

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GÜNEŞ HÜCRELERİNDE YARARLANILABİLECEK PLAZMA İLE
ZENGİNLEŞTİRİLMİŞ KİMYASAL BUHAR DEPOLAMA (PECVD) YÖNTEMİ
İLE BÜYÜTÜLMÜŞ Si_3N_4 MATRİS İÇERİSİNDE SİLİKON NANOKRİSTALLİ
İNCE FİMLERİN ELDE EDİLMESİ

Reşat KARATEPE

HAZİRAN 2011

Fizik Anabilim Dalında Reşat KARATEPE tarafından hazırlanan GÜNEŞ HÜCRELERİNDE YARARLANILABİLECEK PECVD YÖNTEMİ İLE BÜYÜTÜLMÜŞ Si_3N_4 MATRİS İÇERİSİNDE SİLİKON NANOKRİSTALLİ İNCE FİLMLEİN ELDE EDİLMESİ adlı Yüksek Lisans Tezinin Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. İhsan ULUER

Anabilim Dalı Başkanı

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

Prof. Dr. Sedat AĞAN

Danışman

Jüri Üyeleri

Başkan :Doçent. Dr. Erdem Kamil YILDIRIM _____

Üye (Danışman) : Prof. Dr. Sedat AĞAN _____

Üye : Yrd. Doç. Dr. Erdem YAŞAR _____

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

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

Prof. Dr. İhsan ULUER

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

KARATEPE, Reşat

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Sedat AĞAN

Haziran 2011, 55 sayfa

Bu çalışmada güneş hücrelerinde yararlanılabilecek yapılar, Silikon alttaş ve kuartz üzerine plazma ile zenginleştirilmiş kimyasal buhar depolama tekniği ile farklı gaz akış oranlarında silan ve amonyak gazları gönderilerek ince film amorf silikon nitrat yapılar büyütüldü. Amonyak gazının silan gazına oranı değiştirilerek sitokiyometrik yapı ve zengin-silikon (rich-silikon) yapılar oluşturuldu. Böylece farklı gaz akış oranlarının nanokristal oluşumuna etkisi incelendi. PECVD ile üretilen ince filmlerde hemen nanokristal oluşması beklenmez çünkü yapı içerisinde bulunan silikon atomların kinetik enerjileri zayıf olduğundan düzenli yapı oluşturmak için enerjiye ihtiyaç duyarlar. Bu yüzden kristal yapı oluşturmak için yüksek sıcaklık fırınında, sabit azot gazı altında fırınlanmış ve farklı sıcaklıkların Si nanokristalleri üzerine olan etkileri incelenmiştir. Silikon nitrat yapı içerisinde oluşturulan silikon nanokristallerin yapısal ve optik özellikleri; Raman, Fotoluminesans ve FTIR spektroskopisi teknikleri kullanılarak analiz edilmiştir.

Anahtar kelimeler: PECVD, Si nanokristal, Raman, Ftr, Silisyum nitrat,

ABSTRACT

KARATEPE, Reşat

Kırıkkale University

Graduate School Of Natural and Applied Sciences

Department of Physics, M. Sc. Thesis

Supervisor: Prof.Dr Sedat AĞAN

JUNE 2011, 55 page

In this study, thin films amorphous silicon nitrate structures have been grown using by plasma enhanced chemical vapor deposition technique (PECVD) with silane (SiH_4) and ammonia (NH_3) different gas flow rates on the silicon and quartz substrates to be used for solar cells devices. Stoichiometric and rich-silicon structures have been obtained changing by rates of ammonia gas to silane gas. In this way, the effect of different gas flow rates has been investigated for formation of nanocrystal. In the PECVD grown thin films nanocrystal formation is not expected because of Si atoms to get a structure they need kinetic energy to form crystal structure. That is way, the samples have been annealed at higher different temperatures under the constant nitrogen gas condition and the effect of different temperatures have been searched for Si nanocrystal formations. The morphology and optical properties of Si nanocrystals in the Silicon nitride structures have been analysed using by Raman, photoluminescence (PL) and FTIR spectroscopy techniques.

Anahtar kelimeler: PECVD, Si nanocrystal, Raman, FTIR, Silicon nitride, PL

TEŞEKKÜR

Danışman hocam sayın Prof. Dr. Sedat AĞAN ile Orta Doğu Teknik Üniversitesinde deneysel çalışma imkanı sunan sayın Prof. Dr. Raşit TURAN 'a yapmış olduğum çalışma sırasında engin bilgileri ile bana yol gösteren sayın Dr. Nader A.P MOGADDAM 'a sağladıkları destek ve imkanlarından, ince filmleri büyütme sırasında yardımını gördüğüm Cem KAYIKÇI ve Bektaş AKYAZI ' a yardımlarından dolayı sonsuz teşekkürleri bir borç bilirim. 2009/35 BAP projesi ile desteklerinden dolayı Kırıkkale Üniversitesi ne teşekkür ederim.

Aileme...

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	X
1.GİRİŞ	1
1.1. Güneş Enerjisi.....	3
1.2. N Tipi Katkılama.....	5
1.3. P Tipi Katkılama.....	5
1.4. Güneş Pillerinin Yapısı.....	6
1.5. Düşük Boyutlu Yapılar: Kuantum Kuyuları, Kuantum Telleri ve Kuantum Noktaları.....	9
1.6. SiN _x Matris İçerisinde Oluşturulan Yarıiletken Nanokristaller.....	10
2. MATERYAL VE YÖNTEM	13
2.1. GİRİŞ	13
2.2. Nanokristal Oluşum Teorileri	13
2.2.1. Klasik Çekirdeklenme Teorisi.....	14

2.2.2. Oswalt Topaklanması	15
2.3. Plazma ile Güçlendirilmiş Kimyasal Buharlaştırma Sistemi	16
2.4. Numune Hazırlama Teknikleri	21
2.5. Spektroskopi Teknikleri.....	24
2.5.1. Raman Spektroskopisi.....	25
2.5.2. Raman Şiddeti.....	28
2.5.3. Raman Seçim Kuralları.....	29
2.6. Fotolüminesans	32
2.6.1. Işıma Mekanizmaları.....	32
2.6.2. Asal Lüminesans.....	34
2.6.3. Asal Olmayan Lüminesans.....	35
2.7. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi.....	35
3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE BULGULAR.....	38
3.1. Fotolüminesans sonuçları.....	38
3.2. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) sonuçları.....	44
3.3. Raman sonuçları.....	50
SONUÇLAR.....	53
KAYNAKLAR.....	54

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>ÇİZELGE</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Silisyum dioksit (SiO_2) ve Silisyum nitrat (Si_3N_4) bileşiklerinin oda sıcaklığındaki bazı özellikleri.....	11
2.1. Plazma ile güçlendirilmiş kimyasal buharlaştırma reaksiyonları.....	17
2.2. SiH_4 gazının bileşenlerine ayrılmasının gösterimi.....	18
2.3. PECVD reaktantları ve ürünler ile büyütme sıcaklıkları ve hızları.....	20
2.4. Büyütülen örneklerin farklı gaz akış parametreleri.....	21
2.5. Raman saçılmaları için Stokes, Rayleigh ve Stokes olmayan saçılmaları.....	27
2.6. Raman seçim kuralları için enine boyuna akustik ve optik fonon modları ve izin geometrilerin gösterimi.....	30

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1Fotovoltaik pil a) pilin yapısı b) elektrik üretimi.....	8
Şekil 1.2.Elektron ve deşiklerin farklı boyutlardaki hali. $d = 1, 2, 3$, iç Durum yoğunluğu: (a)hacimli, (b)kuantum kuyusu, (c)kuantum çizgisi, (d)kuantum noktası.....	10
Şekil 2.1. Sistemin toplam serbest enerjisinin nanokristalin yarıçapına bağlı değişimi.....	14
Şekil 2.2. Küçük kristallerin yüzey alanının hacmine oranı büyüklerinkine göre daha fazladır.....	16
Şekil 2.3. PECVD şeması. Paralel düzlemlı PECVD reaktörü.....	18
Şeki 2.4. Temsili alttaş örneği.....	22
Şekil 2.5. PECVD büyütme ve nanokristal oluşumu temsili gösterimi.....	23
Şekil 2.6. Raman saçılması için şematik gösterim.....	26
Şekil 2.7. Dolaysız bant aralığına sahip bir n-tipi yarıiletkenin bant yapısı ve lüminesansın Sistematik gösterimi.....	33
Şekil 2.8. Eksitonik Etkinin Gösterimi.....	34
Şekil 2.9. IR numune ile etkileşimi.....	35
Şekil 2.10. FTIR şematik gösterimi.....	37
Şekil 3.1. Farklı parametrelerde büyütölen tavlanmamış örneklelerin FL grafikleri ...	39
Şekil 3.2. 500 ⁰ C de 1 saat tavlanan örneklelerin FL grafikleri	40
Şekil 3.3. 600 ⁰ C de 1 saat tavlanan örneklelerin FL grafikleri.....	41
Şekil 3.4. 800 ⁰ C de 1 saat tavlanan örneklelerin FL grafikleri	42

Şekil 3.5. R=0.66 ⁰ C örneğinin farklı sıcaklıklarda tavllanmasıyla elde edilen FL Grafiği.....	43
Şekil 3.6. R=2 örneğinin farklı sıcaklıklarda tavllanmasıyla elde edilen FL grafiği...	44
Şekil 3.7. Silikon nitrat yapı içerisindeki atomların bağ titreşim modları grafiği.....	45
Şekil 3.8. Tavlınmamış örneklerin FTIR grafiği.....	46
Şekil 3.9 Farklı gaz akış oranlarında büyütülen örneklerin 500 °C de FTIR grafiği .	47
Şekil 3.10. Farklı gaz akış oranlarında büyütülen örneklerin 800 °C de FTIR grafiği.....	48
Şekil 3.11. R=0.66 örneğinin farklı sıcaklıklardaki FTIR grafiği.....	49
Şekil 3.12. R=2 örneğinin farklı sıcaklıklardaki FTIR grafiği.....	50
Şekil 3.13. Farklı gaz akış oranlarında büyütülen fırınlanmayan örneklerin Raman Grafiği.....	51
Şekil 3.14. Farklı gaz akış oranlarında büyütülen 500 °C de fırınlanan örneklerin Raman grafiği.....	52

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

FL	Fotoluminesans
R	Amonyagın silan gazına akış oranı
E_v	Valans bandı
E_f	Fermi enerjisi
E_c	İletkenlik bandı
V_t	Eşik gerilimi
g	Yasak enerji aralığı
β	Bohr magnetonu
h	Planck Sabiti
λ	Dalga boyu
P	Momentum
c	Işık hızı

1.GİRİŞ

Dünyadaki toplam birincil enerji tüketiminin yaklaşık % 90 'ı fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Dünyadaki fosil yakıt rezervlerinin sınırlı ve bunların yakın bir gelecekte tükenmesi, yenilenebilir enerji kaynakları arayışını hızlandırmıştır. Avrupa Birliği 'nin hedefi 2010 yılındaki toplam enerji tüketiminin % 15 'i nin yenilenebilir kaynaklardan sağlanmasıdır. Enerji üretimi ve kullanımı sırasında yaşanan çevre sorunları, eski teknolojilerin terk edilmesinin temel nedenlerinden biridir. Kömür, petrol ve doğalgaz santrallerinin kuruldukları bölgede yerel olarak tahribatları yanında küresel olarak tüm dünyayı tehdit eden etkileri de bulunmaktadır. Fosil yakıtlar yakıldığında atmosfere yayılan karbon dioksit, kükürt dioksit, azot oksit, toz ve kurum yakın çevreyi kirletip ölümlere yol açarken, karbon dioksit ve benzeri sera gazları küresel iklim değişikliğine yol açmakta ve tüm dünya ülkelerinde yaşamı tehdit etmektedir. Dolayısıyla insanoğlu çevreye zarar vermeyen ve maliyeti düşük enerji kaynaklarına yönelmiştir. Bu kaynaklar güneş başta olmak üzere rüzgar, jeotermal biyokütle ve dalga enerjisidir, bunlar temiz enerji kaynağıdır. Temiz enerjiyi kısaca kendini sınırsız tekrarlayan yenilenebilir ve ham madde bağımlısı olmayan enerji olarak tanımlayabiliriz. Temiz enerji kaynaklarının kullanımı için önemli olan diğer kriterler ise taşınabilirlik, bakım ihtiyacı olmaması, ihtiyacın olduğu yerde üretim, hiçbir atık çıkmaması, sessiz üretim olarak sıralanabilir.

Güneş enerjisi teknolojileri ısı güneş teknolojileri ve PV yapılar olmak üzere iki başlık altında incelenebilir. Isıl güneş teknolojileri: Bu sistemlerde öncelikle güneş enerjisinden ısı elde edilir. Bu ısı doğrudan kullanılabilirdiği gibi elektrik üretiminde de kullanılabilir. Güneş Pilleri: Foto-voltaik piller de denen bu yarı-iletken malzemeler güneş ışığını doğrudan elektrığe çevirirler. Güneş enerjisinin üstünlükleri şunlardır: yakıt masrafının olmaması, işletme maliyetinin düşük olması, işlem ısısının istenilen sıcaklıkta doğrudan elde edilmesi, enerji kaynağının tükenmez oluşu ve en önemlisi çevreyi kirletmemesidir. Dezavantajları ise; geniş kullanım alanlarına ihtiyaç duyulması, kullanılabilir enerjileri dönüştürme teknolojisinin henüz tam olarak yaygınlaşmaması, ilk yatırım maliyetinin yüksek olması ve gelen enerjinin kesikli ve değişken olmasıdır. Bu dezavantajların ortadan kaldırılması için gerekli teknolojiler üzerinde bilimsel çalışmalar devam etmektedir.

Güneş enerjisinden yararlanılarak daha fazla elektrik üretmek için farklı matrisler içerisinde nano boyutta yapılar oluşturulabilir. Bu yapılar üçüncü nesil güneş pilleri olarak adlandırılır. Yüksek değerlere varan % 47 gibi verim hedeflenmektedir.

Nanoteknoloji terimi ilk kez Tokyo Üniversitesinden 1974 yılında Norio Taniguchi tarafından nanometre ölçeğinde malzeme mühendisliği için kullanıldı[1]. Nanoteknoloji doğayı atom ve molekül seviyede inşa etmek için güçlü yeni bir teknolojidir. Nanoteknoloji terimi ölçeği 100 nanometre (nm) veya daha küçük boyutlu malzeme, sistem ya da süreçleri için kullanılır. 1 nanometre metrenin milyarda biridir (10^{-9} m). 100 nm boyutu düşünüldüğünde: DNA sarmalı 2,5 nm genişlikte, protein molekülü 5 nm, virüs 150 nm, kırmızı kan hücresi 7000 nm ve insan saç teli 80000 nm genişliktedir. Maddenin temel özellikleri nano ölçekte değişir. Nano parçacıkların fiziksel ve kimyasal özellikleri aynı maddenin büyük parçalarında farklılık gösterir. Farklılık gösteren bu özellikler renk, çözünürlük, madde mukavemeti, mobilite, kimyasal reaksiyonlar ve biyolojik aktivitelerdir [2].

1856'da Faraday maddenin yapısal özelliklerinin boyuta bağımlılığı üzerinde çalışan ilk kişidir [3]. Faraday gözlemlerinde bir metalin renginin metal boyutu küçüldükçe, belli bir değerden sonra boyuta bağımlı hale geldiğini gösterdi. 1857' de Faraday yaptığı deneyle durağan atmosfer içindeki metal telleri fünüye patlatarak buharlaşma ile ince film kapladı. Faraday 'ın metallerde gözlemediği olgunun yarıiletkenler için de geçerli olduğu gözlemlenmiştir. Bugün malzeme boyutlarının bir malzemenin elektriksel ve optik özellikleri ile ilişkili olduğu bilinmektedir.

Günümüz teknolojisinde elektronik aygıtların ve tümleşik devrelerin çoğu silisyum kristali kullanılarak üretilmektedir. Si, GaAs ve InP vb. bileşik yarıiletkenlerinin yüksek hızlı performansları ve dolaysız bant aralığına sahip olmalarına karşın yarıiletken marketinin % 95 'inden fazlasını işgal etmektedir. Bunun nedeni olarak ise kısaca şu sebepler gösterilebilir.

- a) Düşük materyal fiyatı, dünya üzerinde çok büyük miktarda bulunabilmesi ve ulaşım kolaylığı. (Silisyum dioksit ve silikatlar halinde yer kabuğunun % 25.7 sini oluşturur. Genelde silikat şeklinde bulunmakla birlikte, bütün tabii

sularda, toz olarak atmosferde, birçok bitki ve hayvanların iskelet ve dokularında yaygın olarak bulunmaktadır.

- b) Silisyum, oksijen ve azot gibi elementlerle kolaylıkla bağ yaparak SiO_2 ve Si_3N_4 gibi yalıtkan bileşikler oluşturabilir. Bu yalıtkanların benzer yalıtkan malzemelere göre daha kolay üretilebilmesi ve güçlü özelliklere sahip olması.
- c) Si, bileşik yarıiletkenlerine göre çok daha kolay üretilebilir ve bu nedenle de düşük fiyat avantajlarına sahiptir.
- d) Si, GaAs 'dan 3 kat daha fazla termal iletkenliğe sahiptir ve bu nedenle de tümleşik devrelerde, artan devre elemanı sayısına karşın soğutma gereksinimlerini ve güç tüketimini en aza indirecek, ısısal iletkenliği üstün olan materyallere ihtiyaç duyulmaktadır. GaAs yerine Si alttaş 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 boyut ile birlikte gösterdikleri elektriksel ve optik özelliklerindeki değişiklikler dolayısıyla farklılık gösterirler. Bir atomda görüldüğü üzere nanokristallerdeki enerji seviyeleri de elektronların hapsine bağlı olarak kuantize olmuşlardır. Nanokristallerin içindeki, elektron ve deşik (hole) enerji seviyeleri kuantum noktasının çapıyla orantılıdır ve ne kadar küçük olursa enerji seviyeleri arasındaki fark da o kadar büyük olur. Bütün optiksel ve elektronik özellikler elektron seviyelerinin enerjilerine ve yoğunluğuna bağlı olduğu için, bu küçük yapıların boyutlarıyla oynayarak bu özellikler değiştirilebilir. Böylelikle de ışınım dalga boyu nanokristal boyutuyla ayarlanabilir.

1.1. Güneş Enerjisi

Yaşamın kaynağı olan güneş, doğal sistem enerjisinin büyük bir bölümünü sağlar. Çapı yaklaşık 1,4 milyon km olan ve iç çevresinde çok yoğun gazlar bulunan yaklaşık olarak küresel geometrideki güneş dünyamızdan 150 milyon km uzaklıktadır. Güneşin merkezindeki sıcaklık milyonlarca dereceye ulaşırken, yayımlanan ışınımın spektrumunu belirleyen yüzey tabakasının (fotoser) sıcaklığı olan 6000 K'dır. Sıcak cisimlerden ışınım, elektromagnetik özelliğe sahip olup

gücün spektral dağılımı (birim dalga boyunda birim alana birim zamanda gelen enerji) sıcaklığın bir fonksiyonudur. Yeryüzüne diğer yıldızlardan da elektromagnetik spektrumun değişik aralıklarında enerji gelmektedir; ancak yer kürenin temel enerji kaynağı güneş olup, yerküreye gelen ışınımın büyükçe bir bölümü görünür bölgededir. Enerji taşıyan birimler gibi düşünebilecek “fotonlar”, spektrumun görünür bölgesinin kırmızı yanında daha küçük enerji, mavi-mor yanında daha büyük enerji taşırlar. Seçilen bir dalga boyundaki fotonun taşıdığı enerji ve o dalga boyunda birim yüzeye birim zamanda gelen foton sayısı, seçilen dalga boyundaki gücü tanımlar. Dünyamıza güneşten gelen ve spektrumun kırmızının ötesinde kalan kızılötesi ve morun ötesinde kalan mor ötesi bölgelerinde bulunan ışınımın da toplam enerjiye önemli bir katkısı vardır. Güneşin gücü, yani bir saniyede güneş sistemine verdiği enerji, çok büyük olmasına karşın, yerküre atmosferinin dışına ulaşan tutar yalnızca küçük bir bölümüdür. Güneş ışınımı havaküreyi (atmosferi) geçer iken uğradığı değişimin bağlı olduğu değişkenlerin sayısı oldukça çok olmasına karşın, en önemli etken, ışığın havakürede aldığı yolun uzunluğudur. 6000 K sıcaklığında siyah bir cismin ışınımının spektrumunu, atmosferin hemen dışındaki ve yeryüzündeki güneş ışınımının spektral dağılımı karşılaştırıldığında önemli değişiklik olduğu görülür. Genellikle güneş ışınımı değerlendirilirken atmosfer dışındaki seçilen nokta başvuru noktası olarak ele alınıp buna hava kütle sıfır (air mass 0) AMO adı verilir. Havaküre dışında birim yüzeye gelen toplam güç, tüm spektrumun üzerinden entegre edilirse, ulaşılan değer 1327 W/m^2 olup bu değer “güneş değişmezi” olarak kullanılır. Güneş ışınları havaküreyi geçerken spektrumları önemli ölçüde değişikliğe uğrar. Bulutsuz ve güneşli bir havada bile güneş ışınları havaküreyi geçerken su buharı, oksijen, karbondioksit, ozon, azot, metan gibi gaz moleküllerinin yanında, aerosol ve toz zerreciklerinde saçılarak yeryüzüne ancak havaküre dışındaki enerjinin %70 ulaşır. Dünya üzerindeki açık bir havada deniz düzeyinde optiksel hava kütle, güneş ışınlarının aldıkları gerçek yolun, güneş tam tepedeyken aldıkları yol oranı olarak tanımlanır. Örneğin güneş tam tepedeyken bu değer hava kütle (air mass) 1 olarak verilir. Yeryüzüne düşen güneş ışınları, doğrudan güneşten gelen ve havakürede saçıldıktan sonra yayınımına (difüzyona) uğramış ışınların toplamıdır. Hava koşullarına bağlı olarak doğrudan güneşten gelen ışınların, saçılmış ışına oranı değişir; örneğin, bulutlu bir günde, güneş ışınımının önemli bir bölümü, saçılmış ışınlardan oluşurken,

güneşli bulutsuz bir günde güneş enerjisinin büyük bir kısmı, doğrudan ışınlardan oluşacaktır. Doğrudan ve yayınık ışınımın toplamı, küresel ışınım olarak adlandırılır. Fotovoltaik sistemlerin seçiminde, güneş ışınımının verileri büyük önem taşır. Güneş pillerinin verimliliği, yani gelen güneş enerjisinin hangi oranda elektrik enerjisi elde edildiğinin belirlenmesi için yapılan ölçülerde kullanılan standart güneş ışınımının hava kütle 15.5 (AM1.5) Spektrumu sağlaması ve 1kW/m^2 Güç yoğunluğunda olması yanında modüllerin ölçümler sırasında 25°C de tutulmasıdır.

1.2 N Tipi Katkılama

Saf yarıiletkenlerde iletkenlik bandındaki serbest elektron yoğunluğu ve değerlik bandındaki deşik yoğunluğu eşittir. Yarıiletken malzeme belli safsızlıklarla katkılanırsa, fazlalık elektronlar veya deşikler oluşturulabilir. IV. grup elementi olan ve en yakın dört komşu atomla kovalent bağ yapan Silisyum, fosfor, azot, arsenik gibi V. grup elementleri ile katkılanırsa, katkı atomunun açıkta kalan beşinci elektronu, elektron fazlalığı yaratır. Bu nedenle, V. grup elementleri malzemeye elektron verdiği için verici yada donör olarak, bu elementlerle katkılanmış yarı-iletken de n-türü yarı iletken olarak adlandırılır.

1.3 P Tipi Katkılama

Silisyum III. grup elementi olan Boron, Alüminyum, İndiyum ile katkılanırsa, en yakın silikon atomuyla, katkı atomunun üç değerlik elektronu kovalent bağ yapar. Eksik olan bağ deşik olarak ortaya çıkar. III. grup elementleri malzemedan elektron aldığı yada başka bir deyişle malzemeye deşik verdiği için alıcı yada akseptör olarak adlandırılır. III. grup elementlerin katkılanmasıyla p-türü yarı iletkenler oluşturulur. Katkılı yarıiletkenlerde yüksek yoğunluklu yük taşıyıcısına çoğunluk taşıyıcısı, düşük yoğunluklu yük taşıyıcısına azınlık taşıyıcısı denildiğinden, elektronlar n-türü malzemelerde çoğunluk taşıyıcısı olurken, deşikler azınlık taşıyıcısıdır. Malzemeye hem n-türü hem de p-türü safsızlıklar katkılandığında, yoğunluğu yüksek olan safsızlık baskın olur.

1.4 Güneş Pilleri ve Yapısı

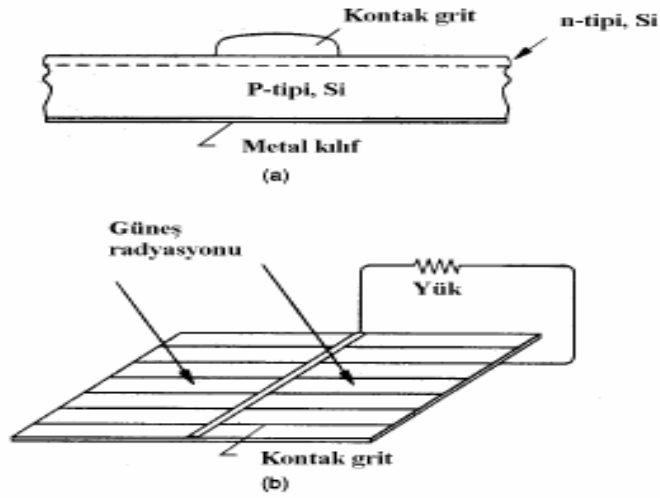
Güneş pilleri, güneşten gelen foton taneciklerini doğrudan elektrik enerjisine çeviren yarı iletken malzemeden oluşturulan yapılardır. Bugün hayatın her kesimine girmiş olan güneş pilleri, elektronik düzeneklerin içerisinde kullanılarak çok küçük boyutlara sahip olan yarıiletken diyotlardan yapılmıştır. Kullanılan malzeme, üretim şekilleri ve diyotların çalışma ilkeleri temelde benzerdir. Elektronik sanayiinin gözde malzemesi silisyum kristali, bugün ticari olarak satın alınabilecek güneş pillerinin çoğunluğunun üretiminde kullanılmaktadır. Silisyum, teknolojik önemi nedeni ile en iyi bilinen yarıiletken malzemelerden biridir. Bu noktada, yarıiletken malzeme kavramına kısaca değinmek yararlı olacaktır. Madde içerisinde elektriksel yük taşıyıcılarının devinimleri (hareketleri) göz önüne alınarak malzemeler, üstün iletken, iletken, yarı iletken ve yalıtkan olarak sınıflandırılabilir. Bütün maddelerin atomlardan yapılmış olduğu gerçeğinden yola çıkarsak, malzemelerin özellikleri ve elektriği ne şekilde ilettiği, malzemeyi oluşturan atomların dizilişlerine sıkı-sıkı bağlıdır. Basite indirgenmiş bir anlatımla, atom, artı (+) elektrik yüküne sahip protonları ve elektrik yüküne sahip olmayan nötronları içerisinde bulunduran bir çekirdek ve onun çevresinde dolanan eksi (-) yüklü elektronlardan oluşmuş gibi düşünülebilir. Atomda, proton sayısı, elektron sayısına eşittir. Ve dışarıya karşı elektrik yükü sıfır yani yüksüzdür. Atomda, çekirdekten uzaklaştıkça elektronların çekirdekle olan bağları zayıflar. Maddenin yapısını belirleyen, çekirdekten en uzakta bulunan elektronlardır. Değerlik elektronu olarak adlandıracağımız bu elektronlar, iyi bir iletken olan metallerde, komşu atomlar arasında kolayca hareket ederler. Buldukları enerji düzeyinden daha yüksek enerji düzeylerine çıkmadan metal içerisinde rahatça dolaşan bu elektronlara “serbest elektronlar” adı verilir. Metal malzemedeki serbest elektronlar, elektrik yükünün iletilmesinde iyi birer taşıyıcı olmalarına karşın, fotovoltaiik dönüşüm için uygun birer araç değildirler. Bunun temel nedeni, basit terimlerle, serbest elektronun, gelen ışığın frekansına kolayca cevap vererek ışığı geri yansıtması ve metallerde elektronları artı (+) yüklerden ayrı tutabileceğimiz bir enerji aralığının bulunmamasıdır.

Yarı-iletkenlerde ve yalıtkanlarda değerlik elektronlarının bulunduğu enerji düzeyi ile bu elektronların bulunabileceği bir sonraki enerji düzeyi arasında bulunan enerji

düzeyleri, elektronların bulunmasının yasak olduğu enerjilerdir. Değerlik elektronlarının bulunduğu enerji bandında “değerlik Bandı” ve yasak enerji aralığından sonra elektronların bulunabileceği ilk enerji düzeylerinden başlayan enerji bandına da “iletkenlik bandı” adı verilir. Yasak enerji aralığının büyüklüğü, maddenin yarı-iletken ya da yalıtkan olarak sınıflandırılmasının ölçüsüdür. Güneş ışınımında enerji taşıma birimleri olarak tanımladığımız fotonların enerjisi, yasak enerji aralığında eşit ya da ondan büyük ise, değerlik bandındaki bir elektrona enerjisini aktararak onu iletken bandına çıkarır. Yasak enerji aralığı 2.5 eV (elektron volt) değerinden daha büyük ise madde yalıtkanır. Güneş spektrumunda enerji 2.5eV (dalga boyu 0,5um) değerinden daha büyük olan bölgedeki güneş ışınlarının tutarı çok az olduğundan, bu tür malzeme de fotovoltaik çevrimde soğurucu tabaka olarak kullanılmaya uygun değildir.

Güneş pilleri p tipi katkılı yarı iletken ile n tipi katkılı yarı iletken malzemenin birleştirilmesiyle oluşur. Bu yapı üzerine düşen, güneşten gelen foton tanecikleri yapı içerisinde elektron ve hollerin ayrışmasını sağlar ve bir kutuplanma meydana gelir. P-n eklemde elektron ve hollerin ayrışmasından ve kutuplanmasından dolayı bir potansiyel fark oluşur. N türü bölümden ayrılan elektronlar ardında artı yüklü verici iyon bırakırken, p-türü bölümünden ayrılan deşikler eksi yüklü akseptör iyonu bırakır. Bu yüklü iyonlar hareket edemezler ve oluşan bu durağan iyonlar, eklem bölgesinde artı yüklü iyondan eksi yüklü iyona doğru bir elektrik alan oluştururlar. N türü yarı-iletkende Fermi düzeyi iletim bandına yakinken, p-türü yarı-iletkende değerlik bandına yakındır. P-n eklemi oluşturulduğunda, denge durumunda Fermi düzeyi sabit kalacağından eklem bölgesinde bant bükülmesi, yapısal bir elektrik alan (E yapısal) oluşur. Bant bükülmesinin olduğu eklem bölgesine, “geçiş bölgesi” ya da “yükten arındırılmış bölge” de denilir. Yükten arındırılmış bölgede oluşan yapısal elektrik alan, elektrik alan yönünde bir sürüklenme akımı yaratır ve yüklü taşıyıcıların zıt yönde hareketine neden olur. Deşikler elektrik alan yönünde hareket ederken elektronlar elektrik alanın zıt yönünde hareket ederler. Denge durumunda p-n eklemde oluşan net akım sıfırdır. Elektron ve deşikler için sürüklenme akımı ile difüzyon akımı zıt yönlüdür. Bir p-n eklemine ışık düşürüldüğünde, fotonun soğurulmasından sonra oluşan elektron-deşik çiftleri eklem bölgesinde üretilir. Eklem içinde oluşan elektrik alan n türü bölgeden p-türü bölgeye doğru olduğundan,

elektrik alan elektronları n-türü bölgeye deşikleri de p-türü bölgeye sürükler. Eklem bölgesinden sürüklenen taşıyıcılar, vardıkları bölgelerde özellikle eklem kenarlarında, çoğunluk taşıyıcılarının yoğunluklarını artırırlar ve eklem iki yanında gerilim farkı oluşur, ya da dış devrede akım gözlenir. Bu akım eklem bölgesinde üretilen elektron-deşik çiftlerinin sayısı ile doğru orantılıdır. Foto-akımı arttırmak için eklem boyunca daha fazla sayıda foton soğurmalıdır.



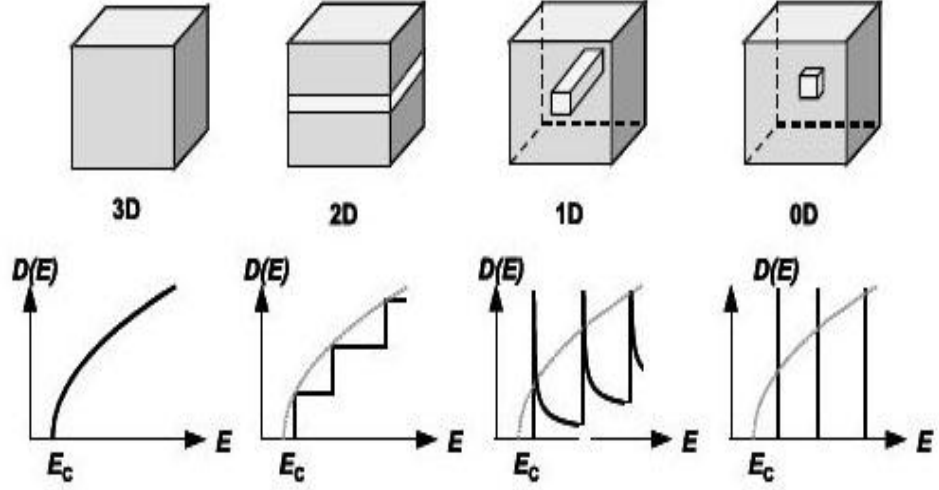
Şekil 1.1. Fotovoltaik pil a) pilin yapısı b) elektrik üretimi

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

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

Si ve Ge yapıların daha fazla ilgi çekmesi taşıyıcı dalga fonksiyonu üzerindeki hapis etkisindedir. Bu etki nano parçacığın çapı eksiton (elektron – deşik çifti) Bohr yarıçapından daha az olduğunda fark edilir olduğu öngörülür. Yarıiletken nanokristaller küçük boyutlu kuantum noktalarıdır. Bir atomda olduğu gibi, nanokristallerdeki enerji seviyeleri de elektronların hapsine bağlı olarak kuantize olmuştur [4]. Nanokristaller içindeki elektron ve deşik (hole) enerji seviyeleri kuantum noktasının çapıyla orantılıdır: Nanokristaller ne kadar küçük olursa enerji seviyeleri arasındaki fark da o kadar büyük olur. Bütün optiksel ve elektronik özellikler elektron seviyelerinin enerjilerine ve yoğunluğuna bağlı olduğu için, bu küçük yapıların boyutlarıyla oynayarak bu özellikler değiştirilebilir [5].

Bir yarıiletken aygıtın boyutları eksitonik Bohr yarıçapına yaklaştığında kuantum hapis etkisi elektronik ve optik işlemlere hükmetmeye başlar [6]. Bir boyuta kuantum hapis etkisi ince film yapıları kuantum teli gibi biçimlendirir üç boyuta hapis etkisiyle yönetilen yapılarda kuantum noktalarıdır.



Şekil 1.2. Elektron ve deşiklerin farklı boyutlardaki hali. $d = 1, 2, 3$, için durumların yoğunluğu $\rho(E) \propto E^{d/2-1}$ formülüyle ifade edilir(7). Durum yoğunluğu: (a) hacimli, (b) kuantum kuyusu, (c) kuantum çizgisi, (d) kuantum noktası.

1.6. SiN_x Matris İçerisinde Oluşturulan Yarıiletken Nanokristaller

Silisyum nitrat yapı silisyum oksit ile karşılaştırıldığında silisyum nitratın daha kararlı bir yalıtkan tabaka olduğu karşımıza çıkmaktadır. Bu yüzden güçlü elektrik alan altında ve yüksek sıcaklıklarda da çalışabilmektedir [8]. Bugüne kadar silisyum nitrat üzerine birçok çalışmalar yapılmış olup, bununla birlikte Son zamanlarda yapılan çalışmalar Si₃N₄ içerisine eklenen Si nano-yapıların elektriksel ve optiksel özelliklerinin Si tabanlı gözenekli Si ya da Si nanoyapılar içeren SiO₂ matrisinden daha verimli olduğunu ortaya çıkarmıştır [9]. Silisyum nitrat yapıların, elektronlar ve deşikler için daha düşük bariyer yüksekliğine sahip olmalarından dolayı alternatif yalıtkan olarak SiO₂ yerine kullanılabilir. Amorf Silisyum nitratın elektronik yapısı Robertson Ren ve Ching tarafından Karcher' in fotoyayım spektrumu kullanılarak hesaplanmıştır. Bu çalışmalar sonunda Robertson ve Powel silisyum nitratın kusur seviyeleri için silisyum ve azotun kopuk bağlarını içeren bir model öne sürmüşlerdir. Bu modele göre, bant aralığının ortasına yakın düzeylerde bulunan silisyumun kopuk bağları MNOS aygıtlarda yük depolama merkezleri olarak TFT lerde ise tuzak seviyelerinde dielektrik kapı olarak kullanılmaktadır.

Çizelge 1.1. SiO₂ ve Si₃N₄ bileşiklerinin oda sıcaklığındaki bazı özellikleri [10].

özellikler	SiO ₂	Si ₃ N ₄
Yapı	Amorf	Amorf
Yoğunluk (g/cm ³)	2.2	3.1
Kırılma İndeksi	1.46	2.05
Dielektrik(yalıtkanlık) Sabiti	3.9	7.5
Isısal iletkenlik (W/cm-K)	0.014	-
Morötesi (UV) yutulma bantı (µm)	9.3	11.5 –12.0
300 K deki Enerji Aralığı (eV)	9	Yaklaşık. 5.0
Hidroflorik asite(HF) karşı yenme hızı (Å/dk)	1000	5 – 10

Amorf silisyum oksit ve silisyum nitrat mikro-elektronik dünyasının iki önemli yalıtkanı olarak kullanılmaktadır. Ancak bugüne kadar baskın olarak amorf silisyum üstünlüğünü sürdürmüştür, bununla birlikte bugün, amorf silisyumun azalan boyutlarla birlikte ortaya çıkan bazı zayıflıkları (düşük güvenilirlik) ile yeni alternatif yalıtkan malzemelere olan ihtiyaç git-gide artmaya başlamakla beraber bu konuda yapılan çalışmalar hızla devam etmektedir. Bu çalışmalar, gelecekte amorf silisyumun yerini silisyum nitrat ve silisyum oksinitrat matrislerinin kullanılacağını göstermektedir.

Yüksek yalıtkanlık sabitine sahip materyaller geçit oksit kalınlığının 1.5 – 2.0 nm indirilebilmesi ve geleceğin yüksek bellek uygulamaları için gereklidir. Amorf Silisyum Nitratın hafıza etkisi 1968 yılında keşfedilmiş ve aynı yıl mikroelektronik teknolojilerinde kullanılmaya başlanmıştır. a-Si₃N₄, elektron ve hole tuzaklama becerisinden dolayı kişisel bilgisayarlarda hafıza uygulamaların ana elementi olan oksit-nitrat-oksit (ONO) yapılarında 10 yılı aşkın sürelerde hafıza etkisi göstermektedir. Bu yapılar Si₃N₄' ın a-SiO₂' e karşı elektron hapsinde çok daha güvenilir olması sebebiyle kullanılmaktadır.

Gelişen teknoloji ile birlikte elektronik cihazlara olan ilginin artması ve gereksinimi ile birlikte, devre elemanlarının boyutlarının azaltılması gereği gün geçtikçe zorunlu hale gelmiştir. Var olan yapıların limitleri düşünüldüğünde bugün bu devrelerinin üzerindeki geçit oksit kalınlığının 1 nm 'den daha az bir kalınlığa erişebilmesi ile mümkün olabilecek gibi görünmektedir. Bununla birlikte 1 nm altında oluşan kaçak akımın büyüklüğü dielektrik içerisinde oluşacak olan direkt elektron tünellemesi sebebiyle kabul edilemez bir büyüklüğe ulaşmış olacaktır. Denge geçit oksit kalınlığının, 1 nanometrenin altına indirebilmenin bir yolu ise yüksek dielektrik sabitine sahip malzemeler kullanmaktır, böylece kaçak akım diğerlerine nazaran indirgenmiş bir büyüklüğe erişmiş olacaktır. $Si_xN_yH_z$ bu konunun çözümü olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Bu tez ile birlikte, PECVD tekniği ile büyütülmüş, silisyum nitrat matris içerisindeki silikon nanokristallerin teknolojik anlamda umut verici etkilerinden dolayı farklı boyutlara sahip Si yarıiletken yapıların nasıl oluşturulduğu boyutlarını ve yapısal özelliklerini belirleyen kritik faktörlerin değişiminin nanokristal yapılar üzerine olan etkileri anlatılacaktır. Yapılan bu çalışmaların geleceğin nano boyuttaki cihazlarına ışık tutacak nitelikte olması umut edilmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1.GİRİŞ

Teknolojik alanda yaygın olarak kullanılan Si yarı iletkeni IV grup elementidir. Bu yarı iletken kullanılarak farklı matrisler içerisinde kuantum noktaları oluşturulur. Farklı yapıların oluşturulmasında değişik yöntemler kullanılır. Bu yöntemlerden bazıları lazer adımlı aşındırma, kıvılcım, iyon ekme, kimyasal depolama (CVD), sol-gel ve PECVD tekniğidir. Bu teknikler ince film uygulamalarında yaygın kullanım alanına sahiptir. Bu nano yapılar üzerine yapılan optik çalışmalarda daha küçük boyutlarda kuantum hapis etkisi ile birlikte beklenildiği üzere görünür bölge fotoluminesans üzerine yoğunlaştırılmıştır. Kuantum hapis etkisinin bir etkisi olarak Si nanokristallerden görünür bölgede, ayarlanabilir bir dalga boyu aralığında ışımaya elde edilebilmektedir.

2.2. Nanokristal Oluşum Teorileri

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

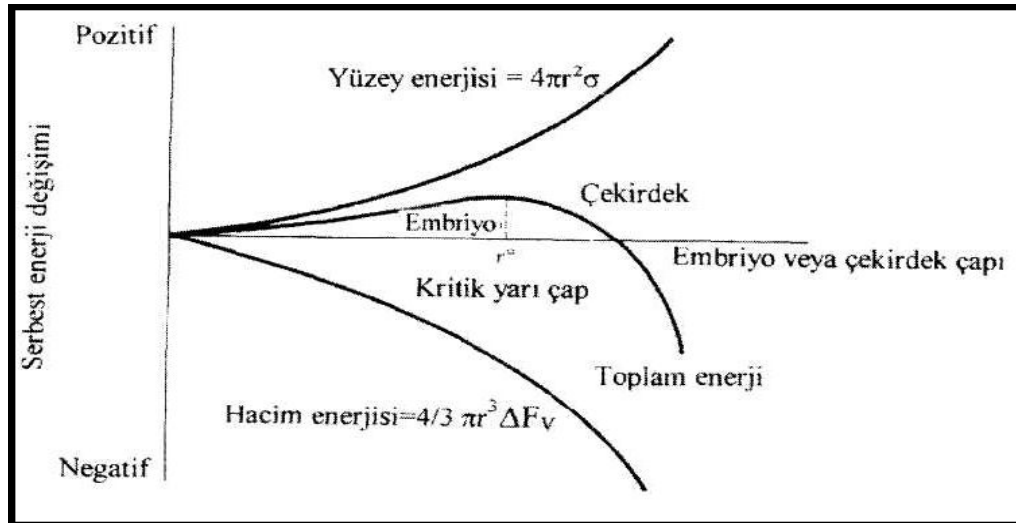
2.2.1. Klasik Çekirdeklenme (Nucleation) Teorisi

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

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

$$\Delta F = 4/3 \pi r^3 \Delta F_v + 4 \pi r^2 \sigma \quad (2.1)$$

Olarak tanımlanır. Burada $4/3 \pi r^3$, yarıçapı r uzunluğunda olan küresel nanokristalin hacmidir. $4 \pi r^2$ küresel nanokristalin yüzey alanıdır, σ serbest yüzey enerjisi ve F_v negatif değişen hacim serbest enerjisidir.



Şekil 2.1. Sistemin toplam serbest enerjisinin nanokristalin yarıçapına bağlı değişimi.

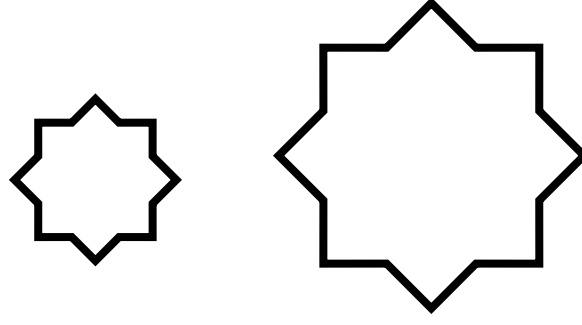
Serbest enerjideki değişiklik, nanokristalin boyutuna bağlıdır. Nanokristal çok küçükse, nanokristalin daha fazla büyümesi serbest enerjinin yükselmesine neden olabilecektir. Eğer, nanokristal kritik çekirdek yarıçapından (r^*) büyükse, nanokristalin boyutu arttığında toplam enerji azalır. Oluşan katı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

$$r^* = - 2 \sigma / \Delta F_v \quad (2.2)$$

olarak bulunabilir. Çekirdeklenme, ancak yeterli sayıdaki atom kendiliğinden katı üretmek için kümeleştiğinde ve bu katının çapı kritik çaptan büyük olduğunda oluşur. Bu durumda, kritik yarıçap, toplam serbest enerji değişim eğrisi üzerinde maksimum noktaya karşılık gelir.

2.2.2. Ostwald Topaklanması

Bu olay büyük kristallerin küçük kristallere oranla enerjik olarak daha fazla tercih edildiğini dile getiren bir olaydır. Küçük parçacıkların daha kolay çekirdek oluşturabileceği düşünöldüğü için küçük kristalin oluşumu kinetik olarak tercih edilirken, büyük kristaller termodinamik olarak tercih edilirler. Bu nedenle kinetik olarak, birçok küçük kristalin oluşumu daha kolay gözükmemtedir. Küçük kristallerin yüzey alanının hacmine oranı Şekil 2.2 den de göröleceği gibi büyüklerinkine göre daha büyüktür. Yüzeydeki moleküller, içerdekilere olanla enerji bakımından daha az kararlıdır. Büyük kristaller, daha büyük hacim yüzey alanı oranıyla daha düşük bir enerji seviyesine sahiptirler. Küçük kristaller sahip oldukları enerjilerini azaltmak isteyeceklerdir. Böylece, küçük kristaller büyük kristallere dönüşerek (büyük kristaller tarafından yutulularak) daha düşük bir enerji seviyesine ulaşacaklardır. Bu olayda Ostwald Topaklanması olarak adlandırılmaktadır.



Sekil 2.2. Küçük kristallerin yüzey alanının hacmine oranı büyüklerinkine göre daha fazladır.

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

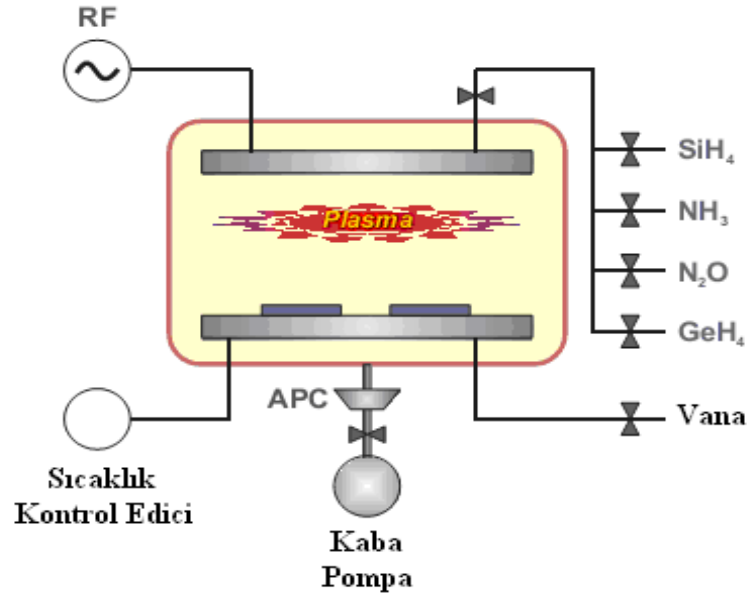
2.3. Plazma İle Güçlendirilmiş Kimyasal Buharlaştırma Sistemi (PECVD)

Plazma ile güçlendirilmiş kimyasal buharlaştırma yolu ile depolama tekniği (PECVD), kimyasal buhar depolama tekniğinden (CVD) birkaç artısı ile öne çıkar. Bunlardan bir tanesi CVD tekniğinde büyütme sıcaklığı 700–900°C arasında değişirken PECVD büyütme sıcaklığı daha düşük sıcaklıklarda, 150 – 350°C arasında kullanılabilir. Plazma oluşumu ile birlikte, CVD tekniğindeki yüksek sıcaklıklarda çalışma gereksinimini ortalama olarak düşük sıcaklıklarda sağlayabilmektedir. Yüksek büyütme sıcaklıkları altında IC uygulamalarda bazı malzemeler arasında oluşabilecek difüzyonlar ve benzer sorunların en aza indirgenmesi sağlanmış olacaktır. Plazma biriktirme sistemi ana hatlarıyla, içerisinde

plazmanın elde edildiği reaktör, birbirine paralel disk şeklinde iki elektrot, gazların bileşenlerine ayrılması için radyo frekanslı gerilim uygulayan RF jeneratörü, reaktöre kontrollü bir şekilde gaz akışını sağlayan: iğne vana, akış ölçer ve düzenleyicilerin olduğu gaz girişleri ile çıkıştaki mekanik vakum pompasından oluşmaktadır. Paralel iki elektrot arasında doğru akım (DC) uygulanarak elektrik alanın katkısıyla elektrotlar arasında bir kaç pF değerinde bir kapasitans oluşur ve RF sinyali buraya uygulanır. Gazlar anot-katot arasına gönderilerek plazmanın sadece bu iki elektrot arasında oluşması sağlanmaktadır. Bu plazma oluşması istenilen kaplamanın cinsine göre ortamda bulunan SiH₄, NH₃, N₂ gibi gerekli bulunan gazları bileşenlerine ayırır ve alttaş üzerinde ince bir film tabakası halinde kaplanmasını sağlar.

Çizelge 2.1.Plazma ile güçlendirilmiş kimyasal buharlaştırma reaksiyonları.

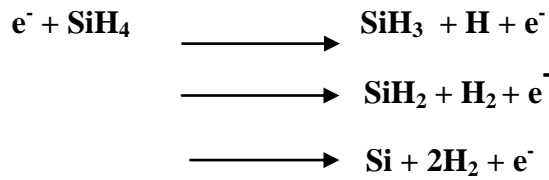
Elektron nötür	
Uyarma	$e^- + A \rightarrow A^* + e^-$
Ayrışma	$e^- + AB \rightarrow A + B + e^-$
Elektron bağlanma	$e^- + A \rightarrow A^+ + 2e^-$
Ayırarak bağlanma	$e^- + AB \rightarrow A^+ + B + 2e^-$
Elektron iyon	
Yeniden birleştirme	$e^- + A^+ \rightarrow A$
Ayırarak yeniden birleştirme	$e^- +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



Şekil 2.3. PECVD şeması. Paralel düzlemlı PECVD reaktörü.

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

Çizelge 2.2. SiH₄ gazının bileşenlerine ayrılmasının gösterimi.



Eğer büyütme sırasındaki ortam basıncı 0.1 Torr civarında ise elektronların ve moleküllerin alabilecekleri ortalama serbest yol artacağından çarpışmaların sayısı azalacaktır. Bu azalma gaz moleküllerin iyonizasyon oranının da azalmasını yol açacaktır. Diğer bir taraftan basınç 5 Torr ya da daha fazla seçilirse moleküllerin çarpışma oranları artacak ve plazma yeniden kararsız bir değişime maruz kalacaktır. İki olası durumda da büyütülecek tabakaların kalitesi, pürüzlülüğü istenilen kalınlık ya da düzene sahip olmayacaktır. Bununla birlikte literatürde oluşturma sırasında ortamda bulunan basınç değiştirilerek belirli limitler içerisinde oluşturulan filmler içerisindeki nanokristal yapıların üzerinde oluşan farklı etkiler ile ilgili çalışmalar bulmak mümkün olmaktadır. Plazma elektronların, iyonların radikallerin (çiftlenmemiş elektronlu atom veya moleküller) birbirleri arasında etkileşmeleri sağlamak açısından kullanılan etkili bir kimyasal ortamdır. Özellikle 1970 'lerden sonra, RF yardımı ile plazma oluşturma sıklıkla kullanılmaya başlanmış olup, bu yöntemle yüksek teknoloji gereksinimi duyulan özellikle büyük boyutlu elektronik devrelerde, ince film üretimi ve inceltme yöntemlerinde çoğunlukla kullanılmaktadır. RF, diğer plazma türlerinden büyük boyutlarda uygulanabilir olması sebebiyle öne çıkmaktadır.

Çizelge 2.3. PECVD reaktantları ve ürünler ile büyütme sıcaklıkları ve hızları.

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

2.4. Numune Hazırlama Teknikleri

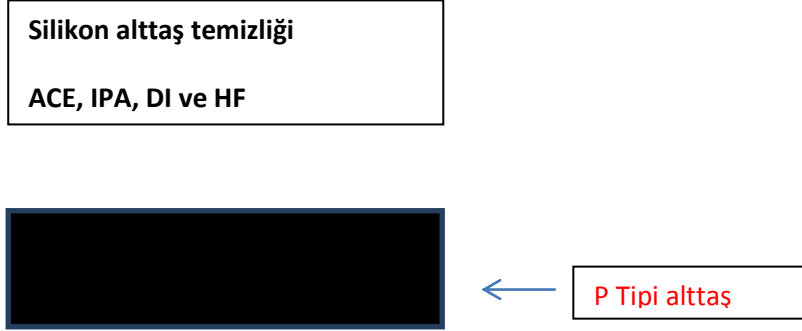
Büyütülen silikon nitrat ince filmler için p tipi, 1-10 ohm-cm, (100) yönelimine sahip silikon alttaş seçilmiştir. Silikon alttaş ilk önce sırasıyla aseton, izopropanol alkol ve saflaştırılmış suda 5' er dakika bekletilmiştir. Daha sonra %5 seyreltilmiş Hidroflorik aside konarak, alttaş üzerindeki oksit tabakasından arındırılmıştır. Kuartz için izopronal alkol ve distile işlemleri aynen uygulanmıştır. Temizleme işlemlerinden sonra silikon alttaş ve kuartz PECVD çemberine yerleştirilmiştir. Büyütme işleminden sonra örnekler 2 milibar azot altında yüksek sıcaklık fırınında 1 saat tavlansmıştır. Gaz Kaynakları, H₂ içerisinde %2 seyreltilmiş silan gazı (SiH₄) ve amonyak gazı (NH₃) saftır. Büyütme parametreleri aşağıdaki çizelgede gösterilmiştir.

Çizelge 2.4. Büyütülen örneklerin farklı gaz akış parametreleri.

Örnek adı	SiH ₄ (silan)	NH ₃ (amonyak)	R=NH ₃ /SiH ₄
N1	300 sccm	2 sccm	0.33
N2	300 sccm	4 sccm	0.66
N3	300 sccm	6 sccm	1
N4	300 sccm	8 sccm	1.33
N5	300 sccm	12 sccm	2

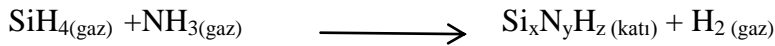
Amonyak gazının, silan gazına akış oranı R sabiti olarak bilinir [11]. Bu sabit sitokiyometrik yapı ile zengin-silikon yapıyı ayıran kritik bir değerdir [12]. R=1.33 ün altında kalan değerler zengin-silikon yapı, R=1.33 sabitinden büyük değerler ise sitokiyometrik yapı oluşturur. Zengin-silikon yapı, matris içerisi silisyum atomları bakımından oldukça fazla demektir. Bu yüzden R değerinin altında ve üstündeki formları inceleyebilmek için farklı gaz akış oranlarında toplam 5 adet örnek

üretlmifltir. Tm rnekler 1 torr basmç altında, 250 °C alttaş sıcaklığında 10 watt da 15 dakika süreyle büyütölmüştür. Daha sonra büyütölen rnekler; 500, 600, 700, 800 ve 900 °C' de 2 milibar sabit azot akışı altında yüksek sıcaklık fırınında 1 saat süreyle fırınlanmıştır.



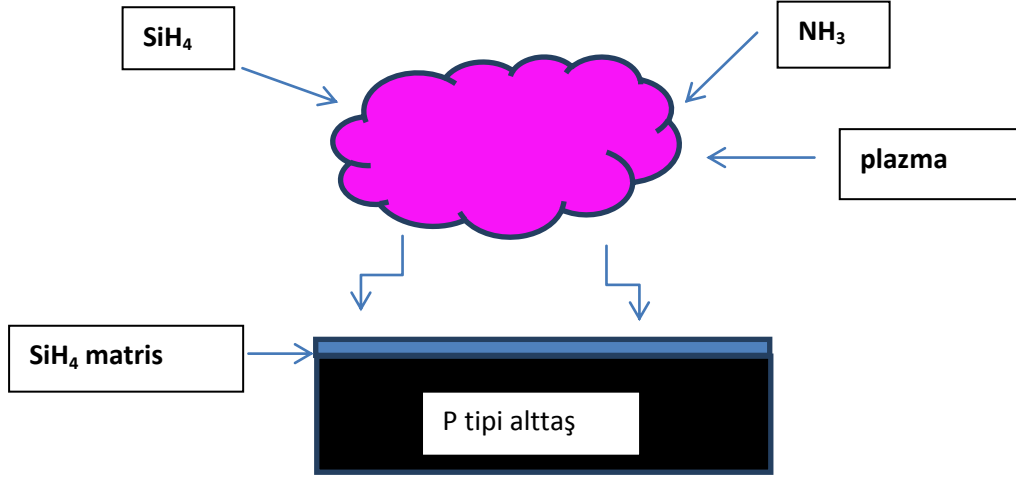
şekil 2.4. Temsili alttaş rneği.

Amorf silikon nitrat filmler ($a\text{-SiN}_x$), NH_3/SiH_4 veya N_2/SiH_4 gaz akış oranları değiştirilerek hazırlanabilir. Hazırlanan filmlerin atomik kontrasyonu, büyütme yöntemine, sıcaklığına, SiH_4 , NH_3 veya N_2 gazlarının akış oranına ve kullanılan sistemin RF gücüne bağlıdır. Silikon nitrat ve amonyak gazının kimyasal reaksiyonu aşağıdaki reaksiyonda gösterilmiştir. $\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$ (katı) yapısı alttaş üzerini ince film kaplarken, H_2 (gaz) molekülleri PECVD deki vakum ile ortamdaki uzaklaştırılır.

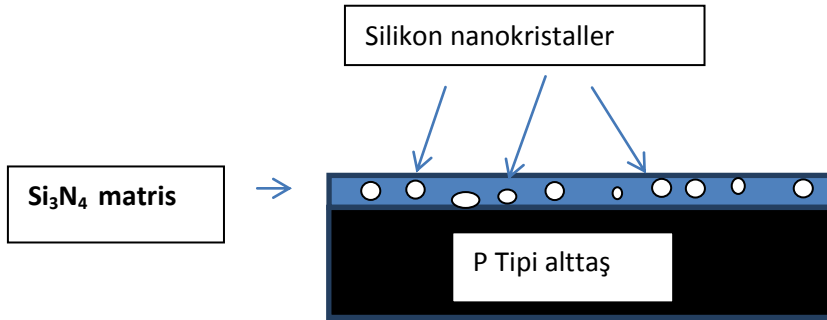


Silisyum nitrat yapı üretmek için en çok kullanılan 2 method vardır. Bunlar; LPCVD ve PECVD yöntemleridir. Geçit yalıtkanı yada maske olarak kullanılan filmler 700-800 °C sıcaklıklarda LPCVD reaktöründe oluşturulurken, pasivasyon amacıyla kullanılacak filmler, alüminyum gibi düşük erime sıcaklığına sahip metalleri etkilememesi için PECVD reaktörlerde depolamaktadır.

PECVD de BÜYÜTME



Fırınlama işleminden sonra;



Şekil 2.5. PECVD büyüme ve nanokristal oluşumu temsili gösterimi.

2.5. SPEKTROSKOPİ YÖNTEMLERİ

XIX. yüzyılın ortalarına doğru spektroskopî araçlarının geliştirilmesi ile birlikte atomların ışığı sadece belli dalga boylarında yaydıkları ve yuttukları gözlemlenmiştir. Bu durum elektronların sadece izinli enerji durumlarında bulunabileceği olgusunun oluşmaya başlaması ile sonuçlandırılmıştır, şu anda bu olgu kuantizasyon olarak bilinmektedir. Bu ve buna benzer bilgilere erişebilmek ancak ışığın içerdiği nitel bilgilerin kantitatif yöntemle kullanılarak belirlenmesi sonucu ile mümkündür.

Spektroskopik yöntemler malzemelerin optik karakterizasyon çalışmalarında ışığın içerisinde barındırdığı bilgileri değerlendirmek açısından nitel özelliklere sahiptirler. Işık demetleri; katı, sıvı, gaz veya saydam ortamlardan geçirilirse, çok büyük bir kısmı doğrudan geçmekle beraber, küçük bir kesri ortam tarafından saçılmaya uğratılır. Başlangıçta her doğrultuda saçılan bu ışığın, ışık kaynağının tayfi ile tamamen aynı karakterde olduğu düşünülmüş olmasına rağmen 1871 yılında Rayleigh gözlenen 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 teorik olarak ortaya konulmuştur. 1928 yılında ise C.V.Raman; saçılan ışığın soğurma tayfinda, Rayleigh çizgilerinin iki tarafında ve yakın frekanslarda fakat çok daha zayıf şiddetle çizgi bileşenlerinin olduğunu göstermiş ve bu olayı moleküllerin iç serbestlik derecelerinin varlığı ile açıklamasıyla birlikte Nobel Fizik Ödülü'nü kazanmıştır.

Bütün maddeler, üzerlerine gönderilen ışınmaları, yalnız kendileri için karakteristik, belirli dalga boylarındaki fotonları soğurmak ve bir kısmını da saçılmaya uğratmak suretiyle zayıflatırlar. Atmosfer içinden geçen güneş ışınları, buradaki gaz molekülleri ve toz parçacıkları tarafından saçılmaya uğratılır. Atmosfere yaklaşık olarak dik olarak giren güneş ışınları; önlerine çıkan molekül veya tanecik sayısının bağıl olarak daha az sayıya olduğundan, mor ve mavi renkteki dalga boylu bileşenleri daha az saçılmaya uğrar. Bunun sonucu olarak daha az sayıya olduğundan, mor ve mavi renkteki küçük dalga boylu bileşenleri daha az saçılmaya uğrar. Bu yüzden güneş parlak beyaz ve sarı renkte görülür. Buna karşın, gün batımına yakın;

atmosfere çok daha eğik açılar altında giren ve buradaki yolları uzadığı için daha da fazla saçılmaya maruz kalan güneş ışını bileşenleri içinde en fazla saçılmaya uğrayanları yine mavi ve mor renkli bileşenlerdir. Gün batımında güneşin turuncu-kırmızı renkte görülmesi, işte bu kısa dalga boylu bileşenlerin ortadan kalkması nedeni ile oluşmaktadır. Bu türden saçılma olayları Rayleigh türü saçılmalardır.

Raman ve Fotoluminesans spektroskopisi teknikleri birlikte kullanıldıklarında, malzemenin dalga boyunun bir fonksiyonu olarak optik geçirgenlikleri, içerisinde bulunan kristal yapıların yoğunluğu ve çeşitliliği hakkında detaylı bilgileri sunmaları ile birlikte tamamlayıcı teknikler olarak kullanılabilirler.

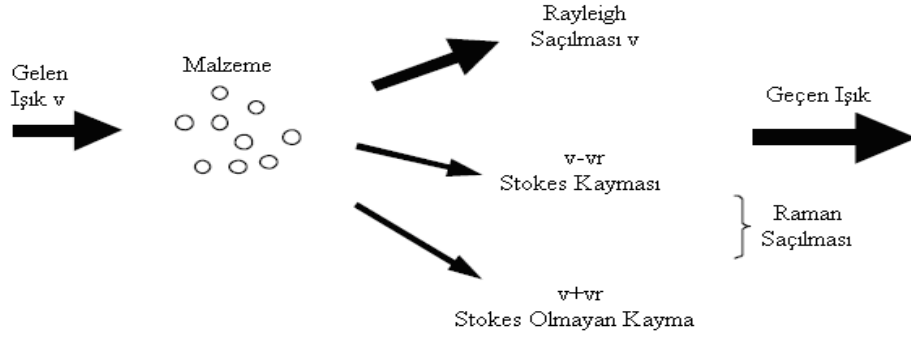
2.5.1. Raman Spektroskopisi

Nanokristallerin gözlemlenmesi, nanometrik boyutlardaki parçacıkların ölçümündeki zorluklar sebebiyle önemli bir konudur. Geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) gibi gözlem teknikleri, detaylı bir gözlem için, yüksek çözünürlük kapasitesine sahip olmaları gerekir. Yaygın bir karakterizasyon tekniği 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

İlk olarak 1927 yılında Sir C.V. Raman tarafından organik bileşenleri ve çözeltileri tanımlamak için tasarlanmış olup, bu teknik ile ölçümler, malzemeye zarar vermeden yapılabilmektedir. Raman spektroskopisi tekniği maddelerin kendilerine özel titreşimlerinin tespiti yolu ile malzeme karakterizasyon tekniği olarak kullanılmaktadır. 1970 'lerden bu yana ise yarıiletken çalışmalarında sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır.

Monokromatik bir ışık demeti malzeme üzerine gönderildiği zaman malzeme üzerinde meydana gelen saçılmaların çoğunluğu fotonların elastik olarak saçılması beklendiğinden elastik olarak gerçekleşmektedir, elastik saçılmalarda atomlar ve moleküller arasında bir enerji değişimi olmaz dolayısıyla da gönderdiğimiz ışık aynı

dalga boyunda saçılır. Bununla birlikte bazı durumlarda bu saçılmalara çok daha zayıf şiddetlerde (gelen ışık $\propto 10^{-5}$) 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.



Şekil 2.6. Raman saçılması için şematik gösterim.

Çizelge 2.5. Raman saçılmaları için Stokes, Rayleigh ve Stokes olmayan Saçılmaları için enerji seviyeleri ve oluşan etkileşmelerin gösterimi.

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

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

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

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

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

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

- Farklı seçim kuraları kullanılarak tamamlayıcı bilgilere sahip olunabilir.
- Kolaylıkla uygulanabilir
- Özellikle bir örnek hazırlama metodu bulunmaması
- Büyük bir çalışma bölgesine sahip olması nedeniyle birçok materyallerin deneyleri aynı düzenek üzerinden yapılabilmektedir.
- Düşük sinyal şiddeti ($10^{-8} \times I_0$)
- Örneğin bazı durumlarda ışınması / kirliliklerin spektruma katılması veya spektrumu engellemesi

2.5.2. Raman Şiddeti

Raman bant şiddeti Placzek tarafından teorik olarak sunulmuştur. Bu teori de şiddet aşağıdaki formül ile belirlenmektedir.

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

Formülden de anlaşılacağı üzere Raman şiddeti şu parametrelere bağlıdır:

1. v_0 : Kullanılan lazerin dalga boyu, büyük dalga boyları düşük şiddette kısa dalga boyları ise yüksek ışınım şiddeti sonucunu doğurmaktadır. Yine de bazı deney düzeneklerinde ölçümü yapılan örneklerle de bağımlı kalmak üzere lüminesans etkisini en aza indirebilmek için yüksek dalga boyları tercih edilebilmektedir.
2. N : Raman aktif malzemelerin lazer ışını tarafından aydınlatıldığı bölge miktarını göstermektedir.
3. I_0 : Kullanılan lazer gücü, teorik olarak eğer lazer şiddeti 50 mW yerine 100 mW kullanılacak olursa Raman şiddeti de iki katına çıkacaktır.
3. T : Sıcaklığı temsil etmektedir ve sıcaklıkla olan bağıntı Boltzmann denklemlerinden anlaşılabilir.
4. α : molekülünün kutuplanabilirliği. Önemli bir etkide malzemenin polarizasyona olan bağlılığıdır.

2.5.3. Raman Seçim Kuralları

Seçim kuralları ile bir molekülün simetrisinden yararlanılarak sahip olduğu polarizasyon titreşim frekansına yani Raman modlarının aktif olup olmayacağına karar verilebilir. Etkileşmeler sırasında elektronik temel seviyelerinde molekül ile foton arasında toplam açısal momentum korunmaktadır ancak sadece özel geçişlere izin verilmektedir. Polarizasyona bağımlı Raman spektrumlarında simetrik olmayan molekül titreşimleri yasaklandırılmıştır. Bu kural karşılıklı dışlama kuralı olarak da bilinmektedir. Eğer bir molekülün normal salınımlarda polarizabilitesi değişiyor ise salınımlar sırasındaki Raman aktif bant şiddeti I_{Raman} polarizabiliteye bağlı olduğundan bunu Raman aktif salınımlarından tespit edebiliriz:

$$I_{Raman} \propto \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0^2 \quad (2.2)$$

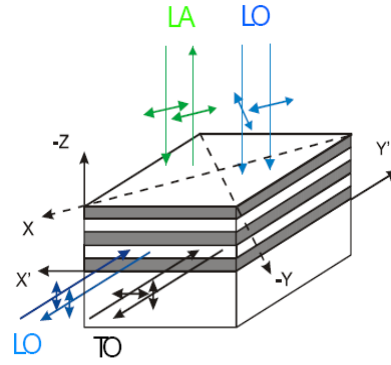
Raman spektroskopisinde hacimli yarıiletkenler seçim kurallarına, momentumun korunumu sebebiyle bağlı kalmaktadırlar. Raman seçim kuralları kullanılarak fonon frekanslarından malzeme hakkında elektron düzeylerinin enerjileri ve elektron fonon etkileşmeleri, taşıyıcı konsantrasyonu, kirlilik içerik kompozisyonu, kristal yapısı, kristal salınımları, sıcaklık ve mekanik zor tespiti yapılabilmektedir [13].

Saçılan ışığın şiddeti;

$$\Phi \approx \sigma(\nu_{ex}) \nu_{ex}^4 E_0 n_i e^{-E_i/k_B T} \quad (2.3)$$

Çizelge 2.6. Raman seçim kuralları için enine boyuna akustik ve optik fonon modları ve izin geometrilerin gösterimi.

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



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

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

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

$$m = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_{ex} t) \quad (2.5)$$

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

$$\alpha = \alpha_0 + (r - r_{eq}) \frac{\partial \alpha}{\partial r} \quad (2.6)$$

olarak verilmektedir, burada α_0 çekirdekler arası herhangi bir durumdaki denge şartlarında r mesafesinin kutuplanabilirliğini vermektedir. çekirdekteki ayrılma titreşim frekansına bağlı olarak değişir.:

$$r - r_{eq} = r_m \cos(2\pi\nu_v t) \quad (2.7)$$

Burada r_m maksimum çekirdek ayrılması denge pozisyonu ile ilişkilidir.

denklemini düzenleyecek olursak:

$$\alpha = \alpha_0 + r_m \cos(2\pi\nu_v t) \frac{\partial \alpha}{\partial r} \quad (2.8)$$

Dipol momentin etkisi yok sayılırsa:

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

Kosinüs fonksiyonun açılımı kullanılacak olursa:

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

$$m = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_{ex} t) + \left(\frac{E_0 r_m}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial r} (\cos(2\pi(\nu_{ex} - \nu_v)t) + \cos(2\pi(\nu_{ex} + \nu_v)t)) \right) \quad (2.10)$$

bulunacaktır. Bu formülde ilk terim uyarılma dalga boyu ile aynı frekansa sahip olması ile birlikte Rayleigh saçılmalarını temsil etmektedir. İkinci terim Stokes saçılmalarını üçüncü terim ise Stokes olmayan saçılmalarını temsil etmektedir. Formülden de görüleceği üzere Raman saçılmaları lazer frekansından bağımsızdır [14].

2.6. Fotolüminesans

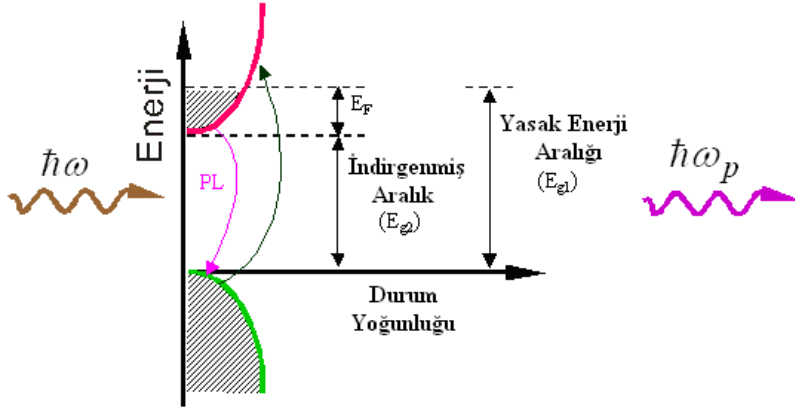
Fotolüminesans (FL) tekniği, genellikle yarıiletken optik geçişleri malzemedan salınan ışımının ölçülmesi yoluyla kullanılan optik ara yöntemler arasında yer almaktadır. Ayrıca optik soğurma yapan merkezlerin konsantrasyonları ile orantılı olarak geçen ışığın şiddetindeki değişimden belirlenen soğurma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

2.6.1. Işıma Mekanizmaları

Yarıiletken malzeme yasak enerji aralığından daha büyük enerjili bir lazer ile uyarılırsa yarıiletken içerisinde kararlı durumda bulunan elektronlar uyarılmış ve aktif hale getirilmiş olacaktır, elektronlar izin verilen üst enerji seviyelerine ilerlerken, değerlik bantı içerisinde yerlerine deşik (hole) oluştururlar. Uyarılmış enerji seviyelerinde bulunan elektronlar iletkenlik bantında uzun süre bulunmak istemeyip (10^{-8} sn) yeniden kararlı enerji seviyelerine döneceklerdir. Temel durum enerjilerine dönen elektronlar fazla enerjilerini ortama yarıiletken malzemenin dolaylı ya da dolaysız bant aralığına sahip olmasına göre değerşmekle birlikte fazla enerjilerini fotonlara (ışımali geçiş) ya da fononlara, örgü atomlarının salınımı (ışımsız geçiş) sağlayacak şekilde aktaracaklardır. Işımalı geçişlerde fotonun enerjisi izin verilen iki enerji seviyesi arasındaki bant enerjisi kadardır, yani fotonun enerjisi bize iki durum arasındaki enerji farkını belirtir. Işımanın şiddeti ve dalga boyu ise bize malzeme hakkında önemli bilgiler sağlayabilmektedir. Bununla birlikte ışımının kaynağı bazen ekzitonlardan kaynaklandığı gibi bu geçişlere bazen kusurlar da eşlik edebilmektedir. Yine ortamdaki ışığın şiddeti de işlemlerin ışımali ya da ışımsız olmasına göre değerşmektedir.

Elektron ve deşik çiftleri denge durumlarına madde içerisinde ki birçok değerşkene bağlı olmakla birlikte birçok farklı yol ile ulaşabilirler. Düşük sıcaklıklarda olası durum rekombinasyonun farklı durumları ile gerçekteşmektedir. Elektron ile deşiğin birleşimi ile serbest ekziton oluşur bu oluşuma Wannier-Mott ekzitonu adı

verilmektedir [15]. Bu ekzitonların karakteristik özellikleri yüksek hareket kabiliyetine ve düşük bağlanma enerjilerine sahip olmalarıdır. Serbest elektronlar örgü içerisinde rahatça ışımalı ya da ışımaz Rekombinasyon uğrayacakları zamana kadar ya da matris içerisindeki kusurlar ile karşılaşacakları zamana kadar dolaşabilmektedirler. Serbest elektronlar kusurlar ile karşılaştıklarında enerjilerinin bir kısmını (kirliliğin türüne bağlı olmak üzere) kaybetmektedirler veya kusur merkezlerinde ekzitonlar bağlı ekziton formuna dönüşebilmektedirler. Fotoluminesans uygulamalarından bazıları olarak bant aralığı tayini, kirlilik seviyesi ve kusur saptanması, Rekombinasyon mekanizması ve ya malzeme kalitesinin saptanması olarak gösterilebilir [16].



Şekil 2.7. Dolaysız bant aralığına sahip bir n-tipi yarıiletkenin bant yapısı ve lüminesansın Sistematik gösterimi

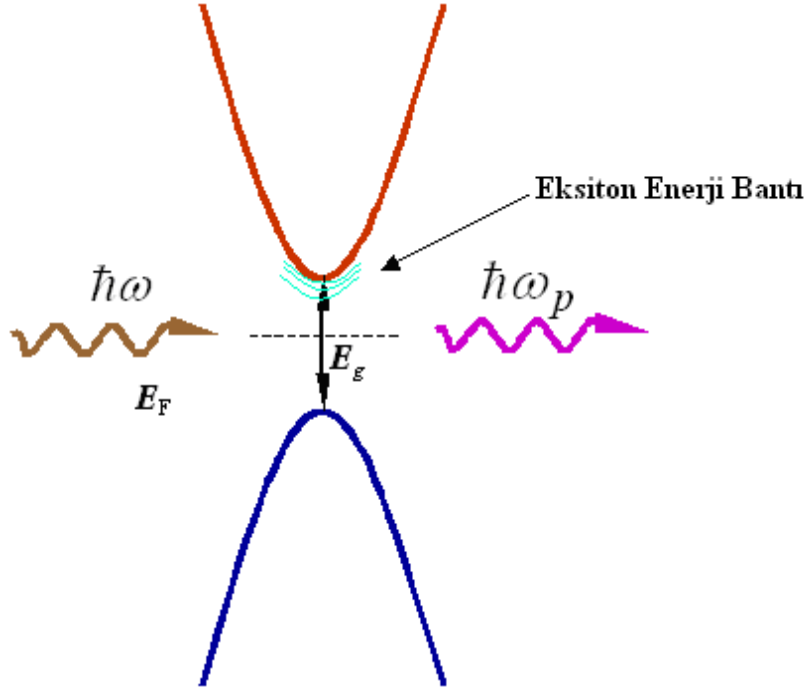
Eğer malzeme bant aralığından daha büyük bir enerjiye sahip bir ışın kaynağı ile optik olarak uyarılırsa, ortamda elektron-deşik (ekziton) çifti oluşur. Dolaysız bant aralığına sahip asal yarıiletkenlerde PL enerjisi;

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

Eğer fonon yardımı ile lüminesans gerçekleşiyor ise yani dolaylı bir bant aralığına sahip ise;

$$\hbar\omega = E_g \pm \hbar\Omega \quad (2.12)$$

olarak gösterilmektedir. Burada $\hbar\omega$ gelen fotonun enerjisi, E_g bant aralığı ve $\hbar\Omega$ yutulan ya da saçılan fononun enerjisini tanımlamaktadır.



Şekil 2.8. Eksitonik Etkinin Gösterimi

Dolaysız bant aralığına sahip yarıiletkenlerde Eksitonik etki genel olarak Denklem 2.13 ile verilmektedir.

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

Nanomalzemelerde ise FL dalga boyu, parçacık büyüklüğüne bağlı olarak değişmektedir.

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

Yine dolaylı bant aralığına sahip yarıiletkenler için nano-boyutlarda yazılır.

$$\hbar\omega = E_g - E_{ex} + \Delta E \pm \hbar\Omega \quad (2.15)$$

2.6.2. Asal Lüminesans

Şekil 2.7 'de kristalin kendisinden yayınlanan ve yalnızca kristalin kendi bant yapısına bağlı karakteristik iki ışımali geçişin şematik mekanizmaları verilmiştir. 1 numaralı geçişteki mekanizma iletkenlik bantındaki elektronların değerlik bantındaki boşluklarla ışımali geçişlere uğraması sonucu oluşmakta olup birçok yarıiletkende oda sıcaklığında görülen bu ışımaliğin şiddeti, düşük sıcaklıklarda iletkenlik bantının

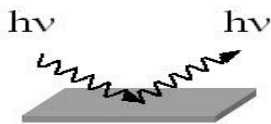
üstündeki serbest elektron yoğunluğunun azalmasından dolayı düşmektedir. Bu geçişler banttan banta geçişler olarak adlandırılmaktadır. 2 numaralı geçiş için ise dış uyarma ile oluşan serbest elektron ve boşlukların yasak enerji aralığında Coulomb etkileşmesi neticesinde birbirlerine bağlanması ile oluşur. Böyle elektron boşluk çiftleri serbest ekziton olarak adlandırılır. Toplam yük sıfır olduğundan serbest ekzitonların kristal yapıda iletkenliğe katkıları yoktur. Bu ekzitonların genellikle hayat süreleri çok kısa olup, bu kısa sürede birleşme neticesinde lüminesans piki oluşturulur.

2.6.3. Asal Olmayan Lüminesans

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

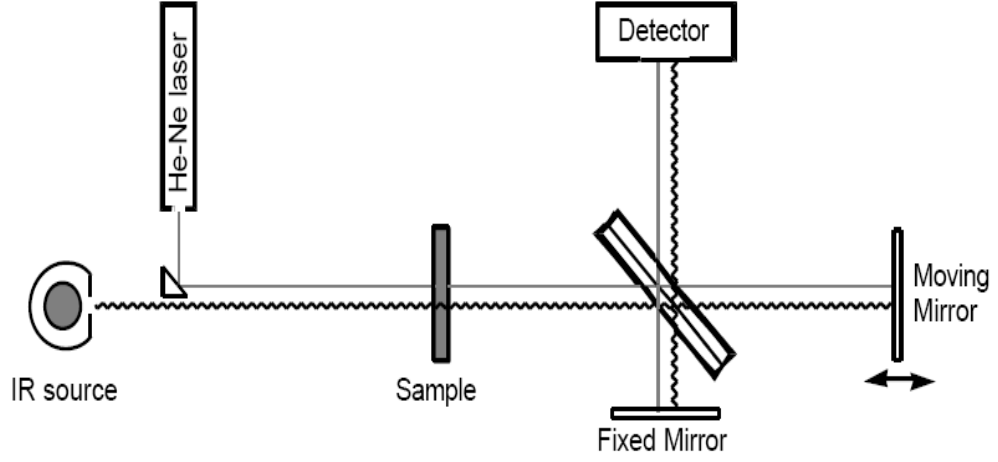
2.7. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)

Spektroskopik yöntemlerde ışımaya şiddeti, frekansın veya dalga boyunun bir fonksiyonu olarak alınırken FTIR' da zamanın bir fonksiyonu olarak alınır. Yani elde edilen spektrum zaman tabanlıdır. Işık kaynağından yayılan IR ışınması bir dalga boyu ayırıcısından geçmeden örnek ile etkileşir. Böylece cihazın spektrum tarama hızında çok büyük bir düşüş olur. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi; kızılötesi ışıkla, bağların titreşimi sayesinde moleküler türleri tespit eder. Titreşimler ışık enerjisinin bir kısmını absorbe eder ve frekansta giden ve gelen sinyal arasında farklılık yaratır. Frekans farkı ölçümü moleküler yapıyı belirlemeyi mümkün kılar.



Şekil 2.9. IR numune ile etkileşimi.

FTIR genellikle bir yüzeyin en üst kısmındaki birkaç mikronda kimyasal bağları ve moleküler yapıyı belirlemede kullanılır. Genellikle Kovalent bağlı organik maddelerin tespitinde kullanılır. 2500-25000 nm dalga boyu aralığında malzeme üzerine gönderilen kızılötesi (infrared) ışınların malzeme içerisindeki her bağın enerjisine göre belirli dalga boylarındaki ışığı absorbe etmesi yada geçirmesi ile malzemeyi karakterize eder. Mono kromatörler yardımıyla dalga boylarını seçerek ölçümün yapıldığı spektrofotometrelerde her hangi bir anda sadece seçilen dalga boyundaki spektroskopik bilgi toplanır. Bu dalga boyunun dışındaki bölgede bulunan bilgilerden ise o anda yararlanılamaz. Ancak dalga boyunun bir değerden bir değere değiştirilmesi ile yani dalga boyu taraması ile tüm dalga boylarındaki bilgiler çeşitli zamanlarda toplanır ve böylece frekans ölçekli absorpsiyon spektrumu elde edilir. Spektrofotometrelerde bazı özel yöntemler kullanılarak tüm frekanslardaki bilgileri aynı anda elde etmek mümkündür. Bu tür spektrofotometrelerde monokromatör kullanılmaz ve ışık kaynağından gelen tüm frekansların örnek ile aynı anda etkileşmesi sağlanır ve tüm frekansları kapsayan bu bilgilerin zamanla değişimi izlenir. Bir başka tanımla 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. Alette bulunan bir bilgisayarda ters fourier transformu adını alan bir matematiksel işlemle interferogram frekans ölçeğindeki bilgilere dönüştürülür. Böylece alışılan türdeki absorpsiyon spektrumu birçok kez elde etmek, bu bilgiyi belleğinde biriktirmek ve böylece toplam sinyalin elektronik gürültüden bağımsız bir şekilde ölçümünü sağlamaktır.



Şekil 2.10. FTIR şematik gösterimi.

Titreşim spektroskopisinin akademik ve endüstriyel araştırmalarda geniş uygulama alanları vardır. Örneğin molekül yapılarının açıklanmasında, karışım yapılarının incelenmesinde, molekül etkileşimlerinin anlaşılmasında, katı yüzeylerin nümerik değerlerinin hesaplanmasında kullanılır.

Uygulama alanları:

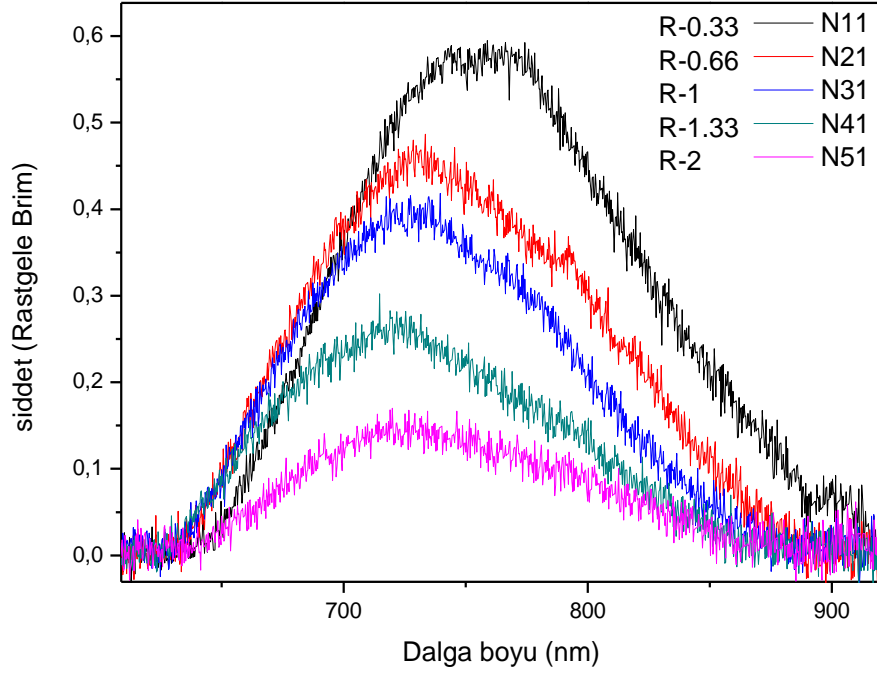
- ◆ Akademik ve tarımsal araştırmalar
- ◆ Mikrobiyoloji, ilaç geliştirme ve bakteriyoloji gibi yaşamla ilgili bilim dalları
- ◆ Mikro analiz
- ◆ Kağıt endüstrisi
- ◆ Polimerler
- ◆ Geridönüşüm endüstrisi
- ◆ Yüzey bilimi

3.ARAŞTIRMA BULGULARI VE SONUÇLAR

3.1.Fotolüminesans Sonuçları

Fotolüminesans için aldığımız ölçümlerde, Ned YAG 532 nm dalga boylu lazer kullanılmıştır. Kaynaktan çıkan ışın demeti farklı aynalarla yansıtılarak numune üzerine düşürülmüştür. Numuneden yansıyan elektromanyetik dalgalar CCD kamera yardımıyla toplanarak, yayımlanan ışımaya spektrumu incelenmiştir.

Büyütülen örneklerin, büyüme parametreleri çizelge 2.4'te verilmiştir. Aşağıdaki FL grafikleri, yapı içerisindeki silikon yoğunluğunun fazla olduğu durumdan silikon yoğunluğunun az olduğu duruma doğru, tavlanmamış (As-grown), 500 600 ve 800⁰C de fırınlanan örneklerin karşılaştırılmasını ve R=0.66 ve R=2 örneğinin farklı derecelerde sıcaklık değişimi ile tavlanarak fotolüminesans ışımaya piklerini vermektedir. Burada değişen R değeri ve sıcaklık değişimi ile nanokristal yapılar üzerindeki etkisi incelenmiştir. Fotolüminesans ışımaya yüksek dalga boylarına kayması yapı içerisindeki silikon atomlarının azot ve hidrojen bağlarından ayrılarak Si-Si bağları kurup, nanokristal çapının artırması demektir [17]. Işımanın şiddetinin artması da nanokristal sayısı ile ilgilidir [18].

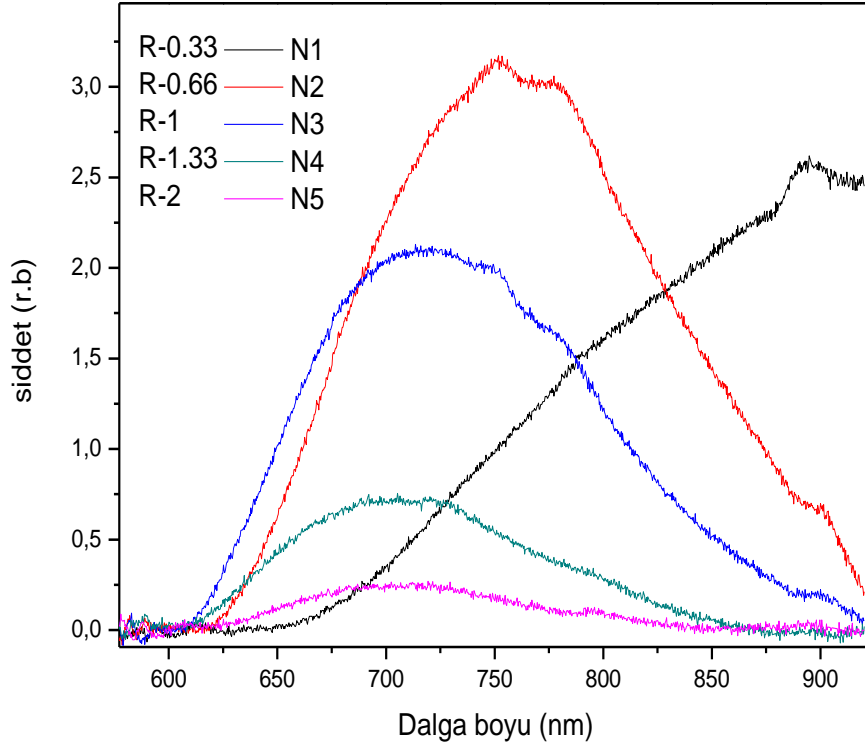


Şekil 3.1. Farklı parametrelerde büyütülen tavlannmamış örneklerin FL grafikleri

Amonyak gazının, silan gazına akış oranı 1.33 ün üstündeki değerlerde sitokometrik yapı, altındaki değerler ise zengin silikon yapı oluşturur. 1.33 değeri kritik R sabiti olarak bilinir. R değerinin altındaki ve üstündeki yapıları incelediğimiz de 1.33 ün altındaki matrislerde silikon nanokristal ışması gözlenirken, 1.33 ün üstündeki değerde literatürdeki bilgilere göre nanokristal ışması gözlenmez.

10 watt RF gücü, 1torr basınç ve 250 °C alttaş sıcaklığı her örnek için sabit tutulup, silan ve amonyak gaz akış oranları değiştirilerek silikon alttaş üzerinde büyütülen, tavlannmamış örneklerin Fotolüminesans ışma grafikleri görülmektedir. Fotolüminesans ışma piklerinin değişen gaz akış oranıyla pozisyonu incelenmiştir. 250 °C düşük alttaş sıcaklığında bile düşük şiddette silikon nanokristal ışması görülmüştür. Yapı içerisindeki silikon atom yoğunluğu, seyrek silikon yapıya göre daha fazla olması, daha büyük silikon nanokristal topakları oluşturmuş ve kuantum kısıtlama etkisiyle kırmızıya doğru bir kayma gözlemlenmiştir. Matris içerisinde silikon yoğunluğu azaldıkça daha küçük çapta silikon nanokristal topakları oluşmuş ve kuantum kısıtlama etkisiyle maviye kayma gözlemlenmiştir. Zengin silikon

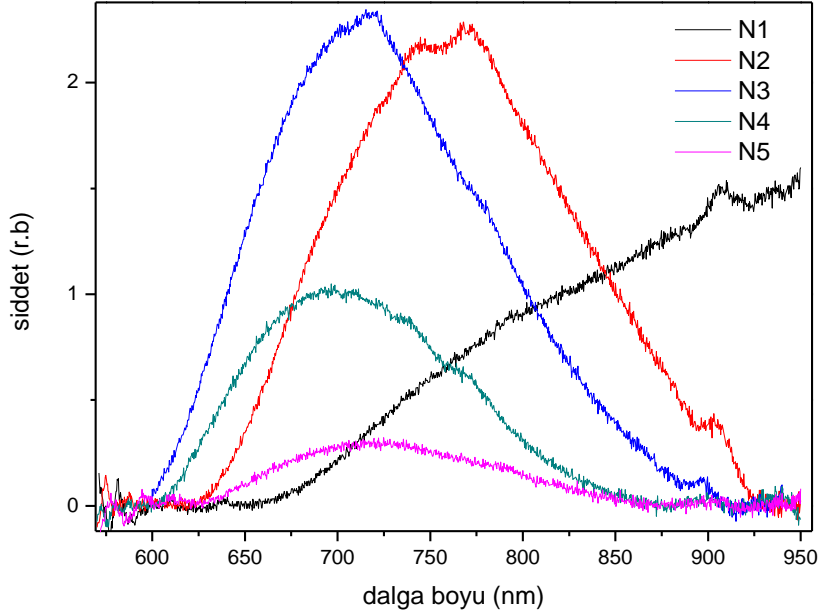
yapıdan seyrek silikon yapıya gidildikçe FL ışımalarının şiddeti düşmesinin sebebi silikon nanokristallerin yoğunluğunun azalmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.2. 500 °C de 1 saat tavlanan örneklerin FL grafikleri

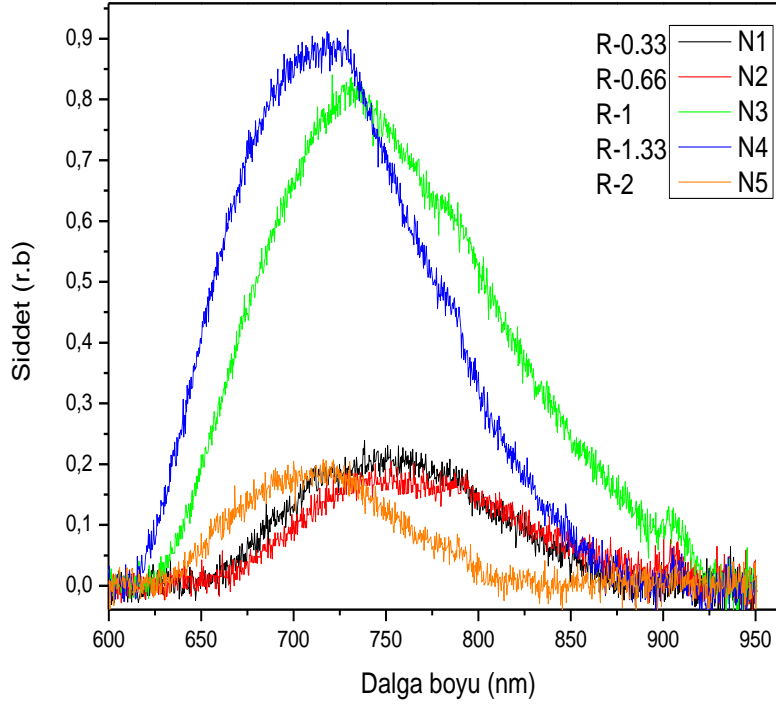
Şekil 3.2 Farklı parametrelerde büyütülen örneklerin 2 mbar azot altında yüksek sıcaklık fırınında 1 saat süre ile 500 °C tavlama sıcaklığıyla elde edilen FL grafikleri görülmektedir. Burada değişen gaz akış oranlarının (R) fırınlama sıcaklığı ile değişimi incelenmektedir. Fırınlanan örnekler, Oswald topaklanmasında anlatıldığı gibi küçük boyuttaki yapılar fırınlanmanın etkisiyle topaklanarak daha büyük nanokristalleri oluşturmuştur. Bunun sonucu olarak yaklaşık 760 nm de pik veren tavlama sıcaklığına ulaşmamış N1örneği (as-grown) fırınlama etkisiyle pik pozisyonu daha yüksek dalga boyuna kaymıştır. Fırınlanmayan örneklerde en şiddetli pik R=0.33 değerine

sahip yapıydı ancak bu sette ise en yüksek şiddete sahip pik $R=0.66$ olan yapıdır. Diğer setlerde de fırınlama sıcaklığı arttıkça bu eğilim devam etmektedir.



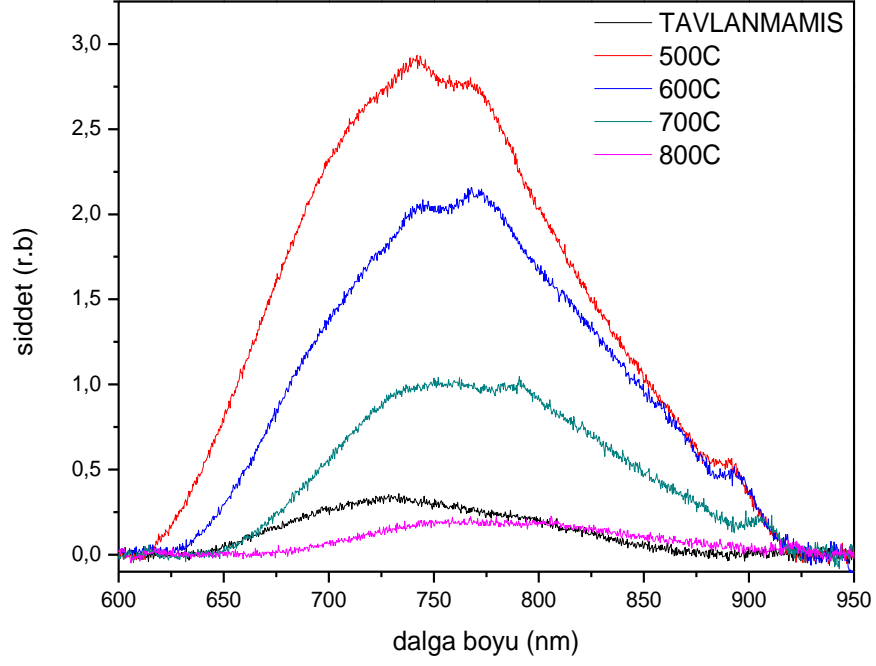
Şekil 3.3. 600°C de 1 saat tavlanan örneklerin FL grafikleri

Yukarıda FL grafiğinde 600°C de 1 saat fırınlanan örneklerin fotoluminesans ışınması görülmektedir. Bir önceki grafikte en şiddetli pik $R=0.66$ olan örnekte idi. Ancak 600°C de fırınlanan örnekte en şiddetli pik $R=1$ olan örnektir. Buna göre N1 örneğinde küçük yapıdaki nanokristaller bir araya gelmiş ve dolayısıyla nanokristal boyutunu artırmıştır, nanokristal yoğunluğu azalmıştır. Fırınlama sıcaklığıyla FL şiddetinin giderek düşmesi bu açıklamaya işaret eder. Amonyak gazının silan gazına oranı $R=1.33$ olan örnek, 500°C deki fırınlamaya göre daha şiddetli ışınma vermiştir. $R=2$ olan sitokiyometrik örneğin pik pozisyonunda ve ışınma şiddetinde bir değişiklik gözlenmemiştir.



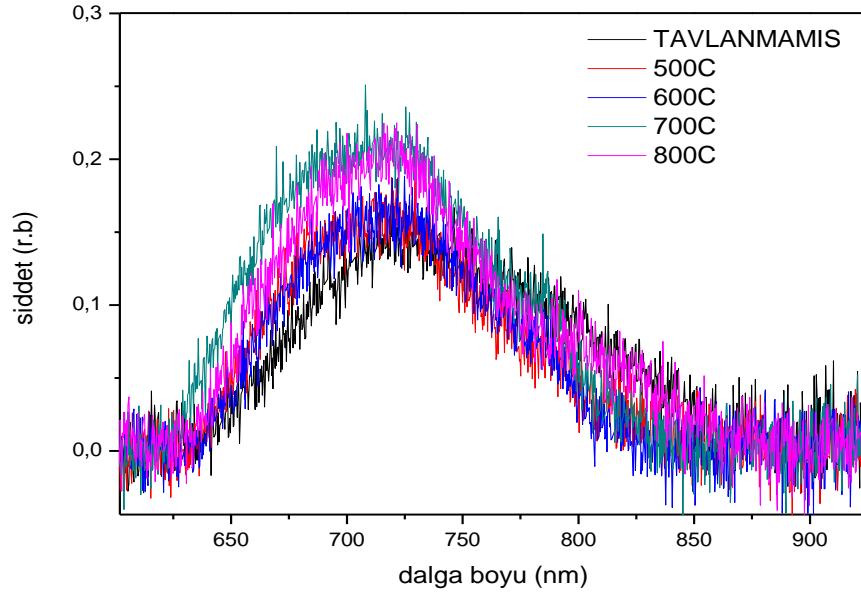
Şekil 3.4. 800⁰C de 1 saat tavlanan örneklerin FL grafikleri

Yukarıdaki şekilde 800 ⁰C de fırınlanan örneklerin FL grafikleri görülmektedir. Fırınlama sırasında uygulanan bu yüksek sıcaklık değeri 500 ⁰Cde ki örneklerle karşılaştırıldığında fotoluminesans ışınma şiddetinde N1 ve N2 nolu örneklerde önemli düşüş görülmekte ve pik pozisyonlarında yüksek dalga boylarına kayma gözlenmemektedir. Uygulanan bu sıcaklık değeri silikon nitrat matris içerisinde silikon nanokristallerinin oluşumu için uygun olmadığı düşünülmektedir. 600 ⁰C deki en şiddetli pik N3 nolu örneği, ancak daha yüksek sıcaklığa çıkıldıkça amonyak silan gaz akış oranı 1.33 olan örnek daha şiddetli fotoluminesans ışınması vermektedir.



Şekil 3.5. $R=0.66$ °C örneğinin farklı sıcaklıklarda tavllanmasıyla elde edilen FL grafiği

Grafikte amonyak gazının silan gazına oranı $R=0.66$ olan örneğin fırınlanmamış ve farklı sıcaklıklarda tavllanmış yapıların sıcaklığa bağlı fotoluminesans ışımaya grafiği görülmektedir. Fırınlanmayan örnek daha düşük şiddette ve daha düşük dalga boyunda pik vermektedir. Burada en şiddetli pik 500 °C de fırınlanan yapıda daha yüksek sıcaklıklarda şiddet azalmakta, dalga boyu ise IR ye doğru kaymaktadır. Bu oluşum ısı etkisiyle yapı içerisindeki silikon atomlarını bir araya getirerek silikon nanokristal boyutlarının değiştiğini göstermektedir.

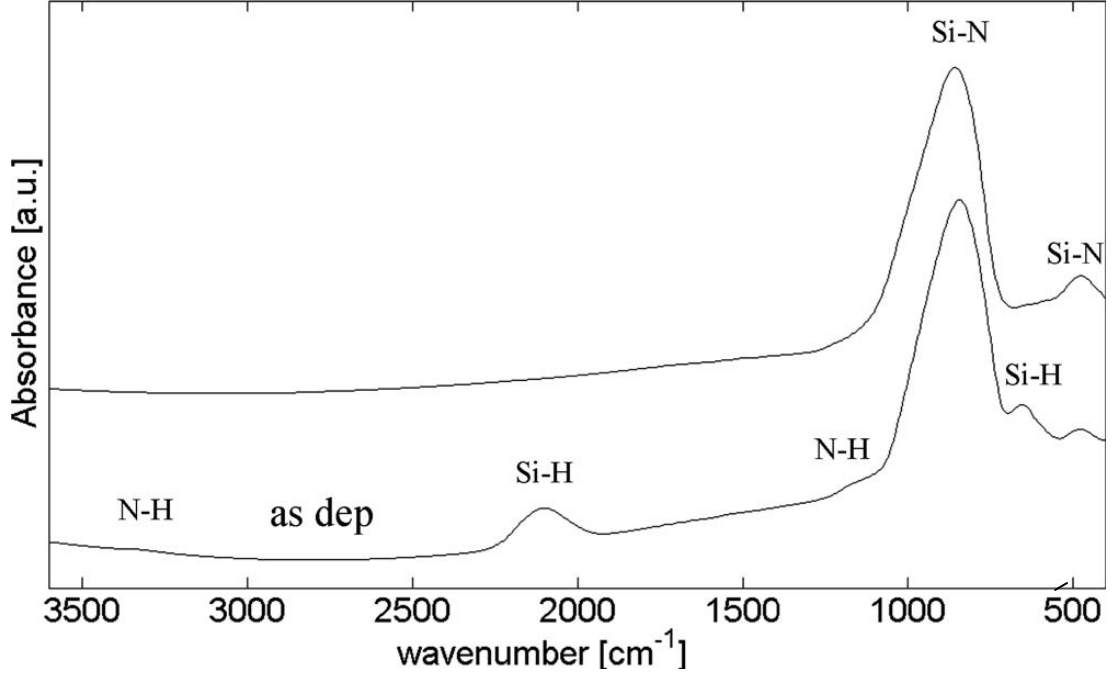


Şekil 3.6. R=2 örneğinin farklı sıcaklıklarda tavllanmasıyla elde edilen FL grafiği

Grafiğinde R=2 örneğinin tavlannmamış (as-grown), 500, 600, 700 ve 800 °C yüksek sıcaklık fırınında 2 milibar azot altında 1 saat süre ile fırınlanmış örneklerin fotoluminesans ışınması görülmektedir. Burada R değeri sabit tutulup sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. Ancak alınan ölçümlerde pik pozisyonunda ve fotoluminesans ışınma şiddetinde bir değişiklik görülmemiştir. Bu fotoluminesans ışınması yapısal kusurların veya yapıya katılanan geçiş elementlerinin yapmış oldukları elektronik geçişlerden kaynaklanmaktadır.

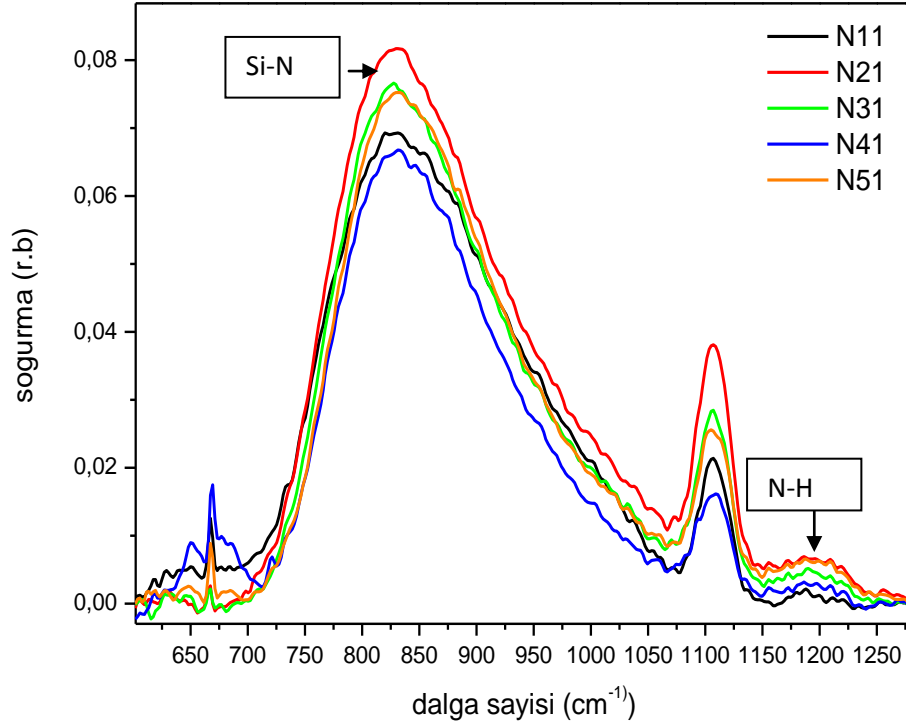
3.2 FTIR Sonuçları:

Büyütülen örnekler üzerine gönderilen kızıl ötesi ışınlar malzeme içerisindeki her bağın enerjisine göre belirli dalga boylarındaki ışığı absorbe etmesi yada geçirmesi ile malzemeyi karakterize eder. Farklı dalga sayılarında pik vererek yapı içerisindeki atomların birbirleriyle olan durumu ve titreşim modları karakterize edilir. Aşağıda ki grafikte yayınlanan makalede silikon nitrat yapı içerisinde, silikon azot ve hidrojen atomlarının bağ titreşim modları gösterilmiştir[19].



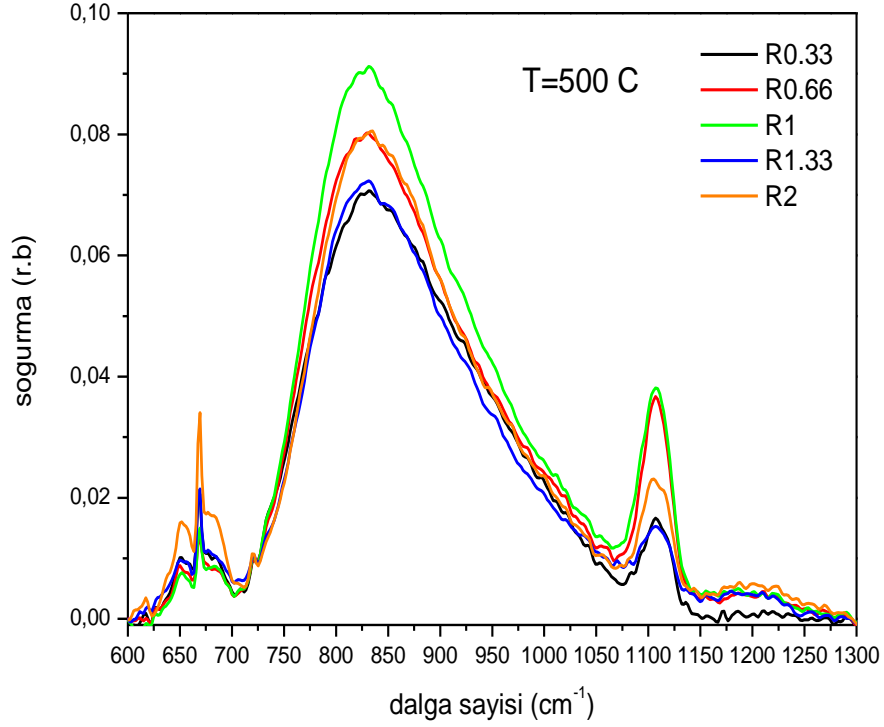
Şekil 3.7. Silikon nitrat yapı içerisindeki atomların bağ titreşim modları.

silikon-azot (Si-N) gerilme modu	—————	475 cm ⁻¹
silikon-azot (Si-N) asimetrik gerilme modu	—————	850 cm ⁻¹
silikon-hidrojen (Si-H) gerilme modu	—————	2160 cm ⁻¹
azot-hidrojen (N-H) gerilme modu	—————	3330 cm ⁻¹
silikon-hidrojen (Si-H) eğilme (burkulma) modu	———	650 cm ⁻¹
azot-hidrojen (N-H) sallanma modu	—————	1150 cm ⁻¹



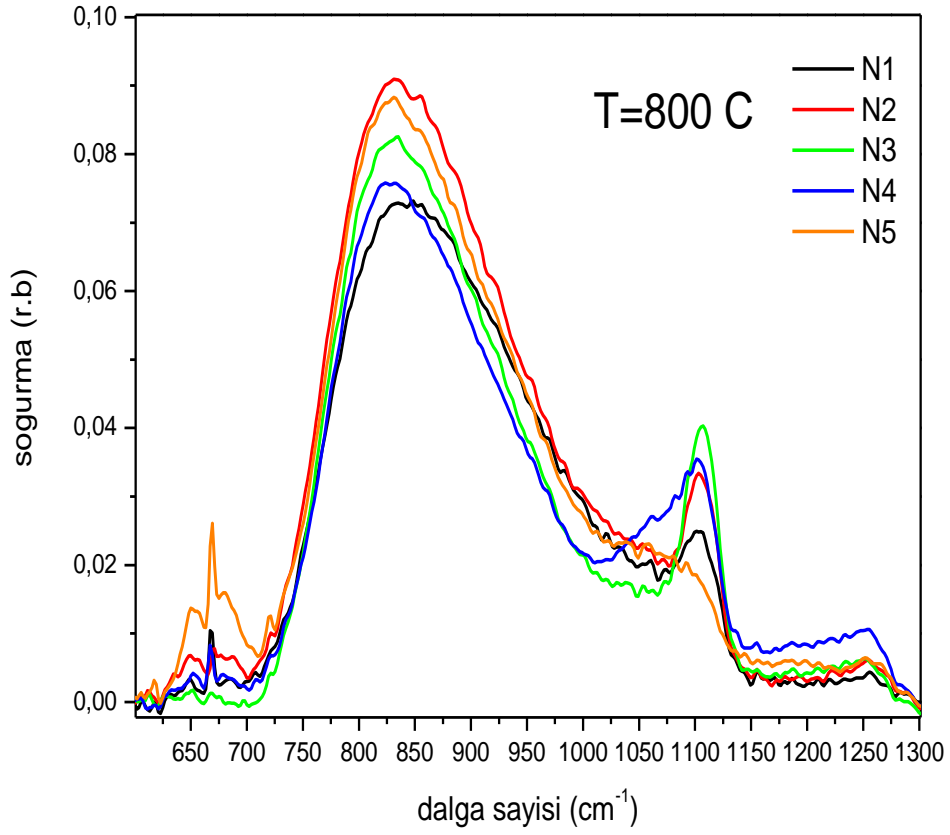
Şekil 3.8. Tavlanmamış örneklerin FTIR grafiği

Yukarıdaki grafikte farklı parametrelerde büyütülen, tavlanmayan örneklerden alınan FTIR ölçümleri görülmektedir. 1105 cm^{-1} de Silikon alttaştan alınan soğurma piki vardır. Silisyum-Azot gerilme titreşimleri, bulunduğu ortamdaki en yakın komşusunun mesafesine bağlı olarak, soğurma bandının maksimumu $750\text{-}970 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayıları aralığında gözükmemektedir[20]. Alınan FTIR ölçümlerinde silisyum-Azot asimetrik gerilme titreşimleri 850 cm^{-1} pik vermektedir. Azot-hidrojen sallanma modu 1200 cm^{-1} de silikon-hidrojen eğilme modu ise 650 cm^{-1} yer almaktadır. Zengin silikon yapıdan, sitokiyometrik yapıya gidildikçe silikon-azot asimetrik gerilme titreşimlerinin şiddetinde bir artış meydana geldiği gözükmemektedir. $600\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ aralığında aynı şekilde silikon alttaşa ait soğurma pikleri vardır. Bunun yanı sıra aynı aralıkta merkezi 650 cm^{-1} de bulunan silikon-hidrojen burkulma (eğilme) titreşimleri de bulunmaktadır. Ancak aldığımız ölçümlerde düzgün bir trend gözükmemektedir. Ayrıca azot-hidrojen sallanma titreşimleri yüksek sıcaklıklarda fırınlanan örneklerde şiddetinin düşmesi veya kaybolması öngörülmektedir[21]. Fırınlama sıcaklığıyla hidrojen atomları kopup yapıdan ayrılmaktadır[22].



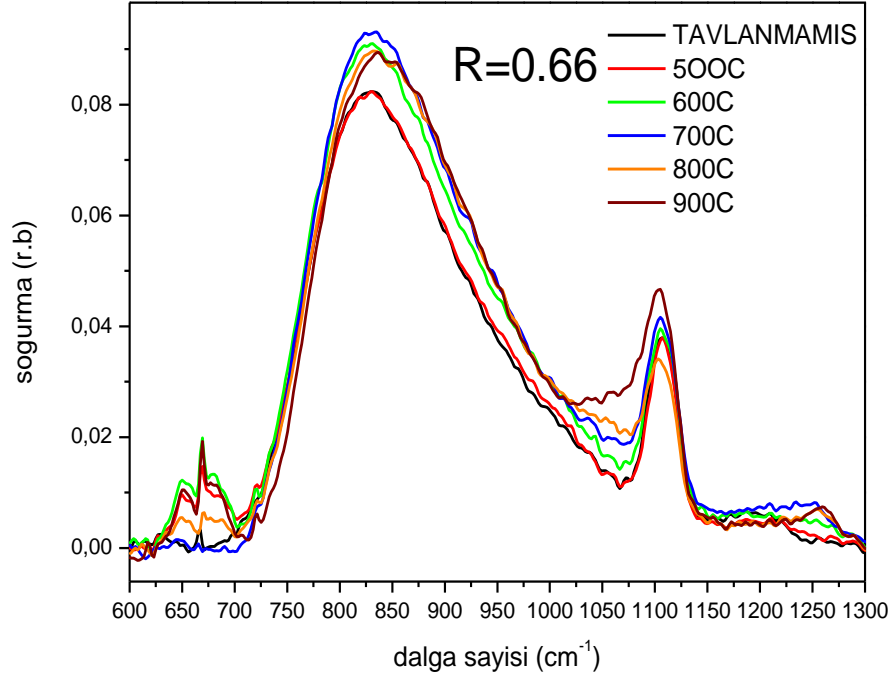
Şekil 3.9. Farklı gaz akış oranlarında büyütülen örneklerin 500 °C de FTIR grafiği

Yukarıdaki FTIR ölçümlerinde 1200 cm^{-1} deki azot-hidrojen titreşimlerinin yoğunluğu fırınlandıktan sonra azalmaktadır. Buda hidrojen atomlarının yapıdan koparak kaçması anlamına gelir. Hidrojen bağlarının kırılması optik soğurma özellikleri üstünde çok etkisi vardır. Silikon–azot bağlarının elektronegativitesinin dışında bağ açısının dağılımı da bu pikin şeklinde önemlidir. Örneğin bu titreşim frekansı FWHM etkilemektedir ve bu doğrudan doğruya silisyum nitrat yapının topolojisi ve onun ne kadar düzenli olup olmadığı ile ilgilidir. Düzensizlik ne kadar yüksek ise o kadar da bağ açısı dağılımı genişlemiş olur ve bu pikin daha büyük FWHM olması demektir. Ayrıca yapı içerisindeki amonyak miktarı arttıkça yani yüksek R değerine çıkıldıkça, 1200 cm^{-1} deki N-H sallanma piki ve 650 cm^{-1} deki Si-H burkulma titreşimlerinde artış meydana gelmektedir.



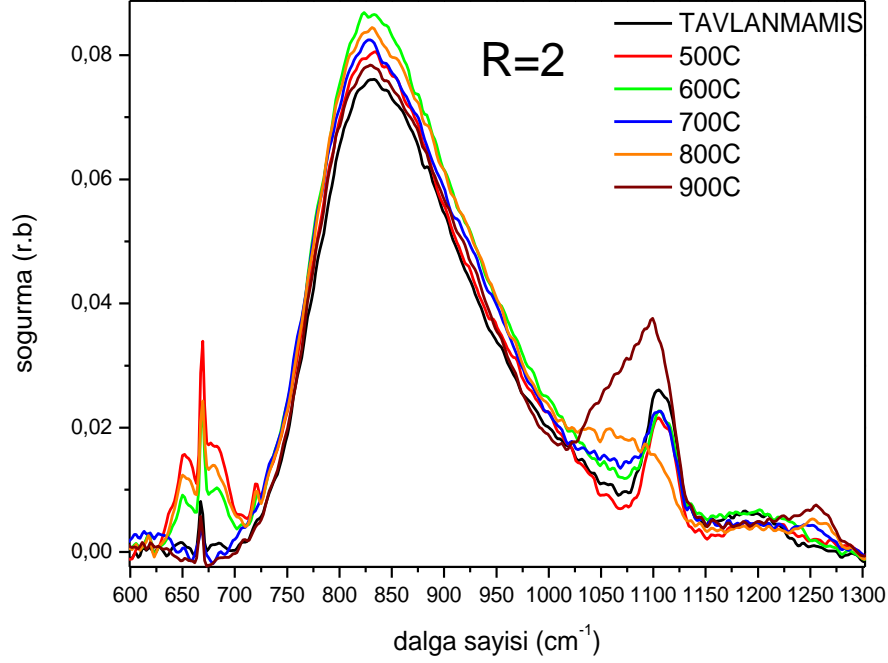
Şekil 3.10. Farklı gaz akış oranlarında büyütülen örneklerin 800 °C de FTIR grafiği

Yukarıda ki grafikte farklı gaz akış oranlarında 800 °C de fırınlanan örneklerin FTIR grafiği görülmektedir. Alınan ölçümleri 500 °C deki fırınlanan örneklerle karşılaştırdığımızda $R=2$ değerine sahip örnekte silikon-hidrojen burkulma titreşimlerinin yoğunluğu artışı ve N4 numaralı örnekte 1000-1100 cm^{-1} deki objenin belirginleştiği gözükmemektedir. Bu obje aslında 800 °C de fırınlanan sette daha belirgin olduğu için silikon-hidrojen bağının şiddetinin düşmesini de dikkate aldığımızda yüksek sıcaklıklarda N4 numaralı örnekte büyük bir olasılıkla oksitlenme göstermektedir diye yorumlanabilir. Yani silikon-hidrojen bağları kırılıp, bazı silikonlar oksijenle bağ kurup oksitleniyor bazıları ise silikon atomlarına yaklaşarak daha büyük silikon nanokristal topakları oluşmasına neden olabilir. Bu da daha önce bahsettiğimiz ve gördüğümüz yüksek sıcaklıklarda daha büyük nanokristalleri oluşumu ve dolayısıyla kuantum kısıtlama etkisini dikkate aldığımızda kırmızıya doğru kaymanın bir yorumu olabilir.



Şekil 3.11. R=0.66 örneğinin farklı sıcaklıklardaki FTIR grafiği

Yukarıdaki grafikte R=0.66 örneğinin farklı sıcaklıklarda tavllanmasıyla elde edilmiştir. Fırınlama işlemi silikon–azot asimetrik gerilme modunun şiddetinin yükselmesi ve maviye kaymasına neden oluyor. Yüksek sıcaklıklarda 1000-1100 cm^{-1} bir obje kendisini göstermeye başlıyor. Sıcaklığın artmasıyla bu objenin şiddetinde bir artma gözlenmektedir. Dikkat edersek bu objenin yüksek olduğu sıcaklıklarda asimetrik silikon-azot gerilme modunun şiddeti düşmektedir. Buda silikon-azot bağlarının kırılması ve yeni bağların ortaya çıkması demektir. Litaratürdeki bazı çalışmalar bu objeyi H-NH₃ bağ oluşumu olarak açıklamaktadır. Ama çok önemli bir noktayı göz önünde bulundurmalıyız. 1000-1100 cm^{-1} aralığındaki obje Si-O-Si simetrik gerilme moduna atfedilebilir. Genellikle 1050-1080 cm^{-1} aralığında gözükür. Bu yorum silikon nanokristallerinin oksitlenmesinden veya bazı çözülen Si-N bağlarının yüzeyde oksijen ile bağ kurmasından kaynaklanıyor olabilir.



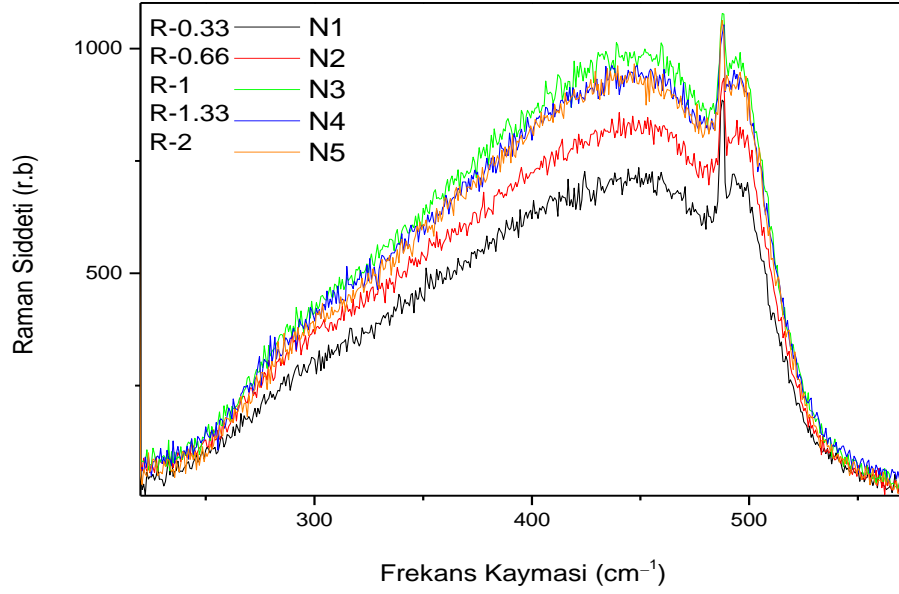
Ş

ekil 3.12.R=2 örneğinin farklı sıcaklıklardaki FTIR grafiği

Yukarıda ki grafikte sitokiyometrik yapının fırınlama sıcaklığı ile değişimi incelenmiştir. Alınan FTIR ölçümleri bir önce ki grafikte karşılaştırdığımızda pik pozisyonlarında değişim gözlenmemiştir. Diğer farklılık ise 1000 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} ki objenin daha güçlü bir şekilde belirginleşmesidir.

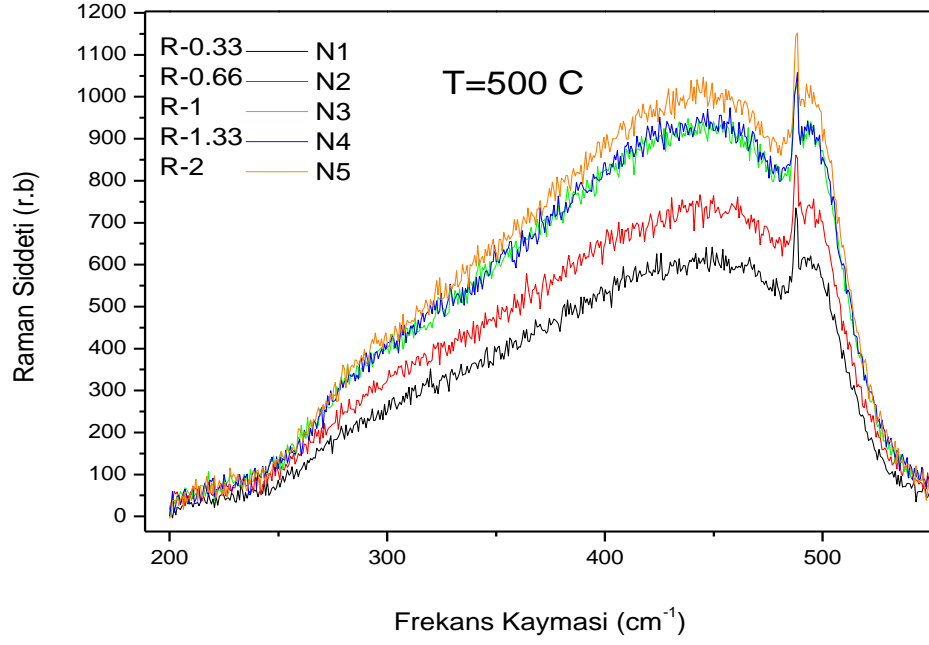
3.3. Raman Sonuçları;

Numune üzerine gönderilen ışın demeti, numune ile etkileşerek saçılan ışığın enerjisinde ve dalga boyunda değişim meydana gelir. Dolayısıyla numuneden yansıyan ışık incelendiğinde dalga boyunda ki değişim maddeden maddeye farklılık göstermiştir. Bu durumdan yararlanarak Raman spektroskopisi yapılmıştır. Silikon kuantum noktaları Raman spektroskopisinde incelendiğinde hacimsel silikon nanokristal 520 cm^{-1} de pik vermektedir. Alınan ölçümlerde silikon nanokristal pikleri 500 cm^{-1} doğru kaydığı görülmektedir. Bu durumun nedeni silikon-azot atomlarının katkılarında dolayı asimetrik bir şekilde pik pozisyonu değişmektedir.



Şekil 3.13.Farklı gaz akış oranlarında büyütülen fırınlanmayan örneklerin Raman grafiği

Büyütülen örnekler Silikon alttaş üzerinde değil kuartz üzerinde büyütülüp 2 milibar azot altında 1 saat süre ile fırınlanmıştır bu nedenle alttaşın silikon piki alınmamıştır. 500 °C fırınlanan örneklerde 500 cm^{-1} yakın değerlerde de silikon nanokristal pikleri görülmüştür. Gaz akış değerleri R=0.11 değerinden R=2 değerine gidildikçe Raman şiddetinde artış gözlemlenmiştir. Mercaldo ve arkadaşlarının yayınladığı makalede 465 cm^{-1} silisyum-azot bağları 480 cm^{-1} amorf silikon bağları görülmektedir. Hacimsel yapıda silikon nanokristal piki 520 cm^{-1} de pik vermektedir. Ancak yayınlanan makalede film kalınlığı 200 nanometre olan örnekler içerisindeki silikon nanokristallerin çapları 1.9 nm ve 1.4 nm arasında değişerek pik pozisyonları 508-512 cm^{-1} kaymaktadır [23]. Bizim ürettiğimiz örneklerin film kalınlıkları 100-120 nm arasında değişmektedir. Dolayısıyla yapı içerisindeki silikon nanokristallerin çapları oldukça düşük olduğundan, silikon nanokristal pikleri 490-500 cm^{-1} kaymaktadır.



Şekil 3.14. Farklı gaz akış oranlarında büyütülen 500 °C de fırınlanan örneklerin Raman grafiği

Yukarıdaki grafikte 500 °C de fırınlanan örneklerde zengin silikon yapıdan seyrek silikon yapıya gidildikçe belli bir trend ve raman şiddetinde artış meydana gelmektedir. Yapı daha düzenli hala gelmektedir.

SONUÇ

Bu tez çalışmasında farklı gaz akış oranlarında silan ve amonyak gazları kullanılarak plazma ile zenginleştirilmiş kimyasal buhar depolama tekniği (PECVD) ile RF gücü 10 watt, 1000 militorr iç basınç ve 250°C alttaş sıcaklığı sabit tutularak bor ile katkılandırılan p tipi silikon alttaş üzerinde silikon nitrat matris oluşturulmuş ve yapı içerisinde silikon nanokristallerinin oluşturulması amaçlanmıştır. Değişen amonyak silan gaz akış oranlarının ve sabit azot akışı altında 500, 600, 700, 800 ve 900°C deki sıcaklıklardaki fırınlamanın yapı içerisinde meydana gelen sıfır boyuttaki silikon nanokristallerin üzerindeki etkileri incelenmiştir. Silikon nitrat yapı içerisindeki kuantum noktalarının boyutları farklı sıcaklıklarda tavlama etkisi ile değiştiği fotoluminesans spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Dolayısıyla nanokristal boyutlarıyla oynanarak, yarı iletken silikon atomlarının enerji-band diyagramının değiştiği yapmış olduğu FL ışımalarının farklı dalga boylarındaki pozisyonlarda yer almasından anlaşılmaktadır. Yapı içerisindeki, Si-N asimetric gerilme titreşimleri ve Si-H burkulma titreşimleri ve N-H sallanma titreşimleri FTIR spektrometresi ile matris içerisinde hangi atomların bağ yaptığı gösterilmiştir. Nanokristal oluşumunu tespit için yaygın kullanılan Raman spektroskopisi ile silikon nanokristallerin varlığı tespit edilmiştir. Raman spektroskopisinde hacimsel yapıda silikon nanokristalleri 520 cm^{-1} de pik vermektedir. Ancak silikon nitrat matris içerisindeki silikon nanokristalleri 500 cm^{-1} soldan yaklaşan değerlerle pik vermektedir. Bu durumun nedeni yapı içerisindeki silikon nanokristallerin çaplarının küçük olması ve silikon-azot atomlarının katkılarından dolayı asimetric bir şekilde pik pozisyonu değiştiği anlaşılmıştır. Silikon nitrat içerisinde elde edilen silikon nanokristallerin 3.nesil güneş pillerinde kullanılmasıyla verimin artacağı ve bu konudaki çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Taniguchi, N., "On the Basic Concept of 'Nanotechnology'," Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II(Tokyo: Japan Society of Precision Engineering) 1974.
- [2] Oberdörster, G., Oberdörster, E and Oberdörster J "Nanotoxicology: an emerging discipline from studies of ultrafine particles". Environmental Health Perspectives 113(7):823-839, 2005.
- [3] Faradays diary, Vol. VII, The Royal Institution of Great Brittain, T. Martin, Bell and Sons63, 1936.
- [4] Lehmann, V and Gösele, U.,Appl. Phys. 58, 856 1991.
- [5] Alivisatos, A.P., J. Phys. Chem. 100, 13226, 1996.
- [6] Kayanuma, Y., Quantum size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape. Phys. Rev. B 38, 9797, 1988.
- [7] S.V. Gaponenko, Optical properties of semiconductor nanocrystal,Cambridge University pres, United Kingdom (1998)
- [8] Ma TP. Making silicon nitride film a viable gate dielectric. IEEE Trans Electron Devices 45, 680– 690 1998.
- [9] Park, N.M., Kim, T.S., and Park, S.J., Appl. Phys. Lett. 78, 2575, 2001.
- [10] S.M. Sze, John Wiley and Sons Inc, Sze Physics of Semiconductor Devices New York, (1981).
- [11] The structural and optical properties of SiO₂/Si rich SiN_x multilayers containing Si-ncs , Nanotechnology20, 275608 (5pp), 2009.
- [12] G. Scardera _, T. Puzzer, I. Perez-Wurfl, G. Conibeer., Journal of Crystal Growth, The effects of annealing temperature on the photoluminescence from silicon nitride multilayer structures, 3680-3684, 310, 2008.
- [13] McGraw-HillThe effects of annealing temperature on the photoluminescence from siliconnitride multilayer structurel D. Long, Raman Spectroscopy, ,New York(1971).
- [14] Skoog, Douglas A., F. James Holler, and Timothy A. Nieman. Principles of Instrumental Analysis. Philadelphia: Harcourt, 1998.

- [15] Kittel, C., Introduction to Solid State Physics, Wiley, New York 45, (1996).
- [16] Perkowitz, S., Optical Characterization of Semiconductors, Academic Press, London, (1993).
- [17] Lucia V. Mercaldo*, Paola Delli Veneri, Emilia Esposito, Ettore Massera, Iurie Usatii, Carlo Privato, Structural and optical properties of silicon quantum dots in silicon nitride grown in situ by PECVD using different gas precursors, Materials Science and Engineering B159–160, 74–76, (2009)
- [18] Bechir Rezgui, Abel Sibai, Tetyana Nychporuk, Mustapha Lemiti, Georges Bremond, Photoluminescence and optical absorption properties of silicon quantum dots embedded in Si-rich silicon nitride matrices, Journal of Luminescence, (2009)
- [19] G. Scardera, T. Puzzer, G. Conibeer, and M. A. Green, Fourier transform infrared spectroscopy of annealed silicon-rich silicon nitride thin films, Journal of Applied Physics 104, 104310 (2008)
- [20] M. Molinari, H. Rinnert, M. Vergnat, Correlation between structure and photoluminescence in amorphous hydrogenated silicon nitride alloys Physica E 16, 445 – 449 (2003)
- [21] G. Scardera, T. Puzzer, G. Conibeer, Fourier transform infrared spectroscopy of annealed silicon-rich silicon nitride thin films, Journal of Applied Physics 104, 104310, (2008)
- [22] Kang-Cheng Lin and Si-Chen Lee, The structural and optical properties of a-SiN_xH prepared by plasma enhanced chemical-vapor deposition, (1992)
- [23] Lucia V. Mercaldo,¹ Emilia M. Esposito,¹ Paola Delli Veneri,¹ Giuseppe Fameli,¹ Salvo Mirabella,² and Giuseppe Nicotra³, APPLIED PHYSICS LETTERS **97**, 153112, (2010)