu söylenebilir. Aynı şekilde daralan pik değerinden yola çıkılarak daha büyük yapıda nanokristallerin elde edildiğini söylemek mümkün olmaktadır [92,93].

3.5. Fotoışınma Spektroskopisi Sonuçları

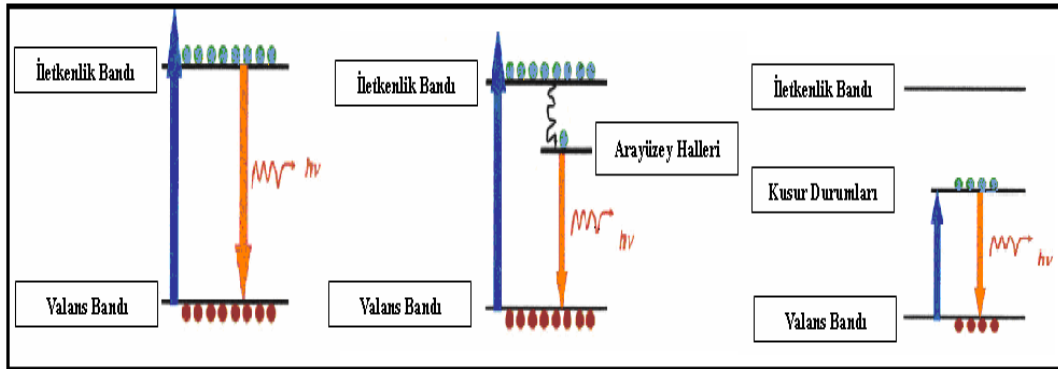
Fotoışınma spektroskopisi bilimsel araştırmalarda temelde malzemelerin optiksel özelliklerini, malzemeye hasar vermeden ve malzemeye temas olmaksızın

salınan ışığın yorumlanması sonucu ölçen deneysel spektroskopi yöntemlerinden bir tanesidir.



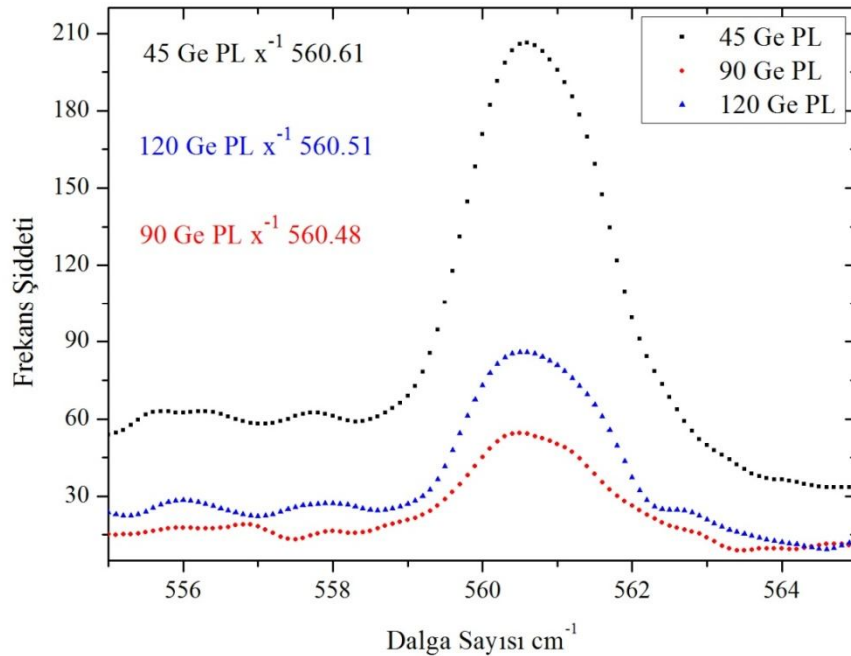
Şekil 3.13. Hacimli bir yapı ve kuantum nokta yapılarındaki geçişlerin şematik gösterimi

Kuantum nokta yapılarındaki geçişlerin normal boyutlardaki geçişlerden farklı olduğunu ve ayrı enerji düzeyleri arasındaki geçişlerin farklı dalga boylarına karşılık geldiği Şekil 3.13’de görülmektedir. Nanokristallerde dışarıdan uyarılma sonucuna bağlı olarak iletkenlik bandı ile valans bandı arasındaki geçişler için farklı durumlar söz konusu olabilmektedir.



Şekil 3.14. Kuantum nokta yapıda farklı durumların varlığındaki elektron değişim geçişlerinin sembolik gösterimleri

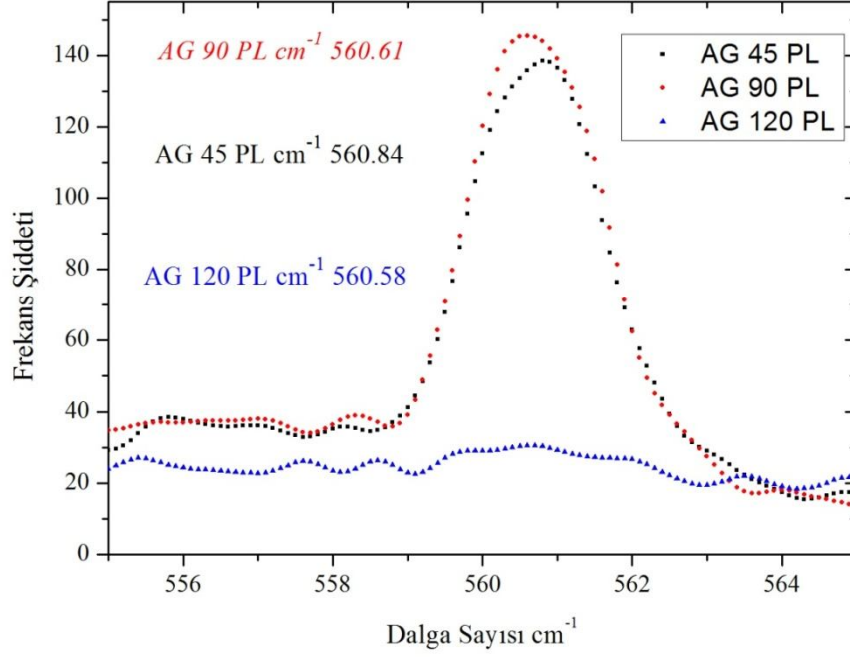
Yarıiletken nanokristallerin SiO₂ matris içerisine yerleştirilmesine bağlı olarak elde edilen yapıların optiksel özellikleri son yıllarda üzerinde önemle durulan bir alan durumundadır. Bu yapıların PL özellikleri silisyum tabanlı elektronik devre elemanlarının (LED) üretimi için uygulanabilirliğini ortaya koymaktadır. Bu sebeple SiO₂ matris içerisine yerleştirilen nano yapıların PL özellikleri ile ilgili birçok araştırmalar yapılmaktadır. Silisyum ve germanyum gibi indirekt bant yapısındaki yarıiletkenlerin nanometre boyutlarında görünür bölgede PL yapabilmeleri hayli ilgi çekici bir durum olup, birçok araştırmacının dikkatlerini üzerine çekmeyi başarmıştır [94-95]. Çalışmamızın bu aşamasında yarıiletken nanokristallerin fotonik uygulamalarına yol gösterici bir araştırma amaçlanmıştır. Yalıtkan tabaka içerisinde elde edilen Ge ve Si nanokristal kuantum nokta yapıların fotonik uygulamalarında farklı ısı tavlamanın dalga boyu ve enerjideki değişimine etkileri araştırılmıştır. PL şiddeti ile nanokristal boyutları arasındaki ilişki deneysel olarak açığa çıkarılmaya çalışılmıştır. PECVD yöntemiyle büyütülen numunelerimizin Kırıkkale Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Laboratuvarlarında elde edilen PL ölçüm sonuçları Şekil 3.15 ve Şekil 3.16’da görülmektedir.



Şekil 3.15. 1100 °C sıcaklık değerinde, farklı GeH₄ gaz akışları oranında ve 7,5 dakika tavlansarak hazırlanan SiO₂: Ge film için PL spektroskopisi

Şekil 3.15’de 1100°C sıcaklıkta, farklı GeH₄ gaz akış oranlarında ve 7,5 dakikada tavlansak hazırlanan SiO₂: Ge film için PL spektroskopisi sonuçları görülmektedir. Düşük sıcaklık değerinde alınan IR spektrumunda 569,5 cm⁻¹ civarında spektrum pikleri elde edilmiştir. Artan gaz akış miktarlarına bağı olarak dalga boyunun azaldığı dolayısıyla enerjinin de arttığı görülmektedir. Ayrıca yapılmış olan diğer çalışmalarda, artan tavlama süresi değerine bağı olarak kırmızıya doğru kaymanın varlığından bahsetmek mümkündür. Elde edilen bu spektrum bölgesi telekomünikasyonda iletişim için uygun dalga boyu bölgesine karşılık gelmektedir [96, 97].

Deneysel olarak artan ısı tavlama dalga boyunda azalmaya, enerjide artışa ve PL şiddetinde de artmaya sebep olmaktadır. Öte yandan TEM analizlerinden ve Raman ölçümlerinden hatırlanacağı üzere ısı tavlama nanokristal boyutlarında bir artışa sebep olmaktadır. Yani artan boyut enerjideki değişimi ifade eder ki bu da PL spektrumundaki sonuçlarla birebir örtüşmektedir. Tavlama süresinin etkisiyle TEM de de görüldüğü üzere artan kristal boyutuna bağı olarak fonon hapis etkisinin sonucu olarak kırmızı bölgeye kayma beklenen bir durumdur. Benzer durumlar literatür çalışmalarıyla da desteklenmektedir [98,99]. Yapılan çalışmalarda düşük sıcaklıklardaki tavlama değerlerinde PL olayı ciddi manada gerçekleşmemektedir. Fakat düşük sıcaklıklarda yapılan numune tavlamalarında Raman spektroskopisi sonuçlarında Ge-Ge ve Si fonon modlarının varlığından bahsetmek mümkündür. Yani düşük sıcaklıklardaki tavlamalarda Ge-Ge yapısı oluşmasına karşın PL olmamasından yola çıkarak PL nın yüksek tavlama sıcaklıklarında ortaya çıkan SiGe alaşım yapılarından kaynaklandığını söylemek mümkün olabilecektir.

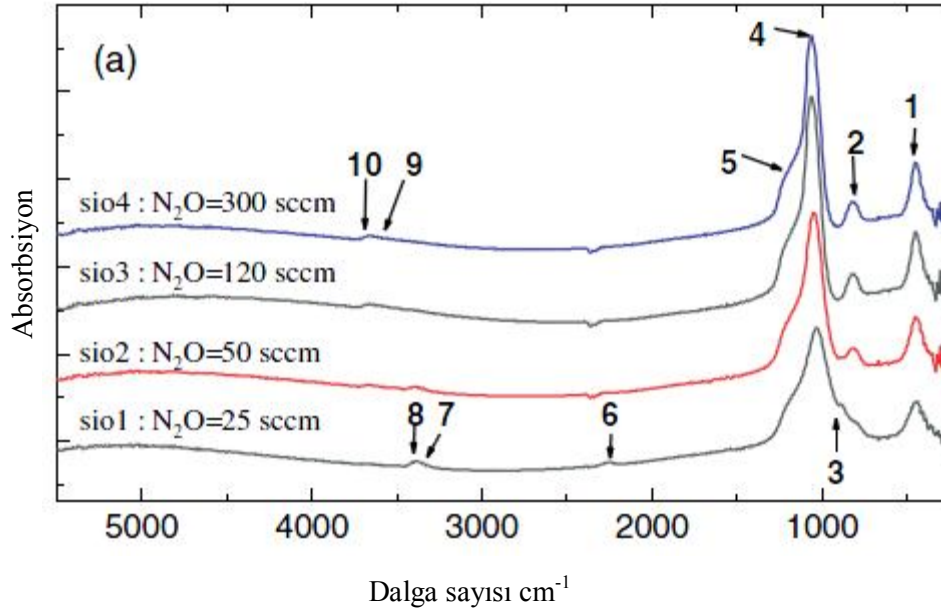


Şekil 3.16. 1100 °C sıcaklık değerinde, farklı GeH₄ gaz akışı oranlarında ve tavlansız hazırlanan SiO₂: Ge film için PL spektroskopisi

Şekil 3.16’da 1100°C sıcaklık değerinde, farklı GeH₄ gaz akışları oranlarında hazırlanan SiO₂: Ge film için fotoışım spektroskopisi görülmektedir.

3.6. FTIR Spektroskopisi Sonuçları

PECVD yöntemiyle büyütülmüş olan ince filmler üzerine gönderilen kızılötesi ışınlar malzeme içerisindeki her bağın enerjisine göre belirli dalga boylarındaki ışığı absorbe etmesi ya da geçirmesi ile malzemeyi karakterize eder. Farklı dalga sayılarında pik vererek yapı içerisindeki atomların birbirleriyle olan durumunun ve titreşim modlarının karakterize edilmesine olanak sağlar. Ay ve Aydınlı’nın makalesinden alıntı yapılarak Şekil 3.17’de silisyum nitrid film için N₂O ve NH₃ akış oranlarının fonksiyonu olarak infrared absorpsiyon spektrumu gösterilmiştir [103].



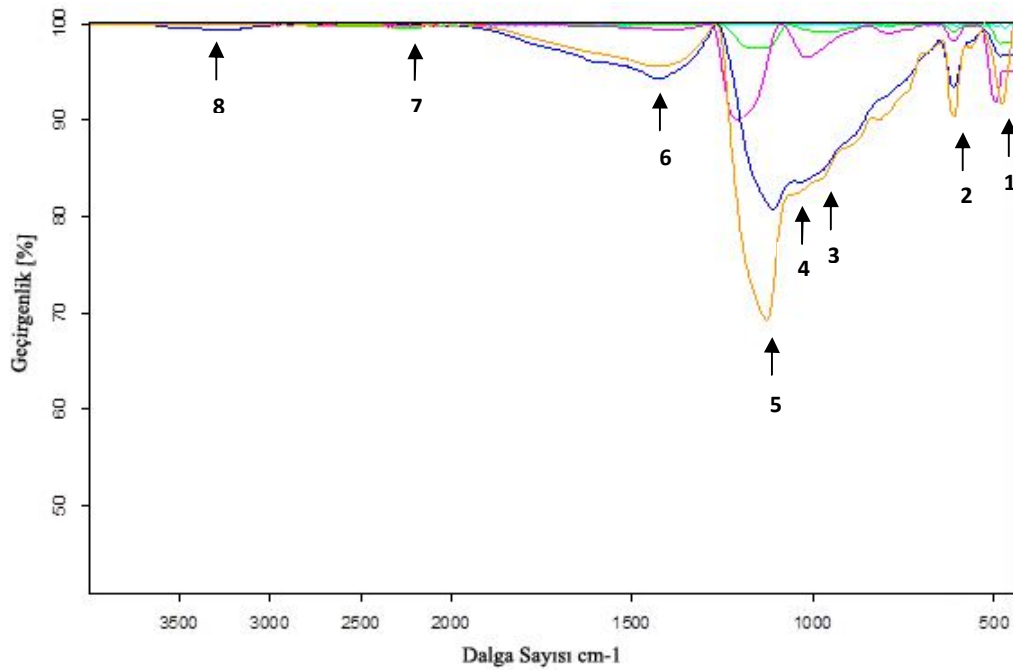
Şekil 3.17. Silisyum nitür film için N_2O ve NH_3 akış oranlarının fonksiyonu olarak infrared absorpsiyon spektrumu [103]

Çizelge 3.1'deki veriler de aynı makaleden alınmış olup silisyum oksit numunelerde gözlenen kızılötesi titreşim tiplerine aittir.

Çizelge 3.1. Silisyum oksit numunelerde gözlenen Kızılötesi titreşimler [103]

Titreşim tipleri	Pik frekansı (cm^{-1})				Ref.
	SiO_1	SiO_2	SiO_3	SiO_4	
(1) Si-O salınım	449	448	446	446	[16,17]
(2) Si-O bükülme	783	826	818	819	[16,17]
(3) Si-H bükülme	884	—	—	—	[15,17]
(4) Si-O simetrik gerilme	1026	1044	1053	1055	[16,17]
(5) Si-O asimetrik gerilme	1163	1179	1177	1179	[15,16]
(6) Si-H gerilme	2258	2265	—	—	[15,22,24]
(7) N-H...N gerilme	3347	3360	3352	3398	[21]
(8) N-H gerilme	3390	3399	3400	3398	[21,24]
(9) H-O-H gerilme	3493	3499	3528	3542	[22,24]
(10) SiO-H gerilme	3657	3663	3671	3672	[22,24]
	3586	3595	3623	3628	[22,24]

Çizelge 3.1. dört örnek filmin kompozisyon özelliklerini incelemek için kullanılmıştır. Çizelgedeki SiO_1 , SiO_2 , SiO_3 ve SiO_4 sırasıyla 25, 50, 120 ve 300 sccm' lik N_2O akış hızlarına karşılık gelen örneklerdir. Numunelerin absorbanans spektrumları Şekil 3.17'de gösterilmiştir. Çizelge 3.1'de görüldüğü gibi gözlenen titreşim modları numaralandırılıp tespit edilmiştir. Tüm numuneler Si-O gruplarının simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri olarak çözülebilir. 1050 cm^{-1} civarında baskın bir absorpsiyon özelliği gösterir. Si-O salınım titreşimleri, tüm örneklerde yaklaşık olarak 440 cm^{-1} civarında görülmektedir.



Şekil 3.18. Farklı gaz akış oranlarında büyütülen örneklerin $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de FTIR grafiği.

(1:Si-O salınımı, 2: Si-O bükülmesi, 3: Si-H bükülmesi, 4: Si-O simetrik gerilmesi, 5: Si-O asimetrik gerilmesi, 6: Si-H gerilmesi, 7: N-H...N gerilmesi, 8: N-H gerilmesi)

Şekil 3.18'deki grafikte farklı gaz akış oranlarında $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de fırınlanan örneklerin FTIR grafiği görülmektedir. Çizelge 1'de de belirtildiği gibi şekil 3.18'deki piklere baktığımızda 440 cm^{-1} civarı Si-O salınımı, 780 cm^{-1} civarı Si-O bükülmesi, 880 cm^{-1} civarı Si-H bükülmesi, 1000 cm^{-1} civarı Si-O simetrik gerilmesi,

1170 cm^{-1} civarı Si-O asimetrik gerilmesi, 2260 cm^{-1} civarı Si-H gerilmesi ve 3500 cm^{-1} civarı da N-H gerilmesi olarak gözlenmektedir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, PECVD tekniği kullanılarak oluşturulan ince filmlerde elde edilen nanokristallerin boyut ve dağılımlarının deney koşulları ile diğer değişkenlere bağıllığı araştırıldı. Hazırlanan ince filmler farklı gaz akış oranlarında büyütülmüş ve daha sonra nanokristallerin elde edilebilmesi için ısıl tavlama işlemlerine tabi tutulmuştur. Değişik kombinasyonların varlığında SiO₂ film içerisinde tavlama sonucu elde edilen nanokristallerin boyut, boyut dağılımı ve yapısal özelliklerine ilişkin nitelikler HRTEM ve Raman spektroskopisi teknikleri yardımıyla incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan oluşan yapıların Ge ve SiGe alaşım yapılı nanokristaller oldukları anlaşılmıştır.

HRTEM sonuçlarını destekler nitelikte yapılan Raman Spektroskopisi ölçümlerinde yapı içerisinde artan gaz miktarına paralel olarak Raman şiddetinde de artışın varlığı gözlenmiştir. Artan GeH₄ miktarına bağlı olarak SiGe alaşım piklerinin büyümesine yol açtığı gözlenmiştir. Yine tavlamanın bir diğer sonucu da başlangıçta farklı yerlerde olan nanokristallerin bir araya gelerek SiGe alaşım yapısını meydana getirdiği görülmüştür.

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

KAYNAKLAR

- [1] Faradays diary, Vol. VII, The Royal Institution of Great Brittain, T. Martin, Bell and Sons 63, 1936.
- [2] Taniguchi, N., "On the Basic Concept of 'Nanotechnology'," Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II (Tokyo: Japan Society of Precision Engineering), 1974.
- [3] Oberdörster, G., Oberdörster, E and Oberdörster J "Nanotoxicology: an emerging discipline from studies of ultrafine particles". Environmental Health Perspectives 113(7): 823-839, 2005.
- [4] Çıracı, S., Yüzyılda Yeni Bir Sanayi Devrimi: Nanoteknoloji. Bilim Ve Ütopya, Nanoteknoloji Devrimi, Bilkent Üniversitesi 2007.
- [5] Lijima, S., "Helical Microtubules Of Graphitic Carbon", Nature 354, 56, 1991.
- [6] Özdoğan, E., Demir, A., Seventekin, N., Nanoteknoloji Ve Tekstil Uygulamaları. Tekstil Ve Konfeksiyon, 16(3):159-163. 2006.
- [7] Üreyen, M.E., Nanoteknoloji Ve Tekstil Uygulamaları. Gemsan Teknik Bülten, Mayıs-Ağustos, 2-7, 2006.
- [8] Wang, K. L., Liu J. L., Jin, G. J., Self-Assembled Ge Quantum Dots on Si and Their Applications, Crystal Growth, 237-239, 1982.
- [9] Gaponenko, S. V., Optical properties of semiconductor nanocrystal, Cambridge University press 1998.
- [10] Nishii, J., Kintaka, K., Hosono. H., Kawazone. H., Kato, M., Muta, K., Pair generation of Ge electron centers and self-trapped hole centers in GeO₂-SiO₂ glasses by KrF excimer-laser irradiation, Phys. Rev. B 60:7166, 1999.
- [11] Ohba, R., Sugiyama, N., Uchida, K., Kaga, J., Tonumi, A., Non-. Volatile Si Quantum Memory with Self-Aligned Doubly-Stacked. Dots, IEDM Tech. Dig., pp. 313-316, 2000.
- [12] Phillips, J., Evaluation of the fundamental properties of quantum dot infrared detectors, J. Appl. Phys. 91, 4590, 2002.
- [13] Beyer, A., Müler, E., Stutz, H., Grutzmacher, D., Size control of carbon-induced Ge quantum dots, Appl. Phys. Lett. 77, 3218, 2000.

- [14] Saito, A., Suemoto, T., Luminescence in selectively excited germanium microcrystallites, *Phys. Rev. B* 56, R1688, 1997.
- [15] Sendova-Vassilova, M., Tzenov, N., Dimova-Malinovska, D., Rossenbaver, M., Stutzmann, M., Josepovits, K.V., Structural and luminescence studies of stain-etched and electrochemically etched germanium, *Thin Solid Films*, Vol: 255, p282-285, 1995.
- [16] Tiwari, S., Rana, F., Hanafi, H., Hartstein A., Crabbe, E.F., Chan, K., A silicon nanocrystals based memory, *Appl. Phys Lett.* , 68, 1377, 1996.
- [17] Agan, S., Dana, A., Aydınlı, A., TEM studies of Ge nanocrystal formation in PECVD grown SiO₂:Ge/SiO₂ multilayers *J. Phys. Condes. Matter.* 18, 5037-5045, 2006.
- [18] Wu, X.L., Gao, T., Bao, X. M., Yan, F., Jiang, S. S., Feng, D., Annealing temperature dependence of Raman scattering in Ge⁺- implanted SiO₂ films, *Appl. Phys.* 82, 2704, 1997.
- [19] Oberdörster, G., Oberdörster, E., Oberdörster, J., “Nanotoxicology: an emerging discipline from studies of ultrafine particles”. *Environmental Health Perspectives* 113(7):823-839, 2005.
- [20] Ostraal, M.L., De Blauwe, I., Gren, M.L., Bell, L.D., Brongersma, M.L., Caperson, R.C., Flagan, I., Atwaler. *Appl. Phys. Lett.* 79, 433, 2001.
- [21] Alivisatos, A. P., Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals, *J. Phys. Chem.* 100, 13226, 1996.
- [22] Gaponenko, S. V., *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*, Cambridge University Press (28), 1998.
- [23] Aktas, S., Okan, S., Akbas, H., “Electric field effect on the binding energy of a hydrogenic impurity in coaxial GaAs/Al_xGa_{1-x}As quantum well-wires” *Superlattices and Microstructures*, 30, 129, 2001.
- [24] Tran-Thoi, D.B., “Effect of the electric field on a hydrogenic impurity in a quantum-well wire”, *Physica B*, 205, 273, 1995.
- [25] Kashyap, R., *Fiber Bragg Gratings* (Academic, New York) 1999.
- [26] Fanderlik, I., *Silica Glass and Its Application* (Elsevier Amsterdam) 1991.

- [27] Averin, D. V., Likharev, K. K., Coulomb blockade of single-electron tunneling, and coherent oscillations in small tunnel junctions, *J. Low- Temp. Phys.*, 77, 2394, 1986.
- [28] Wang, K. L., Liu, J.L., Jin, G., Self-assembled Ge quantum dots on Si and their applications *Crystal Growth* 237-239, p1892, 2002.
- [29] Meseguer, F., Blanco, A., Miguez, H., Garcia-Santamaria, F., Ibisate M., Lopez, C., Synthesis of Inverse Opals, *Coll. Surf.*, 202, 281, 2002.
- [30] Wang, Y. Q., Kong, G. L., Chen, W.D., Diao, H. W., Chen, C. Y., Zhang S.B., Liao, X. B., Getting High-Efficiency Photoluminescence from Si Nanocrystals in SiO₂ Matrix, *Appl. Phys. Lett.*, 81, 4174, 2002.
- [31] Shlimak, I., Vagner, I., Safarov, V. I., in *Proceedings of the 25th International Conference on the Physics of Semiconductors*, Springer, Osake, 2000.
- [32] Jie, Y. E., Xiong, Y. N., Wee, A. T. S., Huan, C. H. A., Ji, W., Dynamics of optical non linearity of Ge nanocrystals in silica matrix, *Appl. Phys. Lett.*, 77, 3926, 2000.
- [33] Skorupa, W., Rebohle, L., Gebel, T., Group-IV nanoclusters formation by ion beam synthesis, *Appl. Phys., A Mater Sci. Process.* 76, 1049, 2003.
- [34] Marstein, E.S., Gunnæs, A.E., Serincan, U., Turan, R., Olsen, A., Finstad, T.G., Nanocrystal and nanocluster formation and oxidation in annealed Ge-implanted SiO₂ films, *Surf. Coat. Technol.* 158–159, 544, 2002.
- [35] C.L. Heng, T.G. Finstad, *Physica E-Low-Dimens. Syst. Nanostruct.* 26, 386, 2005.
- [36] Maeda, N., Tsukamoto, Y., Yazawa, Y., Kanemitsu, Y., Masumoto, Y., Visible photoluminescence of Ge microcrystals embedded in SiO₂ glassy matrices *Appl. Phys. Lett.* 59, 3168, 1991.
- [37] Takagahara, Takeda, K., Theory of quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials, *Physical Review B. Volume 46 Number 23*, 1992.
- [38] Melnikov, D.V., Chelikowsky, J.R., Ab Initio Absorption Spectra of germanium Nanocrystals, *Solid State Commun.* 127, 361, 2003.

- [39] Motta, N., Sgarlata, A., Calarco, R., Castro Cal, J., Nguyen, Q., Proposito, P., Balzarotti, A., Crescenzi, M., Scanning tunnelling microscopy studies of Ge/Si films on Si(111): from by layer to quantum dots, *J. Vac. Sci. Technol. B* 16, 1555, 1998.
- [40] Gu, G., Burghard, M., Kim, G.T., Düsberg, G.S., Chiu, P.W., Krstic, W., Roth, S., Growth and electrical transport of germanium nanowires. *J. Appl. Phys.* 90, 5747, 2001.
- [41] Böer, K. W., *Survey of Semiconductor Physics*, Van Nostrand Reinhold, NY, 1990.
- [42] Maeda, Y., "Visible Photoluminescence from Nanocrystallite Ge Embedded in A Glassy SiO₂ Matrix: Evidence in Support of the Quantum Confinement Mechanism," *Phys. Rev. B* vol. 51, pp. 1658, 1995.
- [43] Li, P. W., Liao, W. M., Lin, S. W., Chen, P. S., Lu, S. C., Tsai, M.J., "Formation of atomic-scale germanium quantum dots by selective oxidation of SiGe/Si-on-insulator," *Appl. Phys. Lett.* vol. 83, p. 4628, 2003.
- [44] Min She, Ya-Chin King, Tsu-Jae King, Hu, C., "Modeling and design of nanocrystal memory devices," proceeding of Device Research Conference, p.139, 2001.
- [45] Niquet, Y. M., Allan, G., Delerue, C., Lannoo, M., "Quantum confinement in germanium nanocrystals," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, No. 8, p.1182, 2000.
- [46] Hao, M., Hwang, H., Lee, J.C., Memory effects of silicon implanted oxides for electrically erasable programmable read only memory applications, *Appl. Phys. Lett.* 62, 1530, 1993.
- [47] Heng, C.L., Finstad, T.G., Li, Y.J., Gunnæs, A.E., Olsen, A., Storås, P., Ge nanoparticle formation and photoluminescence in Er doped SiO₂ films: influence of sputter gas and annealing, *Microelectron. J.* 36, 531, 2005.
- [48] Tiwari, S., Rana, F., Chan, K., Hanafi, H., Chen, W., Uchanan, D. B., Voalite and Non-Voalite Memories in Silicon with Nanocrystal storage, *Tech. Dig.-Int. Electron Devices Meet.*, 521, 1995.
- [49] Baron, T., Pelissier, B., Perniola, L., Mazen, F., Hartmann J. M., Rolland, G., Chemical vapor deposition of Ge nanocrystals on SiO₂ *Appl. Phys. Lett.* 83 (7), 1444, 2003.

- [50] Sze, S.M., VLSI Technology, 2nd Ed., McGraw-Hill Book Company, 1988.
- [51] Shimizu-Iwayama, T., Ohshima, M., Niimi, T., Nakao, S., Saitoh, K., Fujita, T., Itoh, N., Visible photoluminescence related to Si precipitates in Si⁺- implanted SiO₂, J. Phys.: Condens. Matter 5, L375, 1993.
- [52] Lalic, N., Linnros, J., Light emitting diode structure based on Si nanocrystals by implantation into thermal oxide, J Lumin. 80, 263, 1999.
- [53] Matsuda, T., Kawabe, M., Iwata, H., Nonmembers, K., Ohzone, T., Visible Electroluminescence from MOS Capacitors with Si-Implanted SiO₂, IEICE Trans. Electron. 11 t, 1895, 2002.
- [54] Rebohle, L., Von Borany, J., Yankov, R. A., Skorupa, W., I. E., Leo, K., Strong blue and violet photoluminescence and electroluminescence from germanium-implanted and silicon-implanted silicon-dioxide layers, Appl. Phys. Lett. 71, 2809, 1997.
- [55] Mondolfo, L. F., Grain Refinement in the casting of Non Ferrous Alloys, Grain Refinement in casting and welds. Metallurgical society of AIME 3-5, 1983.
- [56] Cahn, J. C., The Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids, Fundamentals of Physics Metallurgy, Institute of Metals: London 103, 1969.
- [57] Lifshitz, J. M., Slyozov, V. V., The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions J. Phys. Chem. Solids 19, 35, 1961.
- [58] Brongersma, M. L., Polman, A., Min, K. S., Boer, E., Tambo, T., Atwater, H. A., Tuning the emission wavelength of Si nanocrystals in SiO₂ by oxidation, Appl. Phys. Lett. 72, 2577, 1998.
- [59] Wilkinson, A. R., Elliman, R. G., Kinetics of H₂ passivation of Si nanocrystals in SiO₂, Phys. Rev. B 68, 155302, 2003.
- [60] Tokay, M.S., Ge Nanokristallerin SiN_x ve SiO_x matris İçerisindeki Optik ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, 2006.
- [61] Barna, A., Peicz, B., Menyhard M., Micron 30, 267–276, Pergamon, 1999.
- [62] Williams, D. B. , Carter, C.B., Transmission electron microscopy: a textbook for materials science Plenum Press New York p. 5, 1996.

- [63] Williams, D. B. , Carter, C.B., Transmission electron microscopy: a textbook for materials science Plenum Press New York p. 22, 1996.
- [64] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, Introductory Raman Spectroscopy, Academic Press, San Diego, 1995.
- [65] D. Long, Raman Spectroscopy, McGraw-Hill, New York, 1971.
- [66] J. Bardeen and W. H. Brattain, Phys. Rev. series II **74**, 230, 1949.
- [67] 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.
- [68] Aşıkoğlu, A., Sıvı Benzenin Titreşim Kiplerinin İleri Optik Bileşenler Kullanılarak Geliştirilen Raman Spektroskopisi Deney Düzeneği İle İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2007.
- [69] Şahin, B., PECVD Tekniği İle Büyütülmüş İnce Filmlerde Oluşan Si, Ge ve SiGe Nanokristallerin Geçirgen Elektron Mikroskobu (TEM), Raman, Fotoışım ve ESR Spektroskopisi Teknikleri İle İncelenmesi. Doktora Tezi. Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, 2010.
- [70] Craciun, V., Leborgne, C.B., Nicholls, E.J., Boyd, I.W., Light Emission from Ge Nanoparticles formed by UV Assisted Oxidation of SiGe Appl. Phys. Lett., **69**, 1506, 1996.
- [71] Perkowitz, S., Optical Characterization of Semiconductors, Academic Press, London, 1993.
- [72] Kılıç, G.B., Karahan, A.G. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi Ve Laktik Asit Bakterilerinin Tanısında Kullanılması GIDA **35** (6): 445-452, 2010.
- [73] Puviarasan N., Arjunan V., Mohan S., *Turk. J. Chem.*, **26**, 323, 2002.
- [74] Nakamoto K., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Fifth Edition, A Wiley-Interscience Publication, New York, 1997.
- [75] Gremlich H. U., Yan B., Infrared and Raman Spectroscopy of Biological Materials, Marcel Dekker, New York, 2001.
- [76] Rockley M. G., Davis D. M., Richardson H. H., Science, **210**, 21, 918, 1980.

- [77] Stuart B., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, 33, 2004.
- [78] Balabin R.M., Safieva R. Z., *Fuel*, 87, 2745, 2008.
- [79] Palmer S.J., Reddy B. J., Frost R. L., *Spectrochimica Acta Part A*, 71, 1814, 2008 .
- [80] Maklakov L.I., Suchkova G.G., *Spectrochimica Acta Part A*, 71, 238, 2008.
- [81] McKellar A.R.W., Appadoo D.R.T., *Journal of Molecular Spectroscopy*, 250, 106, 2008.
- [82] Gallignani M., Brunetto M. R., *Talanta*, 64, 1127, 2004.
- [83] Solomons G, Fryhle C, *Organik Kimya*, Okay G., Yıldırım Y., Yedinci Basımdan Çeviri, Literatür yayıncılık, İstanbul, Türkiye, 76, 2002.
- [84] Yıldız A., Genç Ö., *Enstrümantal Analiz*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 109, 1993.
- [85] Erdik E. *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, 2. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 166, 1998.
- [86] Ferraro J.R., Basile L.J. (Eds.), *Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Application to Chemical Systems*, *Academic Press*, New York, 1978.
- [87] Banwell C. V., McCash E. W., *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, Fourth Edition, McGraw-Hill Book Company, London, 95, 1994.
- [88] Jie, Y.X., Wee, A.T.S., A.C.H., Huan, Sun, W., Shen, Z.X., Chua, S.L., Raman and photoluminescence properties of Ge nanocrystals in silicon oxide matrix. *Materials Science and Engineering*, B 107 (1), 813, 2004.
- [89] Ohba, R., Sugiyama, N., Uchida, K., *IEEE Trans. On Elect. Devices*, 49, 1392, 2002.
- [90] Nishii, J., Kintaka, K., Hosono, H., Kawazoe, H., Kato, M., Muta, K., Pair generation of Ge electron centers and self-trapped hole centers in GeO₂-SiO₂ glasses by KrF excimer-laser irradiation *Phys. Rev. B*, 60, 7166, 1999.
- [91] Ağan,S., Çelik-Aktaş, A., Zuo, J.M., Dana, A., Aydınlı, A., Synthesis and size differentiation of Ge nanocrystals in amorphous SiO₂, *Appl. Phys. A* 83, 107-110, 2006.

- [92] Wu, X. L Gao, T., Bao, X. M., Yan, F., Jiang, S. S., Feng, D., Annealing temperature dependence of Raman scattering in Ge⁺-implanted SiO₂ films, *J. Appl. Phys.* 82, 2027, 1997.
- [93] Jelenkovic, E.V., Tong, K.Y., Sun, Z., Mak, C.L., Cheung, W.Y. , Properties of crystallized Si_{1-x}Ge_x thin films deposited by sputtering *J. Vac. Sci. Technol. A*, 15 (6), 2836, 1997.
- [94] Lockwood, D.J., Lu, Z.H., Baribeau, J.M., Quantum Confined luminescence in Si/SiO₂ Superlattices, *Physical Review Letters*, 76, No.3, 539, 1996.
- [95] Zhang, B.P., Li, Y.Q., Yasuda, T., Segawa, Y., Edamatsu, K. Itoh, T., Time-resolved photoluminescence of ZnCdSe single quantum dots, *Journal of Crystal Growth*, 214/215, 765, 2000.
- [96] Eberl, K., Schmit, O.G., Duschl, R., Kienzle, O., Ernst, E., Rau, Y., Self assembling SiGe and SiGeC nanostructures for light emitters and tunneling diodes, *Thin Solid Films*, 369, 33, 2000.
- [97] Talalaev, G., Cirlin, G. E., Tonkikh, A. A., Zakharov, N. D., Werner, P., Gösele, U., Tomm, J. W., Elsaesser, T., Miniband-related 1.41.8 nm luminescence of Ge/Si quantum dot superlattices *Nanoscale Res. Lett*, 1 (2), 137, 2006.
- [98] Ledoux, G., Guillois, O., Porterat, D., Reynaud, C., Huisken, F., Kohna, B., Paillard, V., Photoluminescence properties of silicon nanocrystals as a function of their size, *Physical Review B*, 62, 23, 2000.
- [99] Kamenev, B. V., Baribeau, J.M., Lockwood, D.J., Tsybeskov, L., *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 26, Issues 1-4, 174-179, 2005.
- [100] Wu, X.L., Gao, T., Bao, X. M., Yan, F., Jiang, S. S., Feng, D., Annealing temperature dependence of Raman scattering in Ge⁺-implanted SiO₂ films, *Appl. Phys.* 82, 2704, 1997.
- [101] Fuji, M., Hayashi, S., Yamamoto, K., Raman scattering from quantum dots of Ge embedded in SiO₂ thin films, *Appl. Phys. Lett.*, 57, 2692, 1990.
- [102] Fuji, M., Hayashi S., Yamamoto, K., Growth of Ge Microcrystals in SiO₂ Thin Film Matrices: A Raman and Electron Microscopic Study *Jpn. J. Appl. Phys.* 30, 687, 1991.
- [103] Ay, F., Aydın, A., Comparative Investigation of Hydrogen Bonding in Silicon Based PECVD Grown Dielectrics for Optical Waveguides, *Optical Materials*, 26, 33, 2004.

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Mersin'in Tarsus ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini tamamladıktan sonra 2003 yılında Tarsus Cumhuriyet Lisesi'nden mezun oldu. 2006 yılında Ahi Evran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünde öğrenim görmeye hak kazandı. 2010 yılında bu bölümden mezun oldu. Aynı yılın güz döneminde Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı yüksek lisans programını kazandı. 2011 yılında Farabi Değişim Programıyla Kırıkkale Üniversitesi'nde yüksek lisans eğitimine devam etti. 2012 yılında Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimini tamamladı.